



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO DE JOINVILLE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS MECÂNICA

Michele Roberta Fischer

**Estudo das propriedades do poli(ácido láctico) com resveratrol**

Joinville

2023

Michele Roberta Fischer

**Estudo das propriedades do poli(ácido lático) com resveratrol**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Área(s) de Materiais

Orientador: Prof. Wagner Maurício Pachekoski, Dr.

Joinville

2023

Michele Roberta Fischer

## **Estudo das propriedades do poli(ácido lático) com resveratrol**

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 29 de agosto de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Palova Santos Balzer, Dr.(a)

Universidade da Região de Joinville

Prof. Gilmar Sidnei Erzinger, Dr.

Universidade da Região de Joinville

Prof. Gabriel Benedet Dutra, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Insira neste espaço a  
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a  
assinatura digital

Prof. Wagner Maurício Pachekosk, Dr.

Orientador

Joinville, 2023.

Fischer, Michele Roberta

Estudo das propriedades do poli(ácido láctico) com resveratrol / Michele Roberta Fischer ; orientador, Wagner Maurício Pachekoski, 2023.

54 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas, Joinville, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2. PLA. 3. Resveratrol. 4. Biopolímeros. 5. Sustentabilidade. I. Pachekoski, Wagner Maurício. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas. III. Título.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço sempre a Deus, pois sem a sua benção, nenhuma conquista seria possível.

Muito obrigada a minha mãe Marli, pelo apoio que sempre me deu.

Agradeço ao meu marido Eduardo, pelos incentivos e impulsos necessário para enfrentar os obstáculos e não desistir.

À minha amiga Karina Vieira por me informar do programa de pós-graduação de engenharia na UFSC- Joinville.

Agradeço ao gerente setorial Daniel Sampaio da Silva e ao coordenador técnico de operação Fabrício Oliveira Moreira, da Transpetro de São Francisco do Sul, por sempre me apoiarem para a conclusão do mestrado.

Ao professor Wagner Maurício Pachekoski, pela dedicação dada à orientação dessa dissertação.

Ao professor Gilmar Sidnei Erzinger pelo apoio na preparação das amostras.

As alunas Gabriela Ramalho Correa e Ana Laura Salamene Carlos pela cooperação durante a pesquisa.

Sou grata pela infraestrutura do Centro Multiusuário do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina (CMU/CCT/UDESC) ao realizarem análises necessárias para esta dissertação.

Agradecimentos à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (FAPESC) pelo auxílio financeiro de apoio a realização desta dissertação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 00.

## RESUMO

A busca pelo uso de matérias-primas de fontes renováveis e o uso de produtos biodegradáveis é uma realidade nos dias atuais, pois são alternativas para a redução dos impactos ambientais. Entre os materiais com estas características está o poli (ácido lático), também conhecido como PLA, um polímero biodegradável, feito a partir do ácido lático e que pode ser sintetizado a partir da fermentação de fontes renováveis. Com propriedades semelhantes aos polímeros derivados do petróleo, o PLA tem aplicações na indústria médica, têxtil, de embalagens, sendo ainda muito promissor em impressões 3D. Porém, uma das limitações do PLA reside em sua fácil degradação térmica, e consequente efeito na processabilidade do polímero, sendo esta limitação o objeto de estudo em várias pesquisas. Uma das hipóteses para a melhoria da degradação térmica do PLA é a utilização de um aditivo a base de resveratrol, um polifenol natural encontrado nas cascas de uvas tintas. Neste trabalho é avaliado a associação do resveratrol ao PLA nas concentrações de 1, 3, 5 e 10% (m/m) e seu efeito na processabilidade, propriedades térmicas e mecânicas. As amostras foram preparadas em misturador interno do reômetro de torque. Mediante ao ensaio de espectroscopia por transformada de Fourier foi constatado que houve interação entre os dois materiais. A caracterização analítica das amostras por reometria de torque e índice de fluidez permite comparar a processabilidade do material e foi observado que quanto maior o teor de resveratrol, maior serão os valores do índice de fluidez, com uma aumento de até 4,36 vezes quando comparado com a amostra pura. Com a finalidade de conhecer as propriedades térmicas das amostras associadas, ensaios TGA e DSC comprovaram que com o aumento da concentração de resveratrol, menor será a estabilidade térmica do biopolímero, com aumento de 1°C na temperatura de transição vítrea e queda de até 6°C na temperatura de fusão. Referente aos ensaios mecânicos, por meio do ensaio dureza shore D, foi notado um leve aumento de 3,48%.

**Palavras-chave:** Estabilidade térmica. Biopolímeros. PLA. Resveratrol. Sustentabilidade.

## ABSTRACT

The search for the use of raw materials from renewable sources and the use of biodegradable products is a reality today, as they are alternatives for reducing environmental impact. Among the materials with such characteristics is poly (lactic acid) (PLA), also known as PLA, a polymer biodegradable. It is made from using lactic and which can be synthesized from the fermentation of sustainable resources. With properties similar to petroleum-based polymers, PLA has applications in the medical, textile and packaging industries, being also very promising in 3D printing. However, one of PLA's limitations is thermal degradation and consequent effect on the processability of the polymer, this limitation being the object of study in several research. One of the hypotheses for reducing thermal degradation of PLA is the use of an additive based on resveratrol, which is a natural polyphenol found in grape skin. In this work, the association of resveratrol to PLA at concentrations of 1, 3, 5 and 10% (m/m) and its effect on processability, thermal and mechanical properties is evaluated. The samples were prepared by the internal mixer of the torque rheometer. Through the Fourier transform spectroscopy test, it was verified that there was interaction between the two materials. The analytical characterization of the samples by torque rheometry and flow index allows comparing the processability of the material and it was observed that the higher the resveratrol content, the higher the flow index values, with an increase of up to 4.36 times when compared to the pure sample. In order to understand the thermal properties of the associated samples, TGA and DSC tests proved that with an increase in the concentration of resveratrol, the thermal stability of the biopolymer will be lower, with an increase of 1°C in the glass transition temperature and a drop of up to 6°C at melting temperature. Regarding mechanical tests, through the shore D hardness test, a slight increase of 3.48% was noted.

**Keywords:** Thermal stability. Biopolymers. Sustainability. Resveratrol. PLA.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Métodos da síntese de polimerização do PLA .....	14
Figura 2 – Aplicações do PLA .....	16
Figura 3 – Capacidade de produção global de bioplásticos em 2022 .....	17
Figura 4 – Isômeros do resveratrol na forma cis (acima) e trans (abaixo) .....	19
Figura 5 – Amostras preparadas para a pesquisa.....	24
Figura 6 – Plastômetro utilizado no ensaio .....	26
Figura 7 – Características de um gráfico de TGA de uma reação de decomposição de uma única etapa.....	27
Figura 8 – Penetrador do durômetro com escala <i>Shore D</i> .....	29
Figura 9 – Gráfico da análise de reometria de torque.....	32
Figura 10 – Gráfico da análise de reometria de torque a partir de 02:52 min .....	33
Figura 11 – Gráfico da TG da amostra A0 .....	35
Figura 12 – Gráfico da TG da amostra A1 .....	36
Figura 13 – Gráfico da TG da amostra A10 .....	37
Figura 14 – Gráfico da TG da amostra A3 .....	38
Figura 15 – Gráfico da TG da amostra A5 .....	39
Figura 16 – Gráfico da TG do resveratrol .....	39
Figura 17 – Gráfico DSC dos biopolímeros .....	41
Figura 18 – Gráfico da análise mecânica dureza <i>Shore D</i> .....	43
Figura 19 – Gráfico da análise de FTIR dos biopolímeros .....	45
Figura 20 – Análise de FTIR do resveratrol .....	46

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 – Empresas fabricantes do PLA .....	17
--	----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades térmicas e mecânicas do PLA, PS e PET.....	15
Tabela 2 – Propriedades do PLA.....	22
Tabela 3 – Propriedades do resveratrol .....	23
Tabela 4 – Amostras preparadas para a pesquisa .....	23
Tabela 5 – Valores da análise de reometria de torque .....	31
Tabela 6 – Valores do MFI dos biopolímeros .....	34
Tabela 7 – Eventos térmicos da amostra obtidos das curvas TG/DTG .....	36
Tabela 8 – Valores encontrados no gráfico TG/DSC .....	41
Tabela 9 – Valores dos valores médios, mínimos, máximos e desvio padrão da análise de dureza <i>Shore D</i> nos biopolímeros .....	43
Tabela 10 – Bandas da análise FTIR .....	44

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>14</b>
<b>1.1.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>24</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Preparação das amostras</b> .....	<b>25</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Caracterização das amostras</b> .....	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>33</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>49</b>
<b>5.1</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>49</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>50</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os plásticos, denominados tecnicamente de polímeros ou materiais poliméricos, são considerados tanto heróis como vilões da nossa sociedade.

São heróis da nossa sociedade, porque não conseguimos mais viver sem os polímeros. Ao olharmos em nossa volta, percebemos que estes materiais fazem parte do nosso dia a dia. Com enorme importância funcional, os polímeros, vão desde aplicações da área médica até aeroespacial. Além disso, destaca-se sua relevância econômica. No Brasil, o faturamento do setor plástico foi de 117,5 bilhões, sendo o responsável por empregar 343.900 pessoas em 2022 (ABIPLAST, 2023). Estes são argumentos significativos, comprovando a importância do plástico para a sociedade.

Os plásticos são vistos como os vilões da história, porque segundo dados, no ano de 2019, foram consumidos 7,1 milhões de toneladas somente no Brasil, sendo que 40,1% dos materiais plásticos consumidos possuem ciclo de vida baixo (ABIPLAST, 2023). Isso significa que estes materiais são rapidamente descartados, produzindo acúmulo de lixo plástico na superfície terrestre e ainda com o agravante em demorar geralmente centenas de anos para degradar. O Fórum Econômico Mundial de Davos, realizado em 2016, alertou que hoje a proporção em toneladas de peixe para plástico nos oceanos é de 5 para 1, e se não houver uma reformulação total das embalagens e dos plásticos em geral, em 2050 a proporção será de 1 para 1 (AGÊNCIA BRASIL, 2020).

Desta maneira, a fim de mitigar os problemas que o plástico causa na sociedade, pesquisadores buscam soluções para diminuir o impacto ambiental gerado por estes. Uma das alternativas para diminuir os malefícios no meio ambiente é aumentar o consumo de biopolímeros e biodegradáveis.

Por definição, segundo a norma ABNT NBR 15448-1 (2008), biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas renováveis. Biodegradação é a degradação causada por atividade biológica de ocorrência natural por ação enzimática (ABNT, 2008). De acordo com a definição de biopolímeros e biodegradáveis, o poli (ácido láctico) (PLA) é um dos polímeros que atendem esta definição, tornando-se uma das alternativas para mitigar o impacto ambiental causado pelos plásticos.

Muitas propriedades do PLA são comparáveis ou até melhores do que alguns polímeros petroquímicos. As principais vantagens que diferenciam o PLA dos polímeros tradicionais são que este é *eco-friendly*, pois é um produto de base biológica, produzido a partir de fontes renováveis, consequentemente, consumindo CO<sub>2</sub>, sendo considerado biodegradável,

reciclável e compostável. O PLA também gera economia de energia, usando entre 25-55% menos energia do que os polímeros a base de petróleo (CASALINI *et al.*, 2019) (NOFAR *et al.*, 2019). Outras propriedades encontradas no PLA são: biocompatibilidade, não tóxico, tem alta energia de superfície permitindo fácil impressão, baixa permeabilidade contra a transferência de diversos gases e propriedades mecânicas desejáveis (CASALINI *et al.*, 2019) (HAMAD *et al.*, 2018) (NOFAR *et al.*, 2019)

Porém, o PLA apresenta algumas limitações, como: baixa tenacidade e ductilidade, alto custo, baixa temperatura de transição vítrea, quimicamente inerte, o que torna as tarefas de funcionalização de superfície e modificação de massa desafiadoras. (HAMAD *et al.*, 2018) (SAEIDLOU *et al.*, 2012) (RASAL; JANORKAR; HIRT, 2010). Além disso, o PLA tem outra limitação, a baixa estabilidade térmica, a finalidade que esta pesquisa busca aprimorar. Sua baixa estabilidade térmica ocorre devido à degradação térmica em temperatura abaixo do ponto de fusão do polímero e a taxa de degradação, aumentada rapidamente acima do ponto de fusão (JAMSHIDIAN *et al.*, 2010).

Pesquisas indicam que o resveratrol, um polifenol de fonte natural, além de possuir propriedades antioxidantes, vêm apresentando ótimo desempenho como estabilizante térmico, podendo ser uma solução para minimizar esta limitação do PLA. (AGUSTIN-SALAZAR *et al.*, 2014) (BUSOLO; LAGARON, 2015). As maiores concentrações de resveratrol estão nas raízes de *Polygonum cuspidatum*, uma planta usada na medicina tradicional chinesa e japonesa e nas cascas de uvas secas. (BAUR; SINCLAIR, 2006). Em 2019, o Brasil teve um processamento de 698.045 toneladas de uvas, sendo o bagaço da uva (casca e semente) o principal resíduo desse processamento, considerando uma das alternativas para extrair o resveratrol (MELLO; MACHADO, 2020) (BOTTI, 2016).

Ao analisar o PLA adicionado com resíduos vinícolas, nota-se efeitos positivos referentes aos aspectos reológicos, processamento, maior estabilidade térmica com taxas de degradação menores, além do seu elevado desempenho mecânico (BONELLI, 2020). Os resultados de Klemann (2018), demonstram que os subprodutos provenientes da indústria vinícola possuem potencial para estabilização do PLA e aumento da temperatura de início de degradação térmica.

Dentro deste contexto, este estudo teve como objetivo avaliar a adição do resveratrol ao PLA nas concentrações de 1, 3, 5 e 10% (m/m) e seu efeito na processabilidade, propriedades térmicas e mecânicas. Será verificado se resveratrol modifica a processabilidade, se ocorre perda de massa molar e alterações nas propriedades do poli (ácido lático) associado, quando comparado com o PLA sem aditivo.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da adição de resveratrol na processabilidade e propriedades do poli (ácido lático).

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a incorporação do resveratrol ao PLA em diferentes concentrações;
- Analisar o efeito do resveratrol na processabilidade do PLA, por meio das análises de reometria de torque e índice de fluidez;
- Avaliar a influência do resveratrol nas propriedades térmicas do PLA por meio das técnicas termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Determinar a variação de propriedade mecânica com o aumento da concentração de resveratrol pela análise de dureza Shore D;
- Avaliar as propriedades estruturais do PLA com diferentes percentuais de resveratrol por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O conteúdo apresentado neste capítulo é sobre os dois materiais avaliados neste trabalho, o PLA e o resveratrol. A pesquisa bibliográfica foi realizada nas seguintes bases de dados: Google Acadêmico, *PubChem*, *PubMed*, *Science Direct*, *SciFinder*, *Scopus* e *Mendeley*.

### 2.1 POLI (ÁCIDO LÁTICO) ou PLA

#### 2.1.1 Síntese do PLA

O poli (ácido lático) ou PLA é um termoplástico, alifático, de base biológica, biodegradável e proveniente de fontes renováveis (KOLTZENBURG; MASKOS; NUYKEN, 2017) (CONTE *et al.*, 2017). Por ser ecologicamente correto, o PLA, também conhecido como polilactídeo tem sido usado como material comercial em vários estudos e a boa biocompatibilidade e biodegradabilidade levaram-no a ser aprovado pela Food and Drug Administration (FDA) dos EUA como um material biomédico (LI *et al.*, 2020).

