



ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SOLUÇÕES DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO) EM SOLVENTE BIORRENOVÁVEL PARA APLICAÇÃO EM MEMBRANAS

Nathália F. Livinalli¹; Lilian V. R. Beltrami¹; Camila Baldasso¹

*1 – Universidade de Caxias do Sul – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias
nflivinalli@ucs.br*

Palavras-Chave: Biorrenovável, Reologia, Membranas Poliméricas, Poli (ácido láctico)

Introdução

A busca por processos industriais de menor impacto ambiental impulsionou o desenvolvimento de materiais com esta característica, destacando polímeros e solventes biorrenováveis e biodegradáveis. Neste cenário, o poli (ácido láctico), PLA, surge como uma alternativa promissora aos polímeros de origem fóssil. No que diz respeito à produção de membranas, a substituição de solventes orgânicos convencionais por solventes biorrenováveis provoca alterações significativas nas propriedades físico-químicas e no comportamento reológico das soluções precursoras.

A interação entre o polímero e o solvente utilizado na solução é um importante fator no preparo da membrana, pois essas interações influenciam diretamente a cinética de transporte de massa no momento da formação da estrutura. Essa afinidade define a barreira para precipitação, influenciando a formação de poros ou de uma matriz densa e seletiva (Kahrs; Gühlstorf; Schwellenbach, 2020). Nesse contexto, parâmetros como a reologia da solução determinam como ocorrem a fluidez e a deformação do material, sendo fortemente influenciados pela viscosidade, que promove uma resistência interna ao movimento molecular e à troca de solvente no banho de coagulação. A viscosidade das soluções poliméricas diminui sob altas taxas de cisalhamento, facilitando o espalhamento. Contudo, uma viscosidade muito baixa pode gerar defeitos estruturais enquanto uma muito alta pode impedir uma difusão eficiente do não-solvente, gerando uma camada superficial densa e de baixa permeabilidade (Zhang et al., 2010).

O PLA apresenta propriedades reológicas altamente sensíveis às mudanças nas condições de processo. O aumento da concentração do polímero gera maior emaranhamento das cadeias poliméricas e eleva a viscosidade. A temperatura atua na redução da viscosidade, facilitando o espalhamento, mas acelerando a precipitação. Outro fator é a cristalinidade do PLA, que pode afetar a resistência mecânica da membrana (Yoo; Jeong; Choi, 2021). A utilização de solventes verdes pode redefinir a reologia da solução de PLA, tornando o ajuste da viscosidade necessário para atingir um regime viscoelástico em que a formação da membrana ocorra sem colapsar. Aditivos como polímeros hidrofílicos ou espessantes podem garantir a integridade da estrutura da solução durante a precipitação (Tan; Rodrigue, 2019). Soluções com menor viscosidade favorecem a formação de *macrovoids* devido à rápida troca de solvente, enquanto viscosidades maiores favorecem estruturas mais densas.



O sucesso do processamento de membranas por *casting* depende estritamente do domínio prévio das propriedades reológicas da solução precursora. Nesse sentido, compreender a influência da concentração de PLA em sistemas totalmente biorrenováveis é fundamental para otimizar a processabilidade e mitigar falhas estruturais pré-coagulação. Diante do exposto, este trabalho objetiva investigar o impacto da variação da concentração de PLA na viscosidade e no comportamento reológico de soluções verdes, fornecendo bases sólidas para o desenvolvimento de membranas sustentáveis aplicadas em processos de separação.

Materiais e Métodos

Materiais

Os materiais utilizados para a síntese das membranas incluíram o biopolímero PLA em pellets da NatureWorks® e o solvente Cireno® proveniente de Sigma – Aldrich Chemistry, a água destilada será aplicada como não-solvente no banho de coagulação (Nguyen et al., 2021; Marino et al., 2019).

Métodos

O estudo do comportamento reológico das soluções de síntese (10%, 15% e 20% m/m), foi avaliado por viscosimetria rotacional e reologia avançada. A viscosidade dinâmica foi medida em um viscosímetro Brookfield (DV-II + Pro spindle 63, 100 RPM). Paralelamente, ensaios estacionários e dinâmicos foram conduzidos em um reômetro Anton Paar (MCR 502, placa-placa 25 mm) através de quatro programações: curvas de fluxo isotérmicas (75°C) sob taxas de cisalhamento de 0,1 a 1000 s⁻¹ e varreduras oscilatórias de frequência (0,1 a 10 Hz) na Região de Viscoelasticidade Linear.