O ácido lático (ácido 2-hidroxi propiônico) é a base biológica para a produção do PLA. Por ter a natureza quiral, resulta em formas distintas do PLA, a saber, poli (L-lactídeo) (PLLA) e o poli (D-lactídeo) (PDLA) (GUPTA; KUMAR, 2007). O PLLA e PDLA são semicristalinos, sendo que o PLLA tem melhor desempenho mecânico (PEREGO; CELLA, 2010).

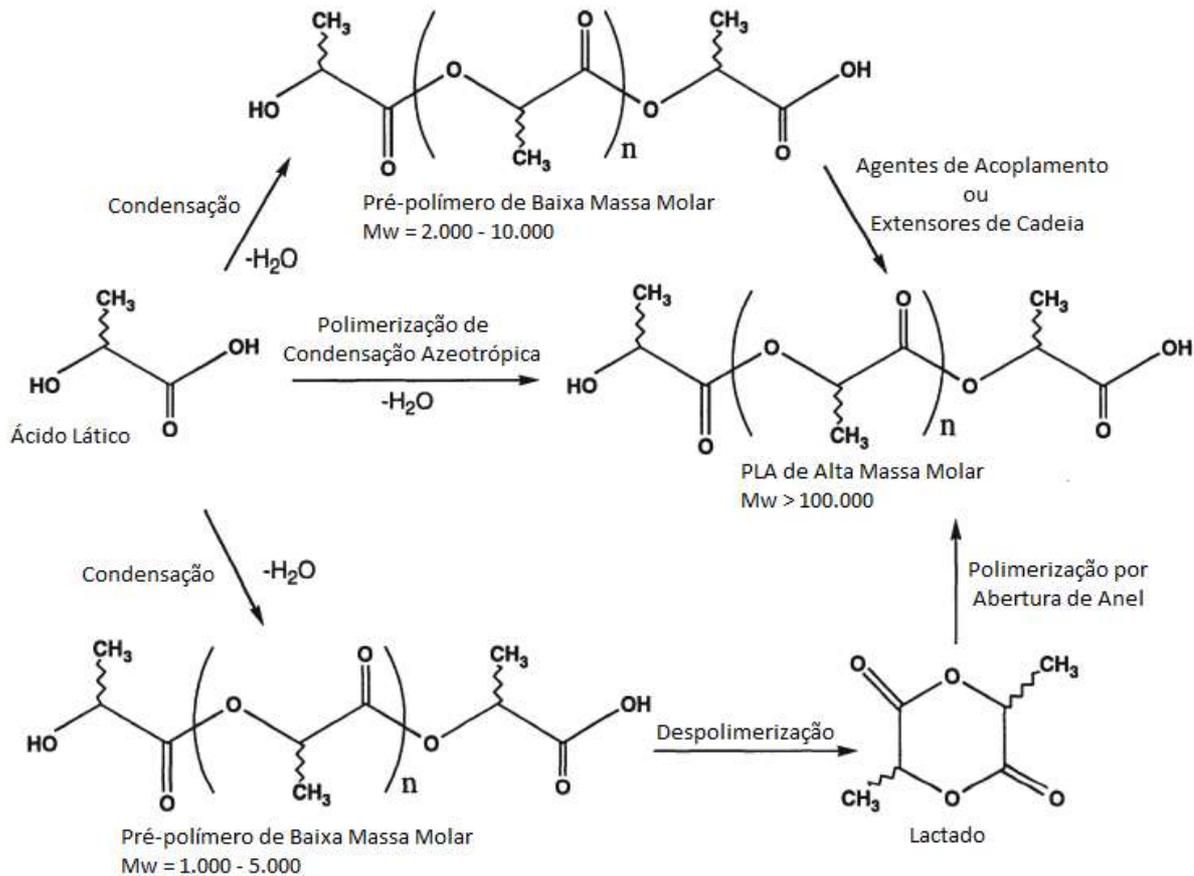
A produção do ácido lático ocorre por fermentação ou síntese química, sendo o processo de fermentação o mais utilizado porque as rotas sintéticas têm muitas limitações, incluindo a dependência de subproduto de outro processo, incapacidade de fazer apenas o estereoisômero de ácido L-lático, e altos custos de fabricação (JAMSHIDIAN *et al.*, 2010). A matéria prima do ácido lático são carboidratos renováveis e por este motivo o PLA é considerado um polímero de fonte renovável, sintetizado por tecnologias sustentáveis (DATTA; HENRY, 2006).

No processo de fermentação, para a produção do ácido lático, onde algumas das fontes utilizadas são: melão, xarope de milho, dextrose e açúcar de cana ou de beterraba. São utilizados os micro-organismos dos gêneros *Lactobacilli amylo-philus*, *L. bavaricus*, *L. casei*, *L. maltaromicus* e *L. salivarius* para a formação do ácido lático com isomerização L, já os isômeros D ou mistura dos dois isômeros são sintetizados quando utilizados os micro-organismos *L. delbrueckii*, *L. jensenii* ou *L. acidophilus* e as condições ideais de fermentação

são: temperatura entre 38-42°C, pH na faixa de 5,4 até 6,4 e meio anaeróbico (JAMSHIDIAN *et al.*, 2010), (DATTA; HENRY, 2006), (DORAN, 2013), (HARTMANN, 1998).

O ácido láctico é o reagente para a polimerização do PLA, as sínteses químicas dos processos de polimerização do PLA estão descritas na Figura 1.

Figura 1 - Métodos da síntese de polimerização do PLA



FONTE: Adaptado de Hartmann (1998).

O PLA pode ser polimerizado diretamente do ácido láctico, ocorrendo a polimerização por condensação, e deve-se ter o cuidado para retirar a água durante a síntese, pois a água tende a alterar a massa molecular do PLA (BENVENUTO, 2017). Agentes de acoplamento e agentes de extensão de cadeia, geralmente são utilizados na polimerização por condensação, para obter PLA de alta massa molecular. Já a polimerização de condensação azeotrópica pode sintetizar o PLA de alta massa molecular sem o uso de extensores de cadeia adicionais ou adjuvante (PANG *et al.*, 2010).

De acordo com Lasprilla *et al.* (2012), a polimerização por abertura de anel é uma das técnicas de produção do PLA mais utilizadas. É uma técnica realizada em três etapas:

policondensação, despolimerização e abertura do anel (SINGHVI; ZINJARDE; GOKHALE, 2019). Com a otimização do tempo de residência, temperatura, concentração e tipo do catalisador é possível controlar a isomeria L ou D do PLA sintetizado (LUNT, 1998).

### 2.1.2 Propriedades do PLA

Para Pretula, Slomkowski e Penczek (2016), as propriedades mecânicas do PLA são semelhantes ao poliestireno (PS) e ao poli (tereftalato de etileno) (PET), e estas propriedades podem ser comparadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades térmicas e mecânicas do PLA, PS e PET

Material	Tg (°C)	Tm (°C)	Módulo de elasticidade (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Impacto Izod (J/m)
PLA	40-70	130-180	3000-4000	50-70	2-10	26
PS	70-115	-	2300-3300	34-50	1,2-2,5	21
PET	73-80	245-265	200-4100	48-72	30-300	59

Fonte: Perego e Cella (2010), Jamshidian (2010) Sin, Rahmat & Rahman (2012).

Com relação as propriedades mecânicas, pode-se observar na Tabela 1, que o PLA tem boa resistência mecânica referente ao módulo de elasticidade e resistência à tração. Um fator limitante do PLA é referente a baixa tenacidade, pois limita seu uso em aplicações que precisam de deformação plástica em níveis de tensão mais elevados (SIN; RAHMAT; RAHMAN, 2012).

Referente à solubilidade, o PLA é solúvel no clorofórmio, dioxano, acetonitrila, cloreto de metileno, 1,1,2-tricloroetano e ácido dicloroacético (LASPRILLA *et al.*, 2016). Não é solúvel em água, alguns álcoois e alcanos (SIN; TUEEN, 155, 2019).

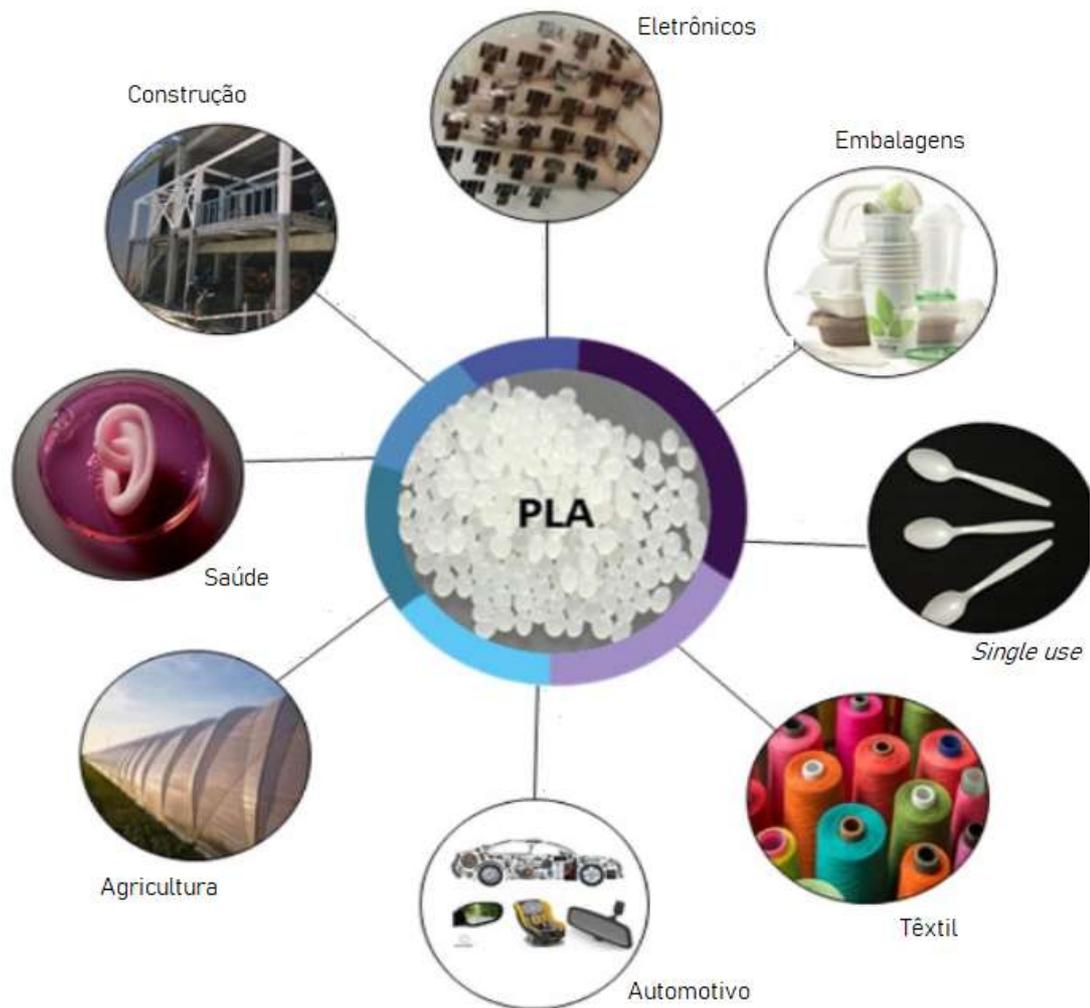
Ao analisar a permeabilidade, o PLA possui propriedades de barreira tão eficazes como o PS e LDPE (SIN; TUEEN, 163, 2019). Um estudo feito por Lehermeier *et al.* (2001), comprova que o PLA tem propriedades de barreira com o nitrogênio, dióxido de carbono e metano, mas propriedades de barreira fraca com o oxigênio.

A biocompatibilidade é outra propriedade desejável, pois a degradação do PLA não causa resposta crítica e é facilmente metabolizado pelo corpo humano (CASALINI *et al.*, 2019).

### 2.1.3 Aplicações do PLA

De acordo com as características apresentadas no PLA, ele é utilizado em várias aplicações que vão de aplicação biomédicas até commodities. A Figura 2 apresenta algumas aplicações do PLA.

Figura 2 – Aplicações do PLA



FONTE: Adaptado de Balla *et al.* (2021)

As tecnologias de processamento do PLA incluem moldagem por injeção, prensagem a quente, extrusão, sopro e impressões 3D.

As empresas que polimerizaram o PLA no ano de 2023 estão no Quadro 1.

Quadro 1 – Empresas fabricantes do PLA

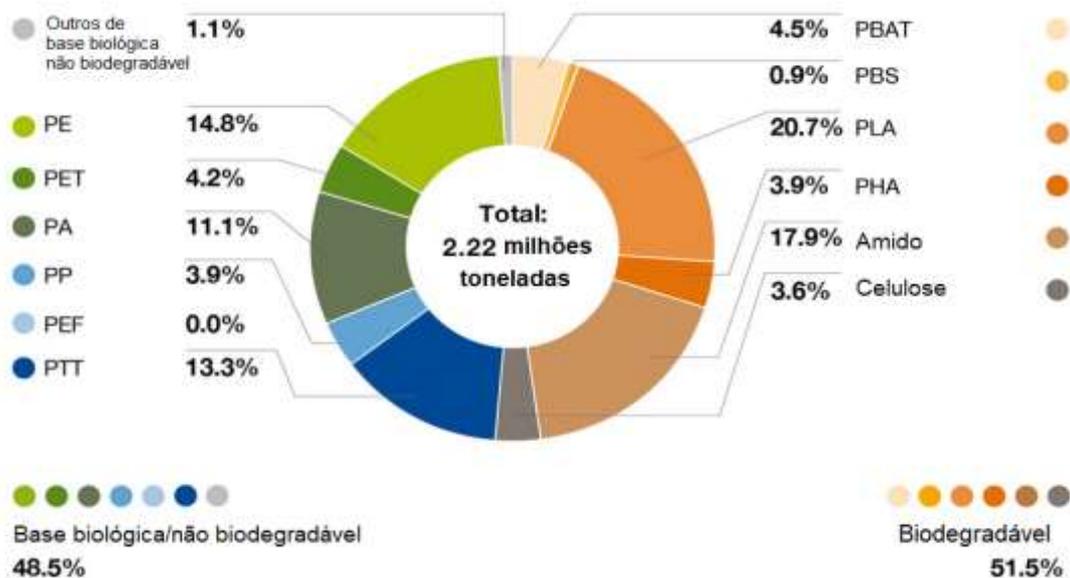
NatureWorks	Jiangsu SUPLA Bioplastic Co. Ltd.
Total Corbion	Synbra Technology bv
Pyramid Bioplastics	Toray Industries Inc.
Weforyou	Sulzer
Zhejiang Hisun Group	Futero

Fonte: Lucintel (2023).

Os principais fatores que impulsionam o aumento do consumo do PLA são: a demanda por bioplásticos e biodegradáveis, as políticas governamentais que promovam os bioplásticos e produtos biodegradáveis e melhores propriedades mecânicas em comparação com outros biopolímeros. (LUCINTEL, 2023).

De acordo com o *European Bioplastics* (2023), dos bioplásticos, os polímeros biodegradáveis tiveram uma maior capacidade global de produção (51,5%), quando comparado com os polímeros de base biológica/não degradável (48,5%), dentre a matéria prima dos bioplásticos, o PLA é que tem maior porcentagem, 20,7%, os dados podem ser verificados na Figura 3.

Figura 3 – Capacidade de produção global de bioplásticos em 2022



FONTE: Adaptado de *European Bioplastics* (2023).

### 2.1.4 Degradação do PLA

O PLA é um polímero estável em condições normais, porém a degradação acontece após submetido a exposição das condições adequadas que constitui em uma combinação de umidade, oxigênio e micro-organismos naturais, o PLA se decomporá em água, dióxido de carbono e uma pequena quantidade de material não tóxico excedente (ZAABA; JAAFAR, 2020). A compostagem é uma das alternativas para encontrar estas variáveis, fazendo com que o PLA seja um polímero compostável.

Os meios de degradação que o PLA pode se decompor são:

- Degradação hidrolítica: A hidrólise ocorre nos grupos éster do PLA e o mecanismo de degradação pode ocorrer de duas formas, superfícies ou reação heterogêneas e pelo mecanismo de erosão em massa ou homogênea, sendo que a o mecanismo de superfícies ou reação heterogêneas tem a degradação mais acelerada (WANG *et al.*, 2020) (ELSAWY *et al.*, 2017)
- Degradação enzimática: O mecanismo de degradação ocorre em quatro etapas que são a ligação da enzima ao substrato, ataque nucleofílico, protonação e hidrólise do éster (QI; REN; WANG, 2017).
- Fotodegradação: Ocorre pela absorção de radiação UV no polímero, iniciando reações fotoquímicas. Os mecanismos de fotodegradação são iniciados pela transformação do polímero via fotoionização (Norrish Tipo 1), seguido por cisão da cadeia de polímero (Norrish Tipo II), podendo ocorrer reação de reticulação e processos oxidativos (ZAABA; JAAFAR, 2020).
- Biodegradação: Os mecanismos de degradação iniciam após o PLA sofrer hidrólise onde os micro-organismos irão excretar as despolimerases extracelulares para quebrar o PLA. Alto teor de nitrogênio e condição aeróbica leva o PLA a acelerar a degradação (ZAABA; JAAFAR, 2020) (SAADI *et al.*, 2012).
- Degradação térmica: O mecanismo de degradação térmica do PLA consiste na cisão da cadeia principal e reações de despolimerização. A reação de degradação envolve hidrólise, degradação oxidativa, cis-eliminação, e intramolecular e intermolecular transesterificação. A degradação na presença de um inibidor de radicais livres ocorre mais lentamente quando comparado com o polímero puro (NISHIDA, 2010).

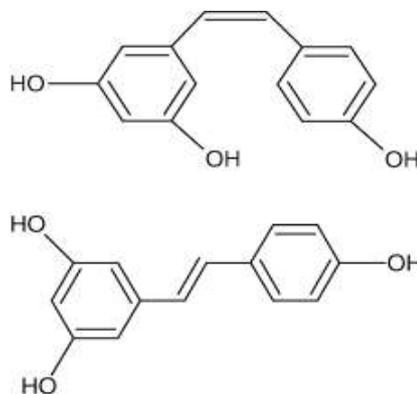
A taxa de degradação do PLA é influenciada por uma variedade de fatores que inclui razão de isômeros, temperatura de hidrólise, pH, tempo de acondicionamento das amostras, umidade, oxigênio e a forma e tamanho do material (ZAABA; JAAFAR, 2020).

Um dos pontos negativos do PLA é a sensibilidade térmica e a janela de processamento estreita, podendo sofrer degradação térmica, ocorrendo redução indesejada da perda da massa molecular e conseqüentemente perda de peso (RHOADES; PANTANI, 2019), (NISHIDA, 2010). A prevenção contra fotodegradação é outro fator que deve ser considerado para artigos de PLA (SAKAI; TSUTSUMI, 2010).

## 2.2 RESVERATROL

O resveratrol é um polifenol derivado do estilbeno, a fórmula molecular é  $C_{14}H_{12}O_3$  e a massa molecular é de 228,25 g/mol (PUBCHEM, 2020). O resveratrol encontra-se sob duas formas isoméricas estruturais, cis e trans (Figura 4), sendo a forma trans a mais comum e com maior atividade biológica (KING; BOMSER; MIN, 2006).

Figura 4 – Isômeros do resveratrol na forma cis (acima) e trans (abaixo)



Fonte: (KING; BOMSER; MIN, 2006).

O primeiro relato da extração do resveratrol, foi numa publicação de 1963 no *Journal of The Pharmaceutical Society of Japan*, descrita pelos japoneses Nonomura, Kanagawa e Makimoto. Neste relato, a extração foram das raízes da *Polygonum cuspidatum*, sendo identificado o resveratrol pela técnica de cromatografia por partição de papel. (NONOMURA; KANAGAWA; MAKIMOTO, 1963). Na *Vitis vinifera*, o primeiro relato ocorreu em 1976 por Langcake & Pryce informando que as propriedades antifúngicas do resveratrol criam resistência

aos ataques dos fungos. De acordo com Jang *et al.* (1997), pode-se encontrar o resveratrol em pelo menos 72 espécies de plantas (distribuídas em 31 gêneros e 12 famílias). As fontes com maior concentração de resveratrol estão na *Polygonum cuspidatum*, e na *Vitis vinífera*, neste último, as maiores concentrações estão nas uvas escuras (PESSOA, 2018). A casca da uva fresca contém cerca de 50 a 100 µg de resveratrol por grama, no vinho tinto está na faixa de 0,1 a 14,3 mg L<sup>-1</sup> e na *Polygonum cuspidatum* 0.524 mg g<sup>-1</sup> (JANG *et al.*, 1997) (BAUR; SINCLAIR, 2006).

Um dos métodos por extração que se tem sido estudado até o momento é a extração supercrítica, sendo que as melhores condições de extração, segundo PASCUAL-MARTÍ *et al.* (2001) são: 40°C de temperatura, pressão a 150 bar, solução com 7,5% de etanol e tempo de extração por 15 min. Outro método é a extração sólido-líquido, podendo utilizar como líquido extrator acetona, acetato de etila, etanol ou metanol, sendo que as condições mais favoráveis de extração é no escuro, numa proporção de 1 grama de casca de uva para 10 ml de uma solução 50:50 (v/v) de metanol: acetato de etila, numa temperatura de 25°C por 24 horas (LIU *et al.*, 2013).

Ao comparar a concentração de resveratrol na forma cis e trans, na uva e no vinho, a isomeria trans está em maior quantidade na uva, já no vinho, a isomeria cis é maior (WANG *et al.* 2002). As propriedades antioxidantes do resveratrol são qualitativamente semelhantes tanto na isomeria trans como na cis, exibindo atividade antioxidante típica, bloqueando a reação do oxigênio (ORALLO, 2006).

Pesquisas recentes, demonstram que o resveratrol possui propriedades de grande interesse para a indústria farmacêutica e cosmética, entre suas propriedades pode-se destacar:

- Anti-inflamatória (COUTINHO *et al.*, 2018);
- Antiviral (CAMPAGNA; RIVAS, 2010);
- Antitumoral (YANG; LI; REN, 2014);
- Anti-idade (JAYAPRAKASH; GOWDA; KULKARNI, 2020) e
- Antioxidante (BUSOLO; LAGARON, 2015).

## 2.3 ESTADO DA ARTE

Para averiguar os dados na literatura sobre a avaliação do resveratrol como aditivo no PLA, uma pesquisa, iniciada em 01 de março de 2021, com busca nas bases de dados Google Acadêmico, *Pubmed*, *Science Direct*, *SciFinder*, *Scopus*, *Web of Science* e *Mendeley* com o mapeamento terminológico de resveratrol com poli (ácido láctico), foi realizada. As bases de dados optam a língua inglesa como idioma de busca, então os termos na língua inglesa para a busca nas bases de dados são: resveratrol e *poly (lactic acid)*; resveratrol e “*polylactic acid*”; e resveratrol e *polylactide*. O operador booleano empregado é o AND, gerando uma intersecção na busca.

O artigo do AGUSTIN-SALAZAR *et al.* (2014), descreve que o resveratrol atua como estabilizante para a proteção contra a degradação térmica e fotodegradação no PLA, devido à sua ação antioxidante. Os resultados do artigo SOTO-VALDEZ, AURAS e PERALTA (2011), revelaram que a adição de resveratrol em filmes de PLA diminui a cristalinidade e nas propriedades térmicas, a Tg do PLA diminuiu cerca de 1°C devido à adição de resveratrol e houve não impacto significativo sobre a Tm do PLA.

Na literatura científica (BUSOLO; LAGARON, 2015) (TIAN *et al.*, 2020), encontra-se a adição do resveratrol em alguns polímeros, como é o caso do polietileno e da resina epóxi.

Nos filmes de polietileno com a adição de resveratrol exibiram maior resistência à degradação térmica e capacidade antioxidante superior quando comparados a filmes de PE modificados com o aditivo antioxidante sintético BHT (BUSOLO; LAGARON, 2015).

Quando adicionado o resveratrol na resina epóxi houve uma melhora significativa na estabilidade térmica. A temperatura de transição vítrea (Tg) da resina epóxi preparado com resveratrol é de 210,8 °C, enquanto a Tg da resina epóxi sem resveratrol é de 146,5 °C. Além de apresentar melhora nas propriedades mecânicas e baixa inflamabilidade (TIAN *et al.*, 2020).

Como o resveratrol é presente nos resíduos da uva, o estudo realizado por Bonelli (2020), indica que aditivos provenientes dos resíduos das indústrias vinícolas, proporcionam maior estabilidade térmica ao PLA, fornecendo taxas de degradação mais lentas. Resíduos de uva também foram estudadas como aditivo no polipropileno, comprovando que os polifenóis agem contra a degradação térmica do polímero (NANNI *et al.*, 2019).

### 3 METODOLOGIA

A metodologia aplicada na pesquisa é experimental, portanto, de acordo com os dados resultantes será feita a discussão e conclusão da pesquisa.

#### 3.1 MATERIAIS

O PLA utilizado para o estudo é o INGEO 3251D da Nature Works, EUA, sendo um polímero adequado para os processos de injeção (NATUREWORKS, 2020). A Tabela 2 apresenta as propriedades físicas, térmicas e mecânicas do PLA a ser utilizado na pesquisa.

Tabela 2 - Propriedades do PLA

<b>Propriedades</b>	<b>Valores</b>	<b>Método</b>
Aspecto	Transparente	
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,24	ASTM D792
Temperatura de fusão	188 – 210 °C	
Índice de fluidez, g/10 min (210 °C, 2.16 kg)	80	ASTM D1238
Índice de fluidez, g/10 min (190 °C, 2.16 kg)	35	ASTM D1238

Fonte: Adaptado da NatureWorks (2020).

O resveratrol utilizado na pesquisa está na forma trans com 98,34% de pureza, adquirido do fabricante chinês Changsha Huir Biological Tech, fornecido pela Activa Pharmaceutica. Na Tabela 3 está descrito algumas propriedades do resveratrol a ser utilizado na pesquisa.

Tabela 3 -Características do resveratrol

<b>Propriedades</b>	<b>Valores</b>	<b>Método</b>
Descrição	Pó bege à <i>off-white</i>	Visual
Solubilidade	Facilmente solúvel em metanol	FB 6 <Solubilidade>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,39	Densímetro
Tamanho de partícula	100% passa em malha 80	Tamis

Fonte: Adaptado da Active Pharmaceutica (2020).

## 3.2 MÉTODOS

A metodologia da pesquisa são apresentadas nos tópicos a seguir.

### 3.2.1 Preparação das amostras

A preparação das amostras iniciou-se com a remoção da umidade do PLA na estufa de secagem e esterilização modelo SL-100 fabricante SOLAB, localizada nas dependências do Laboratório de Caracterização de Materiais da UFSC em temperatura constante de 50°C por 2h após, o PLA foi armazenado no dessecador por 2 h, este processo foi realizado para reduzir a umidade do PLA a níveis inferiores a 0.010% (100 ppm), a fim de evitar a degradação do material (NATUREWORKS, 2020).

Para a preparação dos biopolímeros, foi adicionando manualmente, com espátula de metal, o resveratrol no PLA em diferentes percentuais (1, 3, 5 e 10% m/m).

As pesagens do resveratrol e do PLA foram realizadas com o auxílio de balança analítica EDUTECH modelo STR – 224. O percentual do resveratrol adicionado no PLA e a nomenclatura de cada uma das amostras são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 – Amostras preparadas para a pesquisa

<b>Amostra</b>	<b>Resveratrol (%)</b>	<b>PLA (%)</b>
A0	0	100
A1	1	99
A3	3	97
A5	5	95
A10	10	90

FONTE: Elaborado pela autora (2022)

Na mistura manual, observou-se visualmente uma boa dispersão do resveratrol no polímero, ou seja, o resveratrol pareceu estar distribuído de forma homogênea.

A mistura do polímero associado com o resveratrol e amostra do polímero puro, ocorreu no reômetro de torque equipado com rotores de mistura, tipo Roller (Thermo Scientific Haake Rheomix 600), o qual encontra-se vinculado nas dependências da UDESC. As amostras, previamente secas do PLA puro e PLA com resveratrol, foram processadas com velocidade de rotação de 100 rpm por 6 min a 175 °C, conforme a recomendação de Klemann (2018).

Após este processo, foi necessário diminuir o tamanho das amostras. Estas foram quebradas manualmente com auxílio de martelo e formão de vanádio. A Figura 5 ilustra as amostras prontas após o procedimento citado.

Posteriormente, os corpos de prova foram moldados em prensa hidráulica (SOLAR SL-11), com aquecimento de 180 °C, 2 t de pressão, tempo de aquecimento de 5min, após o aquecimento, para o desligamento, a prensa é desligada e aguardar por 30min para retirar o corpo de prova da prensa.

Figura 5 – Amostras preparadas para a pesquisa após o processo com formão de vanádio



### 3.2.2 Reometria de torque

Além do preparo da mistura do PLA com resveratrol, na reometria de torque, um gráfico típico de torque em função do tempo é registrado e utilizado neste estudos.

O reômetro de torque tem sido amplamente utilizado para estudar o comportamento reológico de polímeros fundidos sob condições de processamento (GOODRICH; PORTER, 1967).

O torque total necessário para girar os rolos no fundido em uma determinada velocidade de rotação, que pode variar continuamente, é medido. Os dados, portanto, consistem em valores medidos de torque numa velocidade de rotação constante versus tempo (BLYLER; DAANE, 1967).

Os parâmetros aplicados estão descritos na tabela 5:

Tabela 5 – Parametros utilizados na reometria de torque

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Massa (g)	40
Temperatura (°C)	175
Velocidade (rpm)	100
Tempo (min)	6

FONTE: Elaborado pela autora (2023)

Os valores fornecidos foram ajustados no software do equipamento e representados graficamente para interpretação no Origin 2023.

A precisão do torque do equipamento, conforme dados do fabricante é de precisão do torque do equipamento: 0,15% (THERMO FISHER SCIENTIFIC INC, 2023).