Resultados e Discussão

A avaliação do comportamento reológico das soluções precursoras, variando-se a concentração do polímero (10%, 15% e 20% m/m), foi realizada com o intuito de compreender e definir a formulação ideal para a posterior produção das membranas. Os resultados obtidos no reômetro a 75 °C foram organizados na Tabela 2 para fins de comparação em condições idênticas de ensaio. Quando se aumenta a concentração de sólidos em uma solução polimérica homogênea, a tendência esperada é um aumento exponencial ou linear da viscosidade, devido ao maior número de cadeias poliméricas por unidade de volume e ao consequente incremento nos emaranhamentos macromoleculares. No entanto, nos ensaios realizados a 75 °C, observou-se um comportamento atípico, divergindo da resposta convencional do sistema.

Inicialmente, as soluções foram testadas em um viscosímetro rotacional Brookfield, operando com o *spindle* 63 a uma rotação fixa de 100 RPM. Neste ensaio preliminar, a solução contendo 10% m/m de PLA registrou uma viscosidade dinâmica de 1045,0 mPa·s a 25,0 °C, a qual declinou para 834,6 mPa·s quando aquecida a 33,9 °C. Esse decréscimo evidencia o comportamento termodependente do sistema, em que o aumento da energia térmica intensifica a agitação molecular e reduz as forças de coesão intermolecular, facilitando o escoamento. Não foi possível mensurar a viscosidade das soluções mais concentradas (15% e 20% m/m) com



este equipamento, pois, na faixa de temperatura operacional do viscosímetro, estas soluções apresentaram um comportamento de gel e altíssima consistência.

Sendo assim, os testes reológicos avançados foram conduzidos sob duas metodologias distintas: (i) ensaios isotérmicos a 75 °C, com variação linear da taxa de cisalhamento de 0,1 a 1000 s⁻¹; e (ii) varredura de frequência de 0,1 a 10 Hz a 75 °C, seguida por uma rampa térmica dinâmica de 20 °C a 100 °C. Sob a condição isotérmica de 75 °C, a solução com menor concentração de PLA (10% m/m) apresentou a maior viscosidade dinâmica entre as amostras, atingindo 147,0 mPa·s. Em contrapartida, as soluções com concentrações nominais mais elevadas (15% e 20% m/m) exibiram viscosidades significativamente inferiores sob o mesmo regime térmico, registrando valores de 51,9 mPa·s e 84,6 mPa·s, respectivamente.

Essa redução anômala na viscosidade das soluções mais concentradas pode ser justificada por diferentes mecanismos físico-químicos e termodinâmicos que atuam paralelamente. A solução de 10% m/m sofreu em menor nível o processo de degradação ao longo da agitação e do aquecimento, preservando de forma mais eficiente suas cadeias macromoleculares mais emaranhadas e longas. Em contrapartida, nas amostras de 15% e 20% m/m, a maior dissipação de energia necessária para a solubilização e o atrito viscoso podem ter induzido a degradação térmica ou hidrolítica do PLA, gerando a clivagem das ligações éster e reduzindo sua massa molar média, o que resulta em um menor atrito interno e na consequente diminuição da viscosidade macroscópica. Esse comportamento é consistente com o descrito na literatura para o processamento de PLA, no qual a cisão hidrolítica das ligações éster é apontada como um dos processos de degradação mais rápidos e efetivos sofridos por poliésteres alifáticos, sendo associada a reações de cisão aleatória de cadeia induzidas termicamente e por hidrólise, que resultam em redução da massa molar e da viscosidade (Signori; Coltelli; Bronco, 2009).