### 3.2.3 Determinação do índice de fluidez

O ensaio de índice de fluidez (MFI – Melt Flow Index), determina a fluidez do polímero sob carga constante para empurrá-las através de um orifício normalizado (LODI, 2003). O MFI das amostras foram determinadas de acordo com o método ABNT NBR 9023:2015 - Termoplásticos - Determinação do índice de fluidez (ABNT, 2015).

O equipamento utilizado foi o plastômetro de extrusão do fabricante DSM modelo MI-3P, conforme Figura 6.

Figura 6 – Plastômetro utilizado no ensaio



FONTE: Elaborado pela autora (2023).

A temperatura utilizada foi de 180°C e após o tempo de fusão previamente estabelecido (300s), o material foi forçado através de um capilar por meio da aplicação de um peso de 2,160 kg, o tempo de corte utilizado foi de 5s.

O MFI, em g/10 min, é obtido aplicando a equação 1:

$$\text{Índice de fluidez} = \frac{S * m}{t} \quad (1)$$

Onde:

S = tempo de referência, expresso em segundos (s);

m = massa média das amostras recolhidas (g);

t = intervalo de tempo, no qual as amostras foram recolhidas (s).

Para esta análise foi realizada a sequência de cinco análises de MFI para cada amostra e retirada à média entre estas.

### 3.2.4 Termogravimetria (TGA)

TGA é uma análise usada para investigar a decomposição térmica de materiais poliméricos. A perda de peso de uma substância devido à formação de produto volátil após a degradação é monitorada em função da temperatura ou do tempo (KHOO; ISMAIL; CHOW, 2016).

Com esta análise verifica-se as alterações térmicas da adição do resveratrol no PLA.

Os parâmetros aplicados estão na tabela 6.

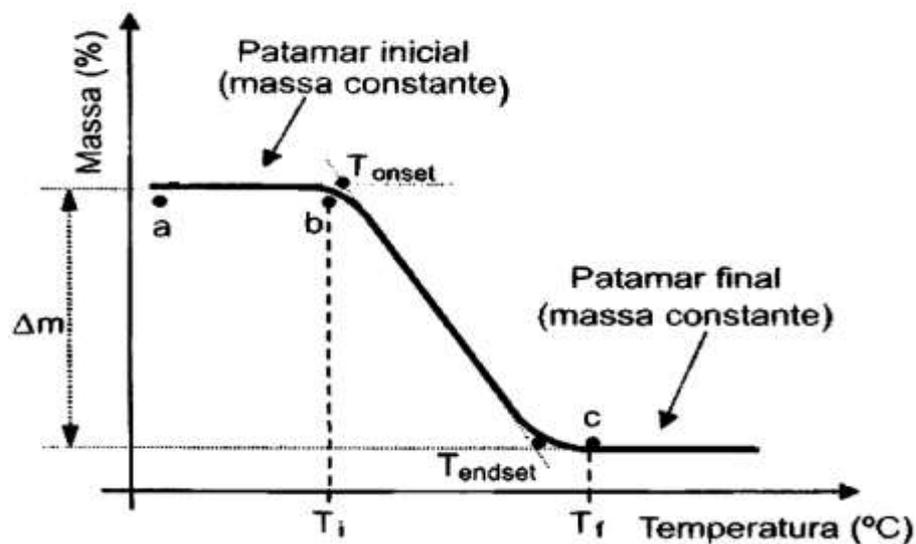
Tabela 5 – Parâmetros utilizados na TGA

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Taxa de aquecimento (°C min <sup>-1</sup> )	10
Temperatura inicial	ambiente
Temperatura inicial (°C)	700
Gás de arraste	N <sub>2</sub>

FONTE: Elaborado pela autora (2023)

A Figura 7 ilustra as características de uma curva TGA. No gráfico da TGA obtemos a temperatura *onset* ( $T_{onset}$ ), definida como o início extrapolado do evento térmico e corresponde ao ponto de intersecção da linha base extrapolada, antes do evento, com a tangente à curva produzida no intervalo de reação, de modo que a reta passe pelo ponto de inflexão. Semelhante, a temperatura *endset* ( $T_{endset}$ ), corresponde ao final extrapolado do evento térmico (CANEVAROLO JUNIOR, 2003).

Figura 7 - Características de um gráfico de TGA de uma reação de decomposição de uma única etapa



FONTE: Adaptado de Canevarolo Junior (2023).

Na TGA também avaliamos a DTG que corresponde à derivada primeira da variação de massa em relação à temperatura, sendo possível verificar a quantidade de etapas de decomposição.

O equipamento da TA instrumentos, modelo TGA Q50 está localizado nas dependências da UDESC.

Conforme o manual do equipamento, a precisão da temperatura é de  $\pm 1^\circ\text{C}$  e precisão de massa de  $\pm 0,01\%$  (TECHNICAL, 2023).

### 3.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de Calorimetria Exploratória Diferencial avalia o comportamento térmico do material, fornecendo dados como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização

(T<sub>c</sub>), de fusão (T<sub>m</sub>), entalpia de fusão (ΔH<sub>m</sub>), entalpia de cristalização (ΔH<sub>c</sub>) e grau de cristalinidade (χ<sub>c</sub>).

A análise DSC realizada no equipamento modelo DSC-25 da TA Instrumentos, do laboratório de caracterização de materiais da UFSC, com os parâmetros de:

- Ciclo de aquecimento (°C): -20 até 200 com taxa de aquecimento de 10°C/min;
- Ciclo de resfriamento (°C): 200 até -20 com taxa de resfriamento de 80°C/min;
- 2º ciclo de aquecimento (°): -20 até 200 com taxa de aquecimento de 10°C/min.

A precisão de temperatura do equipamento é de ±0.1 °C e da entalpia de ±0.1% (TECHNICAL, 2023).

A partir dos dados do ΔH<sub>m</sub> e ΔH<sub>c</sub> foi calculado o grau de cristalinidade (χ<sub>c</sub>), segundo a equação 2.

$$\chi_c = 100 * \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^\circ} \quad (2)$$

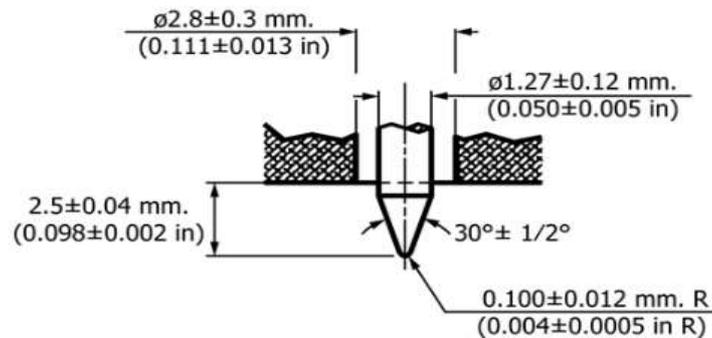
O valor do ΔH<sub>m</sub><sup>°</sup>, que é a entalpia de fusão do PLA 100% cristalino, usado é de 93,7J/g, conforme relatado em Pereira e Morales (2014).

### 3.2.6 Ensaio mecânico dureza Shore D

A medida de dureza é dada pela resistência que o material oferece à penetração de um penetrador padronizado sob uma carga de compressão específica, inversamente relacionada à profundidade de penetração (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2017).

A norma técnica a ser utilizado neste ensaio é a ASTM D2240:18, referente ao método de dureza, dentre as diversas escalas, as que mais se destacam em utilização são as escalas Shore A e Shore D, com a A indicada para materiais mais moles e a D recomendada para materiais mais duros. Para este ensaio foi utilizado o método Shore D que emprega um penetrador com um formato pontiagudo, conforme a Figura 8.

Figura 8 – Penetrador do durômetro com escala Shore D



Fonte: ASTM D-2240 (2015).

O padrão ASTM D2240-18 requer um mínimo de 6 mm para a espessura do corpo de prova e os pontos de medição também devem ter pelo menos 6 mm de distância um do outro.. As medições foram repetidas para cada amostra em cinco pontos diferentes e a média dessas medições é relatada.

A dureza das amostras impressas foi medida usando no durômetro digital Shore D com uma faixa de medição de 0 a 100 HD. O penetrador usado tem ponta cônica afiada e uma mola rígida. Quando a pressão é aplicada sobre a amostra, a posição da ponta atingida é detectada pelo durômetro e o valor da dureza é exibido após o processamento dos dados conforme a correlação da equação 3 (ANSARI; KAMIL, 2022).

$$Dureza (Shore D) = 100 - \left( \frac{L}{0,0025} \right) \quad (3)$$

Onde:

L = Deslocamento do penetrado.

Os corpos de prova foram colocados numa superfície firme e fixa antes de iniciar o teste.

A agulha do durometro foi pressionada verticalmente na amostra de teste e a leitura exibida foi anotada. O ensaio foi realizado em temperatura a 27°C ambiente e umidade relativa de 90%, com escala D.

### 3.2.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) realizada pela técnica de refletância difusa (DRIFTIS), analisa as modificações estruturais no PLA resultantes da degradação térmica e da interação do polímero associado com resveratrol. Para esta análise foi utilizado o equipamento Espectrômetro FT-IR, modelo INVENIO-S, fabricante da Bruker que se encontra na UDESC, os parâmetros utilizados foram:

- Modo: Reflectância Total Atenuada (ATR);
- Condições: 32 scans, 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolução.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 REOMETRIA DE TORQUE

Neste ensaio, os resultados obtidos foram plotados no OriginPro 2023b, e apresentados na Figura 8 e Tabela 5. Observa-se que há um alto torque inicial durante a fusão do polímero, seguido por uma diminuição gradual, após 3 minutos do início do ensaio o torque tende a ficar num valor constante até o final da análise.

O alto toque inicial é devido aos efeitos de pré-fusão do polímero, com o passar do tempo, temperatura e cisalhamento, o polímero funde e apresenta a viscosidade estável de fusão não degradada. Após fundir, a viscosidade do polímero fundido começa gradualmente a cair, caracterizando o início do processo degradativo (GOODRICH; PORTER, 1967).

Pela análise de reometria de torque, vários estágios no processo de fusão dos polímeros podem ser indicados, análogos aos definidos por Melik e Schechtan (1995) para o biopolíester : (i) uma região de pré-mistura onde o torque aumenta rapidamente após a adição do polímero e diminui constantemente após o início da fusão do material, (ii) um período estável ou de "indução" de inclinação (a região onde o comportamento viscosidade-temperatura de Arrhenius é seguido) e (iii) um período de degradação mostrando uma diminuição monotônica no torque com o tempo. O torque inicial, é tomado como o valor de platô obtido durante o período de indução. O início da degradação para este ensaio, começa no tempo de 3 minutos.

Ao comparar o descrito acima com o gráfico da Figura 9 observa-se que no primeiro

estágio do ensaio, o torque com valores máximo, na forma de um pico acentuado, indica que as amostras encontram-se no estado sólido. A medida que o polímero começa a fundir, o torque diminui gradativamente. Entretanto, após a fusão, nas composições, o torque começa a estabilizar em função do tempo indicando uma possível ocorrência de degradação.

O torque do polímero durante o processamento depende de sua viscosidade de fusão que é muito sensível a pequenas mudanças nos pesos moleculares causadas pela degradação. Para esta análise, observa-se que em todos os ensaios há uma queda no torque ao longo tempo que pode ser explicado pela degradação (SANTOS *et al.*, 2020).

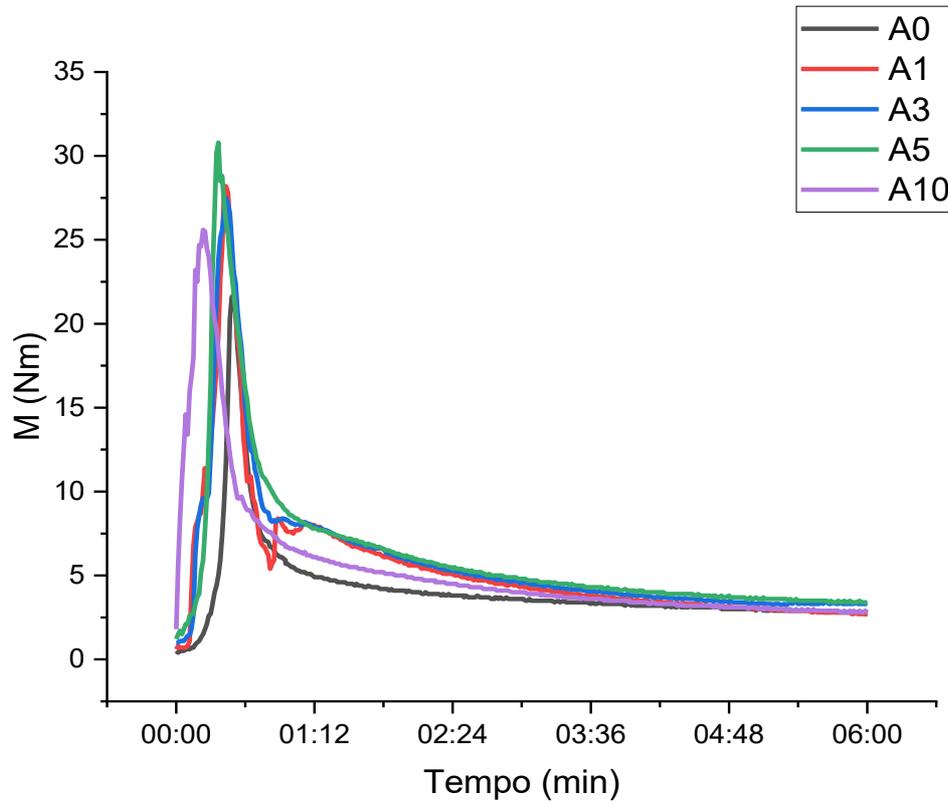
Tabela 5 – Valores da análise de reometria de torque das amostras de biopolímeros

<b>Amostra</b>	<b>Máximo torque (Nm)</b>	<b>Torque em 6 min (Nm)</b>	<b>Média de torque (Nm)</b>
A0	21,7	2,7	4,1
A1	28,2	2,7	5,5
A3	27,5	3,3	5,9
A5	30,8	3,4	6,2
A10	25,6	2,8	5,4

FONTE: Elaborado pela autora (2023).

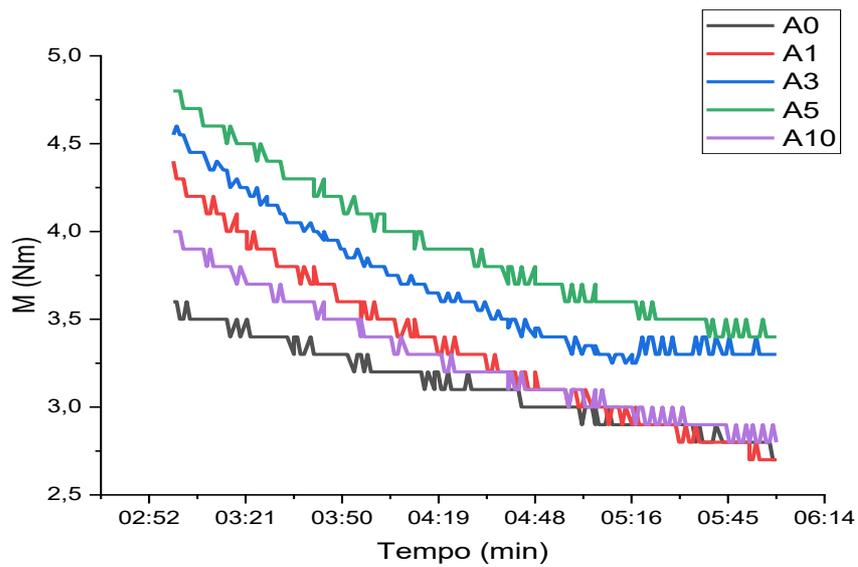
Para entender melhor a reologia de torque, a última etapa é escolhida para a avaliação do efeito do resveratrol nas reações de degradação que está detalhada na Figura 10. A diminuição monotônica no torque iniciou após 3 minutos do ensaio. Ao final do ensaio, a amostra A0 e A1 tiveram o mesmo resultado, já as amostras A3 e A5 tiveram o resultado final superior, a amostra, A10 teve um resultado inferior as amostras A3 e A5, mas superior das amostras A0 e A1.

Figura 9 – Gráfico da análise de reometria de torque das amostras dos biopolímeros



FONTE: Elaborado pela autora (2023).

Figura 10- Gráfico da análise de reometria de torque a partir de 02:52 min das amostras dos biopolímeros



FONTE: Elaborado pela autora (2023).

O padrão constante do gráfico mostra o estágio final de mistura e distribuição homogênea entre a mistura (AIMAN *et al.*, 2022).

Comparando a amostra A0 com a amostra A5 houve um aumento de 0,7 Nm e a amostra A10 quando comparada com a amostra A5 teve um decréscimo de 0,6 Nm. De acordo com Feng *et al.* (2018), a presença de partículas, neste caso o resveratrol, podem modificar o comportamento reológico dos materiais. Bonelli (2020), descreve que partículas, podem funcionar como agente nucleante em concentrações baixas, melhorando as propriedades reológicas, quando em concentrações maiores podem promover o efeito contrário.

Com base nos resultados reológicos apresentados, podemos afirmar que até 5% de resveratrol adicionado ao PLA, houve uma leve melhora, sendo o limite pois a amostra com 10% de resveratrol começa a decair no resultado.

#### 4.2 INDICE DE FLUÍDEZ

O estudo relatado sobre a influência do resveratrol no PLA referente ao MFI é mostrado na tabela 6.

A amostra A0, PLA puro, apresenta o resultado inferior ao encontrado no *data sheet*, fonecido pelo fabricante do material, porém a temperatura que o fabricante utilizou é de 190°C e 210°C e para esta análise a temperatura utilizada foi de 180°C, sendo coerente apresentar um valor inferior.

A temperatura utilizada foi de 180°C, pois valores inferiores a amostra A0 não fundia e acima apresetaria um valor superior ao encontrado.

Nota-se que o PLA puro apresenta o MFI menor do que as amostras com acréscimo de resveratrol, a medida que aumenta o teor de resveratrol, maior é o MFI.

Tabela 6 - Valores do MFI dos biopolímeros

<b>Amostra</b>	<b>MFI (g/10 min)</b>	<b>Desvio padrão</b>
A0	20,38	0,0305
A1	28,76	0,0116
A3	44,54	0,0574
A5	57,40	0,0349
A10	88,94	0,1279

FONTE: Elaborado pela autora (2023).

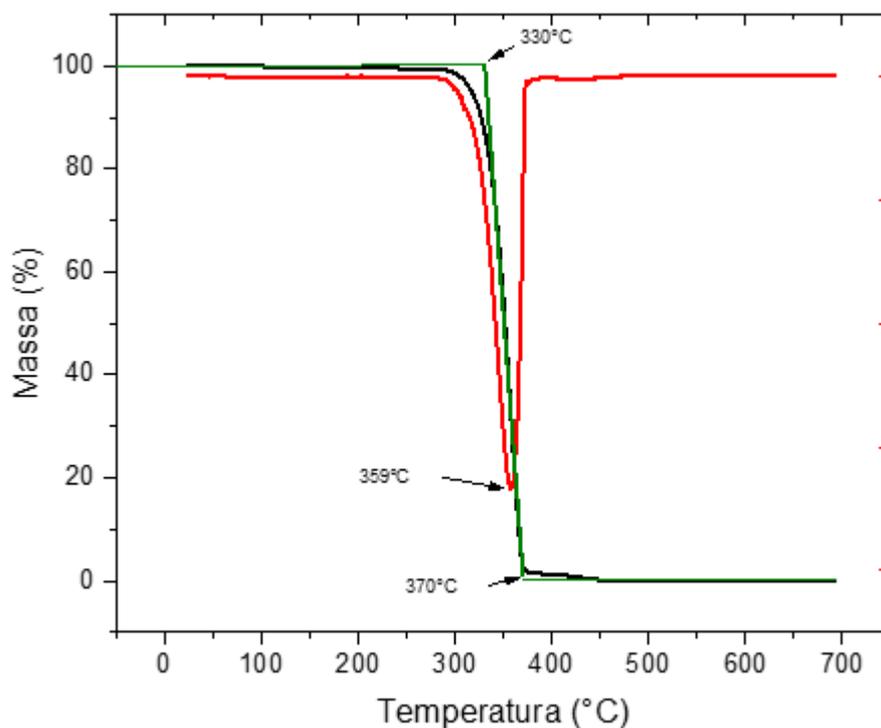
Em geral, é demonstrado que quanto maior a porcentagem de resveratrol, maior será o MFI. Percebe-se com este resultado que o resveratrol facilita o deslizamento e o fluxo da matriz do PLA durante o processamento.

O índice de fluidez alto, como é o caso da amostra A10, é utilizada para peças de paredes finas, injeção de ciclo rápido, injeção de peças grandes (BRASKEN, 2023).

#### 4.3 TERMOGRAVIMETRIA

A representação gráfica do ensaio de termogravimetria para o polímero PLA puro (amostra A0) é apresentada na Figura 11.

Figura 11 – Gráfico da TG e DTG da amostra A0



FONTE: Elaborado pela autora (2023).

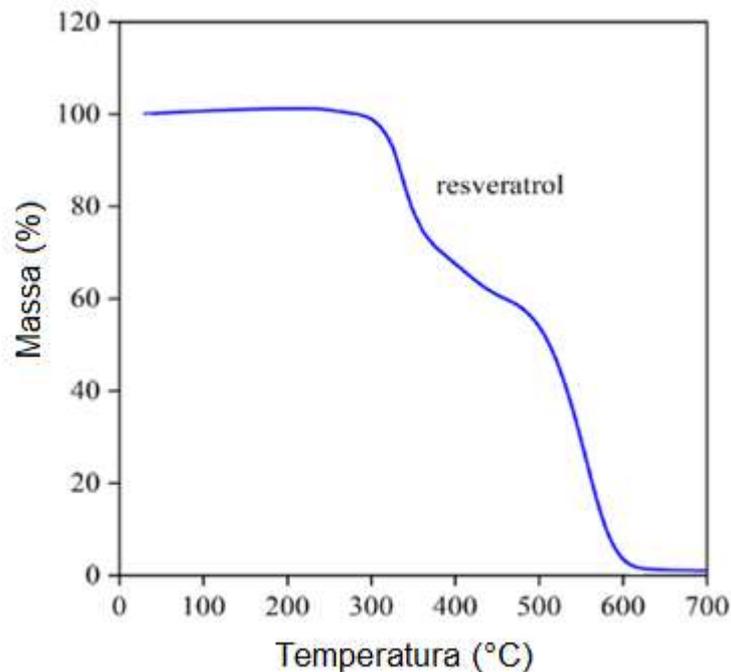
O perfil de degradação térmica da amostra A0, apresenta apenas 1 estágio de perda de massa, com três eventos de perda de massa, como mostrado na Figura 11. O primeiro evento térmico, denominado  $T_{\text{onset}}$ , início extrapolado do evento térmico, com temperatura de 330°C. No segundo estágio foi observado em uma temperatura de degradação máxima ( $T_{\text{MÁX1}}$ ) de 359°C, com uma acentuada perda de massa ( $M_2$ ) de 67,54%. Este segundo evento é decorrente da

quebra de ligações químicas do polímero levando à liberação de produtos gasosos como oligômeros cíclicos, acetaldeído, lactídeo e monóxido de carbono (RABELO *et al.*, 2022). O último estágio de degradação térmica, que corresponde ao final extrapolado do evento térmico, ocorreu em 370°C, exibindo ainda, um percentual de 0,20% de resíduo não degradado ao final da análise.

Ao analisar os eventos térmicos do resveratrol puro, conforme ilustrado na Figura 12 com dados encontrados na literatura, evidencia que a degradação térmica do resveratrol ocorre em pelo menos duas etapas consecutivas e sobrepostas de perda de massa.

A primeira e maior etapa ocorre na faixa de temperatura de 240-420 °C com perda de massa de 50,25%, sendo a decomposição térmica e evaporação de produtos voláteis. A segunda etapa, menor e mais lenta, ocorre na faixa de temperatura de 420 a 800 °C com perda de massa de 14,28% e é atribuída à pirólise lenta do material carbonizado (SILVA *et al.* 2017).

Figura 12 – Gráfico da TG do resveratrol



FONTE: Adaptado de Takács *et al.* (2023).

Após análise do PLA e resveratrol puros, os eventos térmicos das amostras de PLA associados com resveratrol são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Eventos térmicos da amostra obtidos das curvas TG/DTG

Amostra	T <sub>ONSET</sub>	T <sub>MÁX 1</sub>	T <sub>MÁX 2</sub>	M <sub>1</sub>	T <sub>OFFSET</sub>	Resíduo
---------	--------------------	--------------------	--------------------	----------------	---------------------	---------

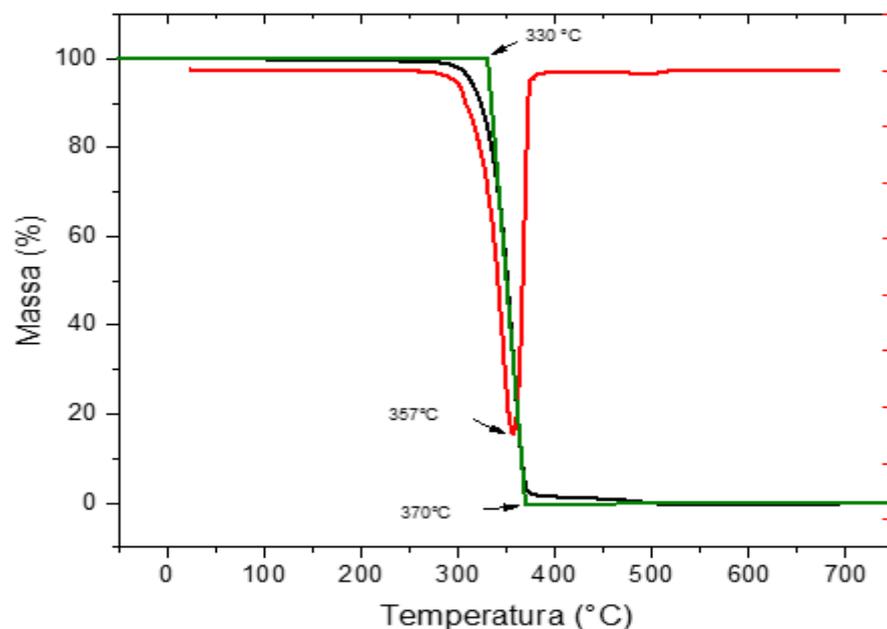
	(°C)	(°C)	(°C)	(%)	(°C)	(%)
Resveratrol puro	300	500	-	-	600	
A0	330	-	359	67,73	370	0,20
A1	330	-	357	67,50	370	0,20
A3	327	-	356	67,00	370	0,78
A5	309	343	353	65,00	370	0,96
A10	301	341	351	60,00	370	3,00

FONTE: Elaborado pela autora (2023).

As amostras A1, A3 também apresentaram três eventos de degradação térmica, como a amostra A0, porém, a amostra A5 apresentou uma segunda Tmax e a amostra A10 apresentou um leve ombro na Tmax.

Na amostra A1 (Figura 13), sua degradação inicial ocorre em 330°C, mantendo a mesma, quando comparada com a amostra A0. No segundo estágio de degradação, houve um leve decréscimo na temperatura, 357°C na Tmax, demonstrando uma diminuição da estabilidade térmica da amostra associada com resveratrol, se tornando mais sensível a degradação térmica. Entretanto, o terceiro estágio manteve a temperatura da amostra A0.

Figura 13 – Gráfico da TG e DTG da amostra A1

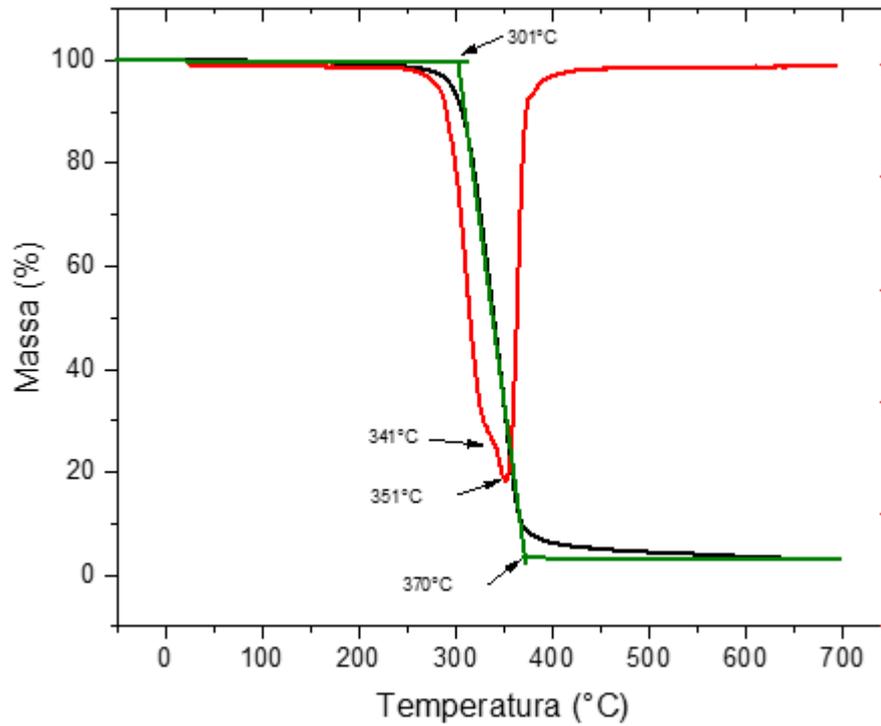


FONTE: Elaborado pela autora (2023).

Dentre as amostras, a A10 (Figura 14) foi a que apresentou a maior mudança no perfil de degradação térmica quando comparada com o PLA puro. Ocorrendo logo na primeira etapa de degradação, com Tonset de 301°C, diferença de 29°C quando comparada com a A0. Um

leve ombro e um pico é observado na curva DTG, com temperaturas de 341°C e 351°C, respectivamente, entendendo-se que o ombro é proveniente do resveratrol e o pico do PLA.