Outro fator determinante envolve a termodinâmica da mistura e a concentração ideal da blenda polímero-solvente. A formulação de 10% m/m representa uma condição em que são maximizadas as interações intermoleculares favoráveis entre os grupos funcionais do solvente biorrenovável e da matriz de PLA. A compatibilidade estequiométrica dessas quantidades favorece o estabelecimento de uma rede polimérica organizada, estável e mais resistente ao escoamento em repouso. Por outro lado, a presença de uma quantidade excessiva de soluto nas concentrações de 15% e 20% m/m pode interferir no processo de solvatação e induzir a autoassociação, ou seja, interações do polímero consigo mesmo. Isso resulta no aumento da aglomeração e na segregação de fases em pontos específicos da solução, atuando como regiões de deslizamento interfacial que reduzem a resistência ao fluxo. Esse comportamento é coerente com estudos sobre separação de fases em soluções de poli (ácido láctico), nos quais o aumento da concentração polimérica e as condições termodinâmicas do sistema solvente/polímero favorecem pontos de turbidez (cloud points) mais baixos e a formação de domínios segregados, associados a mudanças abruptas nas propriedades reológicas da solução (Mannella et al., 2016).

Durante a rampa de aquecimento e sob cisalhamento, a solução de 10% m/m apresentou um comportamento pseudoplástico característico, onde a aplicação do esforço provoca o alinhamento das macromoléculas na direção do fluxo e a redução gradual da viscosidade. Quando a temperatura de operação estabiliza em 75 °C, a solução de 10% m/m assume um



comportamento newtoniano estável, mantendo sua viscosidade constante em 147,0 mPa·s. Já as soluções de 15% e 20% m/m sofrem uma queda mais brusca na viscosidade durante a rampa térmica devido à degradação acelerada, atingindo a temperatura operacional com valores excessivamente baixos. Conforme a literatura, a fluidez excessiva gera instabilidade no escoamento e inviabiliza o processamento homogêneo no espalhamento industrial (Schrüfer et al., 2020; Kontou et al., 2024; Carrasco-Fernández et al., 2024; Mousavi et al., 2023).

Ao confrontar esses resultados com a literatura, Gomez d'Ayala et al. (2024) reportaram uma viscosidade de 16.800 mPa·s para uma solução de PLA/Cireno a 25,7 °C, patamar de alta viscosidade que se alinha aos valores encontrados a 25,7 °C para a solução de 10% m/m neste estudo (1.500 mPa·s). Esses dados evidenciam que o PLA apresenta um emaranhamento molecular superior em solução quando comparado a outros sistemas poliméricos e até com outros solventes, como a Dimetil Isosorbida (~8.000 cP). Soluções para membranas preparadas com outras matrizes poliméricas, tais como a Polifenilsulfona (PPSU) ou misturas contendo Poliamida 11 (PA11), costumam exibir viscosidades iniciais significativamente menores, situadas na ordem de 300 a 800 mPa·s (Walha et al., 2016; Shukla et al., 2025). Portanto, devido à sua maior estabilidade térmica, resistência à degradação e adequada viscosidade newtoniana a 75 °C, a solução de 10% m/m de PLA foi definida como a formulação ideal para o preparo e a síntese das membranas.

Tabela 1 - Resultados de Viscosidade dinâmica soluções de preparo.

Concentração de Síntese (% m/m)	Viscosidade Dinâmica a 25,0 °C (mPa·s)	Viscosidade Dinâmica a 75,0 °C (mPa·s)	Perfil Reológico
10%	1045	147	Newtoniano Puro a 75 °C. Sob rampa térmica (20-100 °C), demonstra caráter Pseudoplástico.
15%	-	51,9	Newtoniano. Viscosidade constante ao longo de quase todo o cisalhamento.
20%	-	84,6	Newtoniano.

Fonte: A Autora (2026)

Conclusões

A investigação do comportamento reológico das soluções precursoras de PLA em solvente biorrenovável revelou que a variação da concentração polimérica altera profundamente a estabilidade e a viscosidade do sistema, contrariando a tendência teórica convencional de aumento contínuo de viscosidade em concentrações mais elevadas. Verificou-



se que as formulações de 15% e 20% m/m sofreram degradação termomecânica e fenômenos de autoassociação, os quais reduziram acentuadamente suas viscosidades a 75 °C (51,9 mPa·s e 84,6 mPa·s, respectivamente), inviabilizando a processabilidade industrial. Em contrapartida, a solução de 10% m/m preservou a integridade das cadeias macromoleculares e otimizou as interações com o solvente verde. Esta formulação apresentou comportamento pseudoplástico durante o cisalhamento e estabilizou-se em um patamar newtoniano de 147,0 mPa·s a 75 °C, demonstrando ser a matriz ideal em termos de fluidez, estabilidade e resistência ao escoamento para subsidiar com segurança o futuro processamento de membranas por *casting*.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC), da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Referências

CARRASCO F, SANTANA PÉREZ O, MASPOCH ML. Kinetics of the Thermal Degradation of Poly(lactic acid) and Polyamide Bioblends. **Polymers (Basel)**. 2021 Nov 19;13(22):3996. doi: 10.3390/polym13223996. PMID: 34833295; PMCID: PMC8621555.