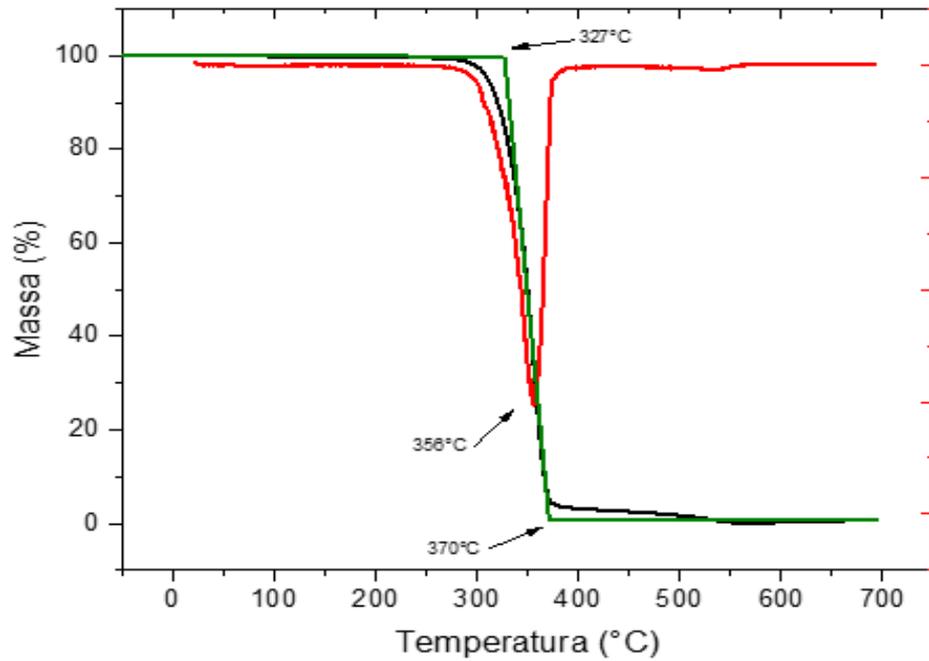
Figura 14 – Gráfico da TG e DTG da amostra A10



FONTE: Elaborado pela autora (2023).

A amostra A3 apresenta um perfil semelhante, mas com menor estabilidade térmica quando comparada com a amostra A1, com menor Tonset (327°C) e Tmax (356°C), conforme demonstrado na Figura 15.

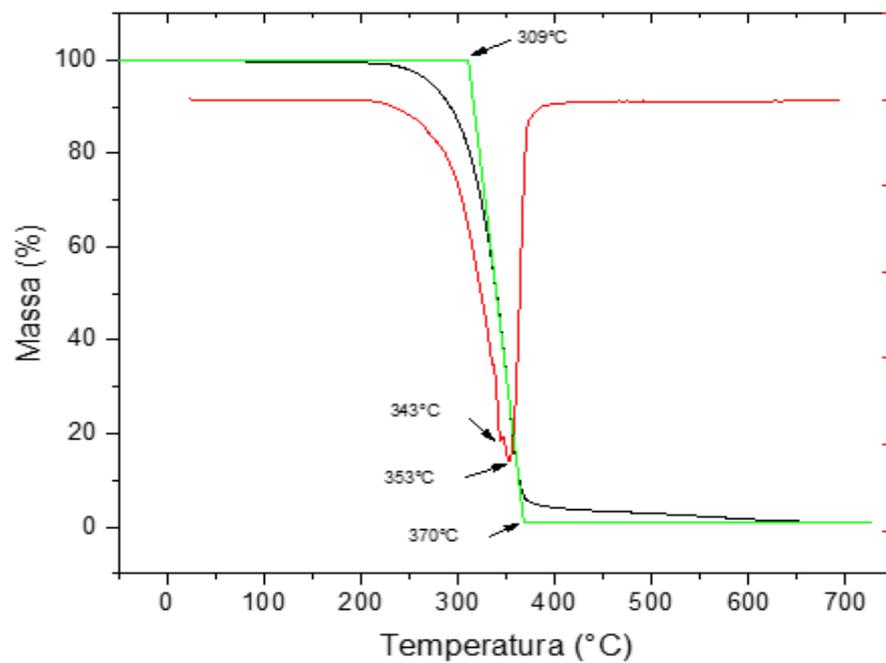
Figura 15 – Gráfico da TG e DTG da amostra A3



FONTE: Elaborado pela autora (2023).

Por fim, a amostra A5 (Figura 16) tem um perfil de degradação semelhante à amostra A10, pois são as únicas que apresentam duas temperaturas na DTG.

Figura 16 – Gráfico da TG e DTG da amostra A5



FONTE: Elaborado pela autora (2023).

O DTG indica o pico de degradação térmica do material e ajuda a identificar se há mais de uma reação de decomposição ocorrendo na curva de degradação térmica principal material.

Entende-se, quanto maior a quantidade de resveratrol, maior a probabilidade de dois estágios na DTG acontecer, pois Silva *et al.* (2017), relata que a  $T_{max}$  do resveratrol é em torno de 340°C e o resultado encontrado nesta pesquisa, a  $T_{max}$  do PLA puro é de 359°C.

Se o PLA puro (A0) é estável até 327°C e o resveratrol até 240°C, entende-se que quando maior a concentração de resveratrol, menor será o  $T_{onset}$  e isto pode ser observado na Tabela 7, não aumentando a estabilidade térmica com resveratrol. O pico de degradação com maior temperatura é da amostra de PLA pura (A0), comprovando novamente que a adição de resveratrol diminui a estabilidade térmica do PLA.

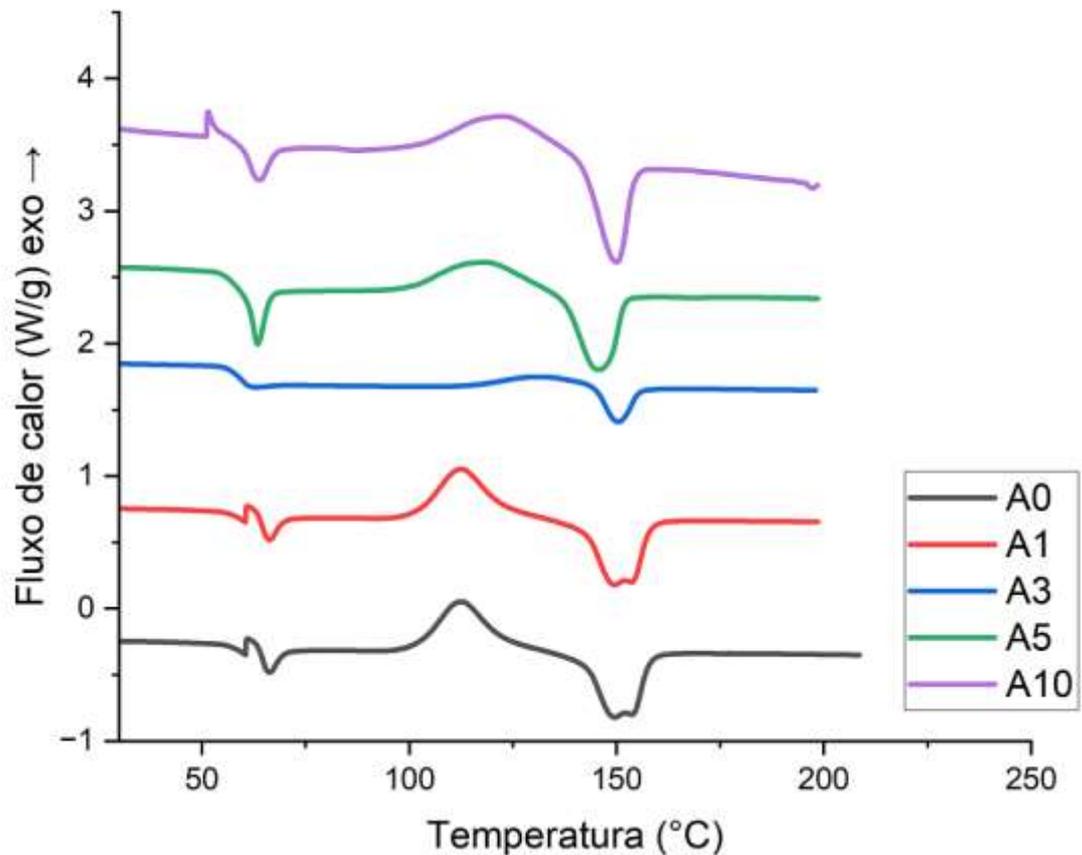
Para Agostin-Salazar *et al.*, 2014 a diminuição observada nas temperaturas de degradação do PLA na presença de resveratrol pode ser atribuída ao processo de intercâmbio de éster iniciado por fenol hidroxila dando oligômeros e espécies de baixo peso molecular, que se volatilizam em temperaturas mais baixas. A transesterificação pode ser acelerada na presença de resveratrol devido ao caráter nucleofílico mais forte das hidroxilas aromáticas em relação aos grupos terminais alifáticos do PLA.

Para os biopolímeros, ocorre gradual diminuição da  $T_{onset}$  e  $T_{max}$  com o aumento do teor de resveratrol. Houve um aumento gradual no teor de resíduos, Agostin-Salazar *et al.*, 2014, atribui este fato a carbonização residual do resveratrol a 600 °C.

#### 4.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As curvas de DSC para os biopolímeros foram plotados no Origin2023, o estágio de transição vítrea, picos de fusão e cristalização como pode ser observado na Figura 17.

Figura 17 – Gráfico DSC dos biopolímeros



FONTE: Elaborado pela autora (2023).

A temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização, temperatura de fusão, entalpia de cristalização e entalpia de fusão das amostras, foram determinadas a partir da curva DSC e os valores estão sumarizados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores encontrados no gráfico DSC

Amostra	Tg (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	Tm1 (°C)	Tm2 (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	Xc (%)
A0	57	3,2	149	153	11,1	8,45
A1	57	2,9	149	153	10,7	8,34
A3	58	8,3	-	147	4,9	nd
A5	58	14,0	-	150	12,7	nd
A10	58	13,6	-	150	14,0	0,47

FONTE: Elaborado pela autora (2023).

Na literatura a faixa de Tg encontrado para o PLA puro é entre 40 – 70°C, e a amostra A0, ou seja, do PLA puro é um resultado coerente com a literatura, (JAMSHIDIAN *et al.*,

2010). Observa-se que a Tg da amostra pura e da amostra aditivada não teve um aumento significativo, apenas 1°C de diferença, sugerindo que o resveratrol tem pouca influência na Tg do PLA associado ao resveratrol, (SOTO-VALDEZ; AURAS; PERALTA, 2011).

Com relação a Tm, verifica-se que os valores das amostras com adição de resveratrol, são sempre inferiores quando comparado com o PLA puro, fato verificado em AGUSTIN-SALAZAR *et al.* (2014).

O grau de cristalinidade foi calculado de acordo com a equação 2. Em vista dos resultados obtidos, o resveratrol provocou uma redução na cristalinidade do PLA. A cristalinidade diminuiu com o aumento da porcentagem de resveratrol devido ao efeito de plastificação do resveratrol na estrutura do PLA (SOTO-VALDEZ; AURAS e PERALTA, 2011).

#### 4.5 ANÁLISE MECÂNICA DE DUREZA *SHORE D*

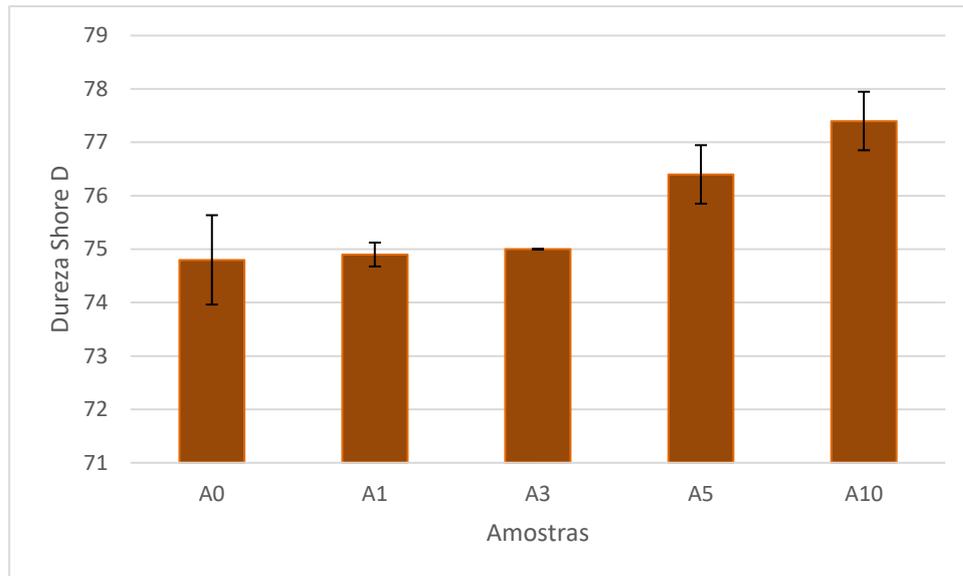
A dureza é uma propriedade mecânica cujo conceito se segue à resistência que um material, quando pressionado por outro material ou por marcadores padronizados, apresenta ao risco ou à formação de uma marca permanente (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2017).

Os valores da média das cinco amostras, mínimo e máximo encontrado, o desvio padrão estão apresentados na Tabela 9 e graficamente apresentados na Figura 18.

Tabela 9 - Valores dos valores médios, mínimos, máximos e desvio padrão da análise de dureza *Shore D* nos biopolímeros

Amostras	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
A0	74,8	74,0	76,0	0,8367
A1	74,9	74,5	75,0	0,2236
A3	75,0	75,0	75,0	0,0000
A5	76,4	76,0	77,0	0,5477
A10	77,4	77,0	78,0	0,5477

FONTE: Elaborado pela autora (2023).

Figura 18 – Gráfico da análise mecânica dureza *Shore D*

FONTE: Elaborado pela autora (2023).

A dureza do PLA está relacionada à sua composição química. A presença de grupos éster polares e regularmente distribuídos, afeta as interações físico-químicas entre as cadeias poliméricas, reduzindo a possibilidade de cisalhamento da cadeia durante a deformação física (PEREGO; CELLA, 2010).

O valor médio da dureza observado como 74,8 na amostra A0, ou seja, no PLA puro, sendo o encontrado em dados da literatura disponíveis para o PLA puro (ANSARI; KAMIL, 2022).

A amostra A10, com maior concentração de resveratrol apresentou maior resultado de dureza, ou seja, teve um aumento de 3,5% quando comparado com a amostra A0, não apresentando variação significativa em função da adição de resveratrol.

As amostras A1, A3 e A5 mostram resultados superiores quando comparado com a amostra A0. Com este resultado encontrado sugere-se que quando maior o teor de resveratrol, maior será a dureza, mas não significativamente.

Perego e Cella (2010), relata que o efeito da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), ou seja, quanto maior a  $T_g$ , maior será a dureza do material, sendo que o material não tem energia interna suficiente para permitir deslocamento de uma cadeia com relação a outra por mudanças conformacionais. O resveratrol tem as suas moléculas unidas por pontes de hidrogênio muito fortes e forças intermoleculares (como interações  $\pi-\pi$ ) (TIAN *et al.*, 2021).

Ao analisar a Tabela 9, observa-se que o PLA obteve um leve aumento na Tg com o aumento do resveratrol, sugerindo que esta leve aumento na dureza tem relação com a TG dos biopolímeros.

#### 4.6 INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER( FTIR)

A análise de FTIR é uma técnica onde é analisado os efeitos da incorporação de materiais na interação intermolecular, como ligações químicas e grupos funcionais Harris *et al.* (2020).

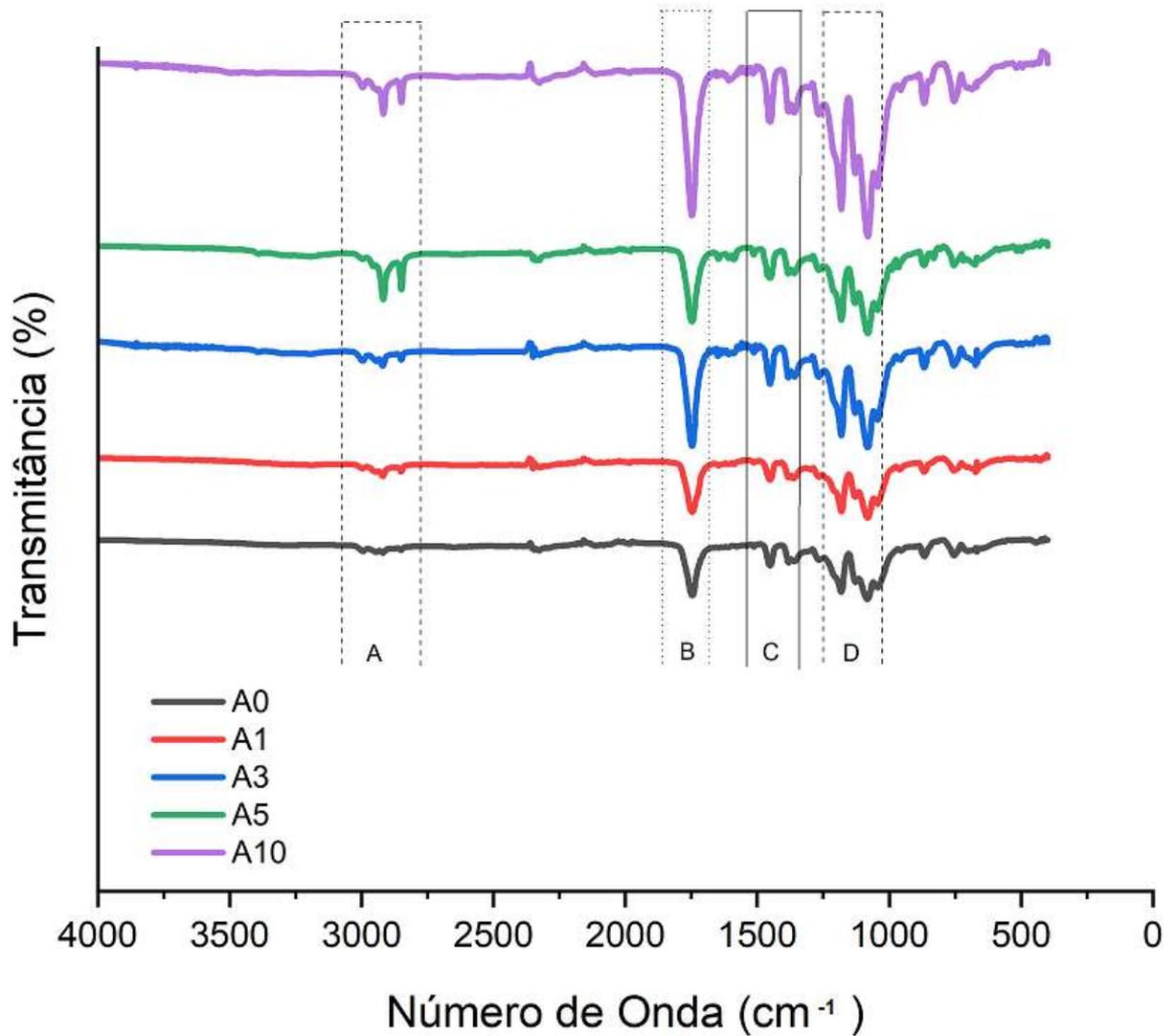
Os espectros de FTIR da amostra pura (A0) e amostras associadas (A1, A3, A5 e A10) estão apresentados na Figura 19, os valores, enquanto que as principais bandas obtidas encontram na Tabela 10.

Tabela 10 - Bandas da análise FTIR

Banda	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições da banda
A	3063 -2778	Estiramento C-H
B	1748	Conjunção C=O
C	1546-1350	Vibração CH <sub>3</sub>
D	1246-1024	Estiramento C-O-C

Fonte: Adaptado de Busollo (2021) e Harris *et al.* (2020)

Figura 19 – Gráfico da análise de FTIR dos biopolímeros

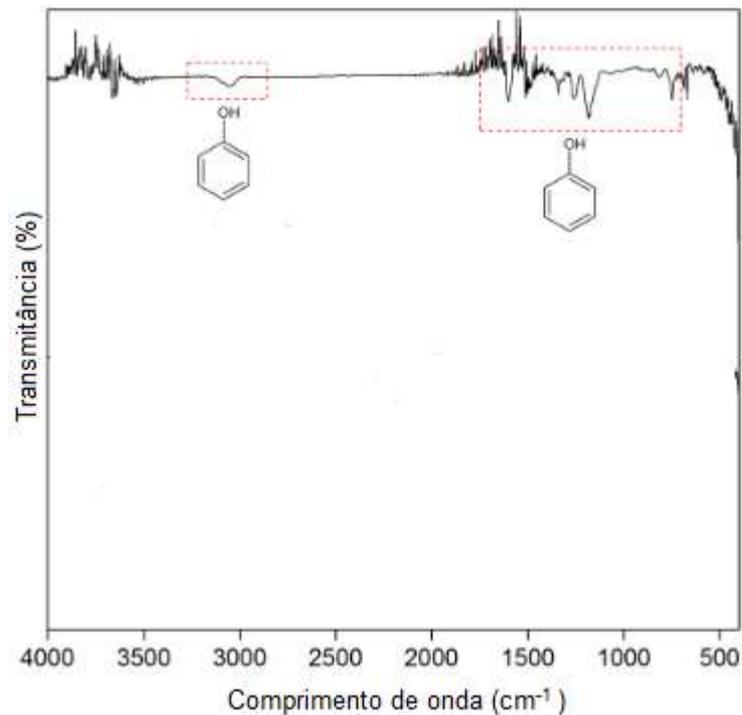


FONTE: Elaborado pela autora (2023).

A amostra A0 apresenta as bandas em 3063-2778 correspondente ao estiramento -CH (grupo CH<sub>3</sub>), em 1748 cm<sup>-1</sup>, associado ao estiramento carbonila (C=O). Essas duas bandas são as principais características do PLA.

A análise de FTIR do resveratrol, encontra-se na Figura 20.

Figura 20 – Análise de FTIR do resveratrol



Fonte: Adaptado de Silva *et al.* (2017).

Com a associação de 1% de resveratrol, a amostra A1, observou-se similaridade com o espectro do PLA puro (A0). Isso se deve ao fato do teor de resveratrol ser muito baixo.

Já com a amostra A10, observa-se aumento na intensidade das bandas entre 3063-2778 e 1748  $\text{cm}^{-1}$ . As duas bandas são do resveratrol, conforme pode-se observar na Figura 19. Este comportamento também é observado nas amostras A3 e A5, porém com menor intensidade.

Na literatura, é descrito que o resveratrol associado a outro polímero, neste caso o polietileno, afirma que o alongamento das bandas em 1100  $\text{cm}^{-1}$ , confirma a concentração ativa do resveratrol, isto é, quando maior a concentração de resveratrol, maior será o alongamento da banda (BUSOLO; LAGARON, 2015).

Não é observado deslocamento das bandas, mostrando que o PLA e o resveratrol reagem entre si.

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados nesse trabalho estão a avaliação da processabilidade e alterações nas propriedades do PLA quando associado ao resveratrol.

Reverente a reometria de torque, até a adição de 5% de resveratrol associado do PLA apresentou melhorias, após o aumento na concentração de resveratrol ao PLA, houve queda no rendimento.

Quanto mais elevado for o teor de resveratrol, maior será o resultado do índice de fluidez, a amostra com 10% de resveratrol teve um aumento de aproximadamente 4 vezes, quando comparado com o PLA puro.

A adição de resveratrol afetou significativamente a estabilidade térmica, diminuído em até 29°C o início da degradação do PLA, isto deve porque o início da degradação do resveratrol é inferior ao do PLA.

A temperatura de transição vítrea teve um aumento pouco significativo, como também é pouco relevante o aumento da dureza Shore D, com o aumento do teor de resveratrol nas amostras de PLA. A temperatura de fusão, teve uma redução pouco significativa.

O resveratrol e o PLA interagem entre si e há um aumento na intensidade das bandas com o aumento da porcentagem de resveratrol, conforme mostrado na análise de FTIR.

Com estes resultados, pode afirmar que não houve melhorias nas propriedades térmicas, quando o resveratrol é associado ao PLA.

### 5.1 TRABALHOS FUTUROS

A fim de progredir com os conhecimentos desta linha, seguem sugestões para futuras pesquisas relacionadas ao assunto discutido:

- Extração do resveratrol dos compostos vinícolas;
- Avaliar as propriedades mecânicas do PLA associado ao resveratrol (tração, impacto, compressão, etc.);
- Avaliação a biodegradação do PLA com resveratrol;

## REFERÊNCIAS

ABIPLAST. **PREVIEW 2022**. Disponível em: [https://www.abiplast.org/wp-content/uploads/2023/04/Preview2022\\_web.pdf](https://www.abiplast.org/wp-content/uploads/2023/04/Preview2022_web.pdf). Acesso em: 01 mai. 2023.

ACTIVE PHARMACEUTICA (Palhoça). **Certificado de Análises 271/20**. 2020. Acesso em: 10 mar. 2021.

AGÊNCIA BRASIL. **Oceanos em 2050 vão ter mais plástico do que peixes: países estudam formam de usar o material em menor quantidade**. Países estudam formam de usar o material em menor quantidade. Disponível em: <https://revistagalileu.globo.com/Ciencia/noticia/2016/01/oceanos-em-2050-vao-ter-mais-plastico-do-que-peixes.html>. Acesso em: 17 dez. 2020.

AGUSTIN-SALAZAR, Sarai *et al.* From Nutraceuticals to Materials: effect of resveratrol on the stability of polylactide. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, [S.L.], v. 2, n. 6, p. 1534-1542, 19 maio 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/sc5002337>. Acesso em: 22 dez. 2022.

AIMAN, Muhammad Afiq *et al.* Preparation, thermal degradation, and rheology studies for polylactic acid (PLA) and palm stearin (PS) blend: a review. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 63, p. 222-230, 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.420>. Acesso em: 01 ago. 2023.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2240:15**: Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness. 2021.

ANSARI, Anis A.; KAMIL, M.. Izod impact and hardness properties of 3D printed lightweight CF-reinforced PLA composites using design of experiment. **International Journal Of Lightweight Materials And Manufacture**, [S.L.], v. 5, n. 3, p. 369-383, set. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijlmm.2022.04.006>. Acesso em 18 jul. 2023.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15448-1:2008**: Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis Parte 1: Terminologia. Rio de Janeiro, 2008. 6 p..

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 9023:2015**: Termoplásticos - Determinação do índice de fluidez. Rio de Janeiro: Abnt, 2015.

BALLA, Evangelia *et al.* Poly(lactic Acid): a versatile biobased polymer for the future with multifunctional properties.: from monomer synthesis, polymerization techniques and molecular weight increase to pla applications. **Polymers**, [S.L.], v. 13, n. 11, p. 1822, 31 maio 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym13111822>. Acesso em: 17 dez. 2020.

BAUR, Joseph A.; SINCLAIR, David A.. Therapeutic potential of resveratrol: the in vivo evidence. **Nature Reviews Drug Discovery**, [S.L.], v. 5, n. 6, p. 493-506, 26 maio 2006. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nrd2060>.

BENVENUTO, Mark Anthony. **Industrial Organic Chemistry**. Berlin: Walter de Gruyter

Gmbh, 2017.

BLYLER, L. L.; DAANE, J. H.. An analysis of Brabender torque rheometer data. **Polymer Engineering And Science**, [S.L.], v. 7, n. 3, p. 178-181, jul. 1967. Wiley.  
<http://dx.doi.org/10.1002/pen.760070309>. Acesso em: 15 jul. 2023.

BONELLI, Andrei de Souza. **Estudo de compósitos obtido a partir de resíduos da indústria vinícola e do polímero biodegradável poli (ácido lático)**. 2020. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciências Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2020. Disponível em:  
<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/220064/PPCM0068-D.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 03 mai. 2023.

BOTTI, Silvia Cândida Corrêa Fernandes. **Extração e caracterização do resveratrol do bagaço da uva, análise comparativa entre métodos de secagem e comprovação da atividade biológica in vitro**. 2016. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Gestão e Tecnologia em Sistemas Produtivos, Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza Unidade, São Paulo, 2016.

BRASKEN (Brasil). **Poliolefinas: tabela de propriedades**. Tabela de propriedades. 2023. Disponível em:

<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiwytKOIZyCAxVxs5UCHX9wCVA4ChAWegQICxAB&url=https%3A%2F%2Fwww.braskem.com.br%2Fcms%2FPrincipal%2FCatalogo%2FDownload%3FCodigoCatalogo%3D5&usq=AOvVaw2s5psfQiL8WQicxL24se-J&opi=89978449>. Acesso em: 10 set. 2023.

BUSOLO, M.A.; LAGARON, J.M.. Antioxidant polyethylene films based on a resveratrol containing Clay of Interest in Food Packaging Applications. **Food Packaging And Shelf Life**, [S.L.], v. 6, p. 30-41, dez. 2015. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fpsl.2015.08.004>.

CAMPAGNA, Michela; RIVAS, Carmen. Antiviral activity of resveratrol. **Biochemical Society Transactions**, [S.L.], v. 38, n. 1, p. 50-53, 19 jan. 2010. Portland Press Ltd..  
<http://dx.doi.org/10.1042/bst0380050>. Acesso em: 24 fev. 2022.

CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião V.. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

CASALINI, Tommaso *et al.* A Perspective on Polylactic Acid-Based Polymers Use for Nanoparticles Synthesis and Applications. **Frontiers In Bioengineering And Biotechnology**, [S.L.], v. 7, p. 1-16, 11 out. 2019. Frontiers Media SA.  
<http://dx.doi.org/10.3389/fbioe.2019.00259>.

CONTE, Raffaele *et al.* Recent advances in “bioartificial polymeric materials” based nanovectors. In: TYLKOWSKI, Bartosz; WIESZCZYCKA, Karolina; JASTRZAB, Renata (ed.). **Polymer Engineering**. Berlin: Walter de Gruyter GmbH, 2017. Cap. 4, p. 117.

COUTINHO, Diego de Sá *et al.* Anti-Inflammatory Effects of Resveratrol: mechanistic insights. **International Journal Of Molecular Sciences**, [S.L.], v. 19, n. 6, p. 1812-1837, 20

jun. 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ijms19061812>.

DATTA, Rathin; HENRY, Michael. Lactic acid: recent advances in products, processes, and technologies : a review. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, [S.L.], v. 81, n. 7, p. 1119-1129, 2006. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.1486>.