CARRASCO-FERNÁNDEZ, M. et al. Innovative Poly(lactic Acid) Blends: Exploring the Impact of the Diverse Chemical Architectures from Itaconic Acid. **Polymers**, v. 16, n. 19, p. 2780, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym16192780>. Acesso em: 21 jul. 2026.

GOMEZ D'AYALA, G. et al. Enhancing Sustainability in PLA Membrane Preparation through the Use of Biobased Solvents. **Polymers**, v. 16, n. 14, p. 2024, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym16142024>. Acesso em: 21 jul. 2026.

KAHRS, C.; GÜHLSTORF, T.; SCHWELLENBACH, J. Influences of different preparation variables on polymeric membrane formation via nonsolvent induced phase separation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 21, p. 48852, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.48852>. Acesso em: 21 jul. 2026.

KONTOU, E.; CHARITOS, I.; DROUGKAS, A. Modeling the Fundamental Viscoelastic Properties of Poly(lactic Acid (PLA) and PLA/Nanocomposites in a Unified Manner. **Nanomaterials**, v. 14, n. 13, p. 1116, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano14131116>. Acesso em: 21 jul. 2026.

MANNELLA G. A. et al. Phase separation of polymer blends in solution: A case study. **European Polymer Journal**, v. 79, p. 176-186. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.04.025>. Acesso em: 21 jul. 2026.



MARINO, T. et al. New frontiers in sustainable membrane preparation: Cyrene™ as green bioderived solvent. **Journal of Membrane Science**, v. 580, p. 224–234, 15 jun. 2019.

MOUSAVI, S. et al. A critical review with emphasis on the rheological behavior and properties of polymer solutions and their role in membrane formation, morphology, and performance. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 319, p. 102986, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102986>. Acesso em: 21 jul. 2026.

NGUYEN, T. T. et al. Removal of cationic dye using polyvinyl alcohol membrane functionalized by D-glucose and ágar. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, p. 101908, 1 abr. 2021.

SIGNORI, F.; COLTELLI, M.-B.; BRONCO, S. Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 1, p. 74–82, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.004>

SCHRÜFER, S. et al. A Novel Simple Approach to Material Parameters from Commonly Accessible Rheometer Data. **Polymers**, v. 12, n. 6, p. 1276, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym12061276>. Acesso em: 21 jul. 2026.

SHUKLA, A. K.; ALAM, J.; ALHOSHAN, M. Rheological behavior of polyphenylsulfone-organic additives solutions: a key factor in membrane fabrication process. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 64, n. 3, p. 329–349, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/25740881.2024.2400655>. Acesso em: 21 jul. 2026.

TAN, X.; RODRIGUE, D. A Review on Porous Polymeric Membrane Preparation. Part I: Production Techniques with Polysulfone and Poly (Vinylidene Fluoride). **Polymers**, v. 11, n. 7, p. 1160, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym11071160>. Acesso em: 21 jul. 2026.

WALHA, F. et al. Rheological, Morphological and Mechanical Studies of Sustainably Sourced Polymer Blends Based on Poly(Lactic Acid) and Polyamide 11. **Polymers**, v. 8, n. 3, p. 61, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym8030061>. Acesso em: 21 jul. 2026.

YOO, H.; JEONG, S.; CHOI, S. Analysis of the rheological property and crystallization behavior of polylactic acid (Ingeo™ Biopolymer 4032D) at different process temperatures. **e-Polymers**, v. 21, n. 1, p. 702–709, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/epoly-2021-0071>. Acesso em: 21 jul. 2026.

ZHANG, Z. et al. Effect of zero shear viscosity of the casting solution on the morphology and permeability of polysulfone membrane prepared via the phase-inversion process. **Desalination**, v. 260, n. 1-3, p. 43–50, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.002>. Acesso em: 21 jul. 2026.