DORAN, Pauline M.. **Bioprocess engineering principles**. 2. ed. Waltham: Elsevier, 2013.

ELSAWY, Moataz A. *et al.* Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 79, p. 1346-1352, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.143>.

EUROPEAN BIOPLASTICS (Alemanha). **Bioplastics market data**. 2023. Disponível em: <https://www.european-bioplastics.org/market/#>. Acesso em: 29 jul. 2023.

FENG, Yongqi *et al.* The crystallization behavior of poly(lactic acid) with different types of nucleating agents. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 106, p. 955-962, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.095>. Acesso em 06 abr. 2023.

GARCIA, Amauri; SPIM, Jaime Alvares; SANTOS, Carlos Alexandre dos. **Ensaio dos materiais**. 2. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2017. 365 p.

GOODRICH, Judson E.; PORTER, Roger S.. A rheological interpretation of torque-rheometer data. **Polymer Engineering And Science**, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 45-51, jan. 1967. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.760070112>. Acesso em: 25 jul. 2023.

GUPTA, A.P.; KUMAR, Vimal. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: a critique. **European Polymer Journal**, [S.L.], v. 43, n. 10, p. 4053-4074, out. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045>.

HAMAD, Kotiba *et al.* Polylactic acid blends: the future of green, light and tough. **Progress In Polymer Science**, [S.L.], v. 85, p. 83-127, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.001>.

HARRIS, Muhammad *et al.* Polylactic acid and high-density polyethylene blend: characterization and application in additive manufacturing. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 137, n. 48, p. 49602, 11 jul. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.49602>. Acesso em: 13 ago. 2023.

HARTMANN, M. H.. High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers. In: KAPLAN, D. L.. **Biopolymers from Renewable Resources**. Medford: Springer-Verlag, 1998.

JANG, M. *et al.* Cancer Chemopreventive Activity of Resveratrol, a Natural Product Derived from Grapes. **Science**, [S.L.], v. 275, n. 5297, p. 218-220, 10 jan. 1997. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.275.5297.218>.

JAMSHIDIAN, Majid *et al.* Poly-Lactic Acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. **Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety**, [S.L.], v. 9, n. 5, p. 552-571, 26 ago. 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>.

JAYAPRAKASH, J s; GOWDA, D V; KULKARNI, Pk. Therapeutic application of Resveratrol in human diseases. **International Journal Of Research In Pharmaceutical Sciences**, [S.L.], v. 11, n. 2, p. 1447-1456, 3 abr. 2020. GP Innovations Pvt. Ltd.. <http://dx.doi.org/10.26452/ijrps.v11i2.2017>.

KLEMANN, Laísa Cristina. **Influência da adição de subprodutos da indústria vinícola nas propriedades do polímero biodegradável poli (ácido láctico)**. 2018. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciências Mecânicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2018.

KING, Robert E.; BOMSER, Joshua A.; MIN, David B.. Bioactivity of Resveratrol. **Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety**, [S.L.], v. 5, n. 3, p. 65-70, jul. 2006. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1541-4337.2006.00001.x>.

KOLTZENBURG, Sebastian; MASKOS, Michael; NUYKEN, Oskar. **Polymer Chemistry**. Berlin: Springer, 2017.

KHOO, R.Z.; ISMAIL, H.; CHOW, W.s.. Thermal and Morphological Properties of Poly (Lactic Acid)/Nanocellulose Nanocomposites. **Procedia Chemistry**, [S.L.], v. 19, p. 788-794, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.086>. Acesso em 05 jul. 2023.

LODI, Paulo César. **Aspectos de degradação de geomembranas poliméricas de polietileno de alta densidade (PEAD) e de poli (cloreto de vinila) (PVC)**. 2003. 354 f. Tese (Doutorado) - Curso de Geotécnica, Universidade de Sao Paulo, São Carlos, 2003.

LANGCAKE, P.; PRYCE, R.J.. The production of resveratrol by *Vitis vinifera* and other members of the Vitaceae as a response to infection or injury. **Physiological Plant Pathology**, [S.L.], v. 9, n. 1, p. 77-86, jul. 1976. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0048-4059\(76\)90077-1](http://dx.doi.org/10.1016/0048-4059(76)90077-1).

LASPRILLA, Astrid J.R. *et al.* Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. **Biotechnology Advances**, [S.L.], v. 30, n. 1, p. 321-328, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.06.019>.

LEHERMEIER, Hans J. *et al.* Gas permeation properties of poly(lactic acid). **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 190, n. 2, p. 243-251, set. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388\(01\)00446-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388(01)00446-x). Acesso em 23 jul. 2023.

LI, Ge *et al.* Synthesis and Biological Application of Polylactic Acid. **Molecules**, [S.L.], v. 25, n. 21, p. 5023, 29 out. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules25215023>. Acesso em: 20 ago. 2021.

LIU, Chunyan *et al.* Resveratrol in *Vitis* berry skins and leaves: their extraction and analysis by hplc. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 136, n. 2, p. 643-649, jan. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.08.017>.

LUCINTEL (Dallas). **Polylactic Acid Market Trends, Opportunities and Competitive Analysis [2023-2028]**. 2023. Disponível em: <https://www.lucintel.com/polylactic-acid->

market.aspx?gclid=CjwKCAjwxr2iBhBJEiwAdXECw9BdD\_Rr92kbOSdTn0DtWvNejA8D88uMyBNdz9etqeGvchG2s8kk1BoCPCQQA\_VD\_BwE. Acesso em: 29 jul. 2023.

LUNT, James. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. **Polymer Degradation And Stability**, [S.L.], v. 59, n. 1-3, p. 145-152, jan. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910\(97\)00148-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910(97)00148-1).

MELIK, D. H.; SCHECHTMAN, L. A.. Biopolyester melt behavior by torque rheometry. **Polymer Engineering And Science**, [S.L.], v. 35, n. 22, p. 1795-1806, nov. 1995. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.760352209>. Acesso em: 01 jul. 2023

MELLO, Loiva Maria Ribeiro de; MACHADO, Carlos Alberto Ely. **Vitivinicultura brasileira: panorama 2019**. 2020. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/215377/1/COMUNICADO-TECNICO-214-Publica-602-versao-2020-08-14.pdf>. Acesso em: 24 fev. 2021.

NANNI, A. *et al.* Thermal and UV aging of polypropylene stabilized by wine seeds wastes and their extracts. **Polymer Degradation And Stability**, [S.L.], v. 165, p. 49-59, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.04.020>.

NATUREWORKS. **Ingeo™ Biopolymer 3251D Technical Data Sheet Injection Molding Process Guide**. Disponível em: [https://www.natureworksllc.com/~/\\_media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet\\_3251D\\_injection-molding\\_pdf.pdf](https://www.natureworksllc.com/~/_media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_3251D_injection-molding_pdf.pdf). Acesso em: 17 dez. 2020.

NISHIDA, Haruo. THERMAL DEGRADATION. In: AURAS, Rafael *et al* (ed.). **Poly (Lactic Acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications**. [S.L.]: John Wiley & Sons, Inc., 2010. Cap. 23. p. 401-412.

NOFAR, Mohammadreza *et al.* Poly (lactic acid) blends: processing, properties, and applications. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 125, p. 307-360, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.002>.

NONOMURA, S.; KANAGAWA, H.; MAKINOTO, A. **Chemical constituents of polygonaceous plants. i. studies on the components of ko-j o- kon. (polygonum cuspidatum sieb. et zucc.)**. Yakugaku zasshi: Journal of the Pharmaceutical Society of Japan. Vol. 83. p. 988-990. 1963.

ORALLO, F.. Comparative Studies of the Antioxidant Effects of Cis- and Trans- Resveratrol. **Current Medicinal Chemistry**, [S.L.], v. 13, n. 1, p. 87-98, 1 jan. 2006. Bentham Science Publishers Ltd.. <http://dx.doi.org/10.2174/092986706775197962>.

PANG, Xuan *et al.* Polylactic acid (PLA): research, development and industrialization. **Biotechnology Journal**, [S.L.], v. 5, n. 11, p. 1125-1136, nov. 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/biot.201000135>.

PASCUAL-MARTÍ, M *et al.* Supercritical fluid extraction of resveratrol from grape skin of *Vitis vinifera* and determination by HPLC. **Talanta**, [S.L.], v. 54, n. 4, p. 735-740, 30 maio 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0039-9140\(01\)00319-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0039-9140(01)00319-8).

PEREGO, Gabriele; CELLA, Gian Domenico. MECHANICAL PROPERTIES. In: AURAS, Rafael *et al.* **Poly (Lactic Acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications.** Danvers: John Wiley & Sons, Inc., 2010. p. 141. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470649848>. Acesso em: 13 dez. 2020.

PEREIRA, Renato Brisigueli; MORALES, Ana Rita. Estudo do comportamento térmico e mecânico do PLA modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [S.L.], v. 24, n. 2, p. 198-202, 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.042>.

PESSOA, Alcidênio Soares. **Produção e caracterização de cocristais de resveratrol por técnicas a baixa pressão em meio supercrítico.** 2018. 174 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós- Graduação em Engenharia de Alimentos da, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

PRETULA, Julia; SLOMKOWSKI, Stanislaw; PENCZEK, Stanislaw. Polylactides— Methods of synthesis and characterization. **Advanced Drug Delivery Reviews**, [S.L.], v. 107, p. 3-16, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.addr.2016.05.002>.

PUBCHEM. **Resveratrol.** Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Resveratrol#datasheet=LCSS>. Acesso em: 13 dez. 2020.

QI, Xiang; REN, Yiwei; WANG, Xingzu. New advances in the biodegradation of Poly(lactic acid). **International Biodeterioration & Biodegradation**, [S.L.], v. 117, p. 215-223, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.01.010>.

RABELO, Letícia Heldt *et al.* Development and Characterization of PLA Composites with High Contents of a Brazilian Refractory Clay and Improved Fire Performance. **Materials Research**, [S.L.], v. 25, n. , p. 1-11, 03 set. 2022. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2021-0444>.

RASAL, Rahul M.; JANORKAR, Amol V.; HIRT, Douglas E.. Poly(lactic acid) modifications. **Progress In Polymer Science**, [S.L.], v. 35, n. 3, p. 338-356, mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003>.

RHOADES, Alicyn; PANTANI, Roberto. Poly (Lactic Acid): flow-induced crystallization. In: LORENZO, Maria Laura di; ANDROSCH, René (ed.). **Thermal Properties of Bio-based Polymers.** Cham: Springer Nature, 2019. p. 106.

SAADI, Zoubida *et al.* Fungal Degradation of Poly(l-lactide) in Soil and in Compost. **Journal Of Polymers And The Environment**, [S.L.], v. 20, n. 2, p. 273-282, 14 dez. 2011. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-011-0399-9>.

SAKAI, Wataru; TSUTSUMI, Naoto. PHOTODEGRADATION AND RADIATION DEGRADATION. In: AURAS, Rafael *et al.* **Poly (Lactic Acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications.** [S.L.]: John Wiley & Sons, Inc., 2010. Cap. 24, p. 413.

SAEIDLOU, Sajjad *et al.* Poly (lactic acid) crystallization. **Progress In Polymer Science**, [S.L.], v. 37, n. 12, p. 1657-1677, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005>.

SIN, Lee Tin; TUEEN, Bee Soo. **Polylactic Acid**: a practical guide for the processing, manufacturing, and applications of PLA. 2. ed. Chadds Ford: Elsevier, 2019.

SIN, Lee Tin; RAHMAT, Abdul Razak; RAHMAN, Wan Azian Wan Abdul. **Polylactic Acid**: PLA Biopolymer Technology and Applications. Kidlington: Elsevier, 2012.

SINGHVI, M.s.; ZINJARDE, S.s.; GOKHALE, D.V.. Polylactic acid: synthesis and biomedical applications. **Journal Of Applied Microbiology**, [S.L.], v. 127, n. 6, p. 1612-1626, 17 jun. 2019. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/jam.14290>.

SILVA, Rita de Cássia da *et al.* Resveratrol: a thermoanalytical study. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 237, p. 561-565, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.05.146>.

SOTO-VALDEZ, Herlinda; AURAS, Rafael; PERALTA, Elizabeth. Fabrication of poly (lactic acid) films with resveratrol and the diffusion of resveratrol into ethanol. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 121, n. 2, p. 970-978, 25 fev. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.33687>.

TAKÁCS, Kata *et al.* Processing Stabilization of Polyethylene with Grape Peel Extract: effect of extraction technology and composition. **Molecules**, [S.L.], v. 28, n. 3, p. 1011, 19 jan. 2023. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules28031011>. Acesso em: 10 out. 2022.

TECHNICAL, Ta Instruments. **DISCOVER the WORLD'S FINEST line of DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETERS**. 2023. Disponível em: <https://www.tainstruments.com/pdf/brochure/Discovery-DSC-Brochure.pdf>. Acesso em: 21 ago. 2023.

TECHNICAL, Ta Instruments. **TA INSTRUMENTS Q SERIES™ THERMOGRAVIMETRIC ANALYZERS**. 2023. Disponível em: [https://www.tainstruments.com/pdf/literature/OLD\\_tgabrochure.pdf](https://www.tainstruments.com/pdf/literature/OLD_tgabrochure.pdf). Acesso em: 21 ago. 2023.

THERMO FISHER SCIENTIFIC INC (Estados Unidos da América). **Thermo Scientific Measuring Mixer and Extruder System**: haake polylab os open system. HAAKE PolyLab OS Open System. 2023. Disponível em: <http://www.rheologysolutions.com/downloads/product%20brochures/Thermo%20Scientific%20HAAKE%20PolyLab%20OS%20Brochure.pdf>. Acesso em: 21 ago. 2023.

TIAN, Yazhou *et al.* A resveratrol-based epoxy resin with ultrahigh Tg and good processability. **European Polymer Journal**, [S.L.], v. 147, p. 110282, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110282>. Acesso em: 25 nov. 2021.

TIAN, Yazhou *et al.* A renewable resveratrol-based epoxy resin with high TG, excellent mechanical properties, and low flammability. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 383,

p. 1-11, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2019.123124>. Acesso em: 25 nov. 2021.

YANG, Xuan; LI, Xun; REN, Jinyu. From French Paradox to Cancer Treatment: anti-cancer activities and mechanisms of resveratrol. **Anti-Cancer Agents In Medicinal Chemistry**, [S.L.], v. 14, n. 6, p. 806-825, 16 jun. 2014. Bentham Science Publishers Ltd.. <http://dx.doi.org/10.2174/1871520614666140521121722>. Acesso em: 20 mar 2021.

WANG, Junjun *et al.* Biodegradable, Flexible, and Transparent Conducting Silver Nanowires/Polylactide Film with High Performance for Optoelectronic Devices. **Polymers**, [S.L.], v. 12, n. 3, p. 604-617, 6 mar. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym12030604>.

WANG, Yan *et al.* An LC-MS Method for Analyzing Total Resveratrol in Grape Juice, Cranberry Juice, and in Wine. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 50, n. 3, p. 431-435, jan. 2002. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf010812u>. Acesso em: 20 mar 2021.

ZAABA, Nor Fasihah; JAAFAR, Mariatti. A review on degradation mechanisms of polylactic acid: hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation. **Polymer Engineering & Science**, [S.L.], v. 60, n. 9, p. 2061-2075, set. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.25511>.