

Estudo sobre a formação de microporos em filmes de PLA e em blendas PLA/PBAT pelo método *breath figure*

Study on formation of microporous in PLA films and PLA/PBAT blends by breath figure method

DOI:10.34117/bjdv7n2-360

Recebimento dos originais: 10/01/2021

Aceitação para publicação: 19/02/2021

Fernanda Nardo Cobo

Mestre em Química pela Universidade de Londrina (UEL)
Instituição: UEL -Universidade Estadual de Londrina
Endereço: Rod. Celso Garcia Cid,
PR, 445 Km 380, Londrina-PR, Brasil
fe.nardocobo@gmail.com

Lolita Guttuzzo

Discente de Química pela Universidade de Londrina (UEL)
Instituição: UEL -Universidade Estadual de Londrina
Endereço: Rod. Celso Garcia Cid,
PR, 445 Km 380, Londrina-PR, Brasil
lolitaguttuzzo17@gmail.com

Gizilene Maria de Carvalho

Doutora em Ciências (área Físico Química), pela Universidade Federal de São Carlos
Instituição: UEL -Universidade Estadual de Londrina/
Endereço: Rod. Celso Garcia Cid,
PR, 445 Km 380, Londrina-PR, Brasil
gizilene@uel.br

RESUMO

Filmes microporosos de PLA puro e de blendas PLA/PBAT foram preparados pelo método de automontagem denominado *breath figure*. Diferentes fatores influenciam a formação dos poros, entre eles foram investigados o efeito do solvente, da concentração, da natureza dos polímeros PLA e PBAT e da adição de PBAT em blendas PLA/PBAT com composição 95/5 e 70/30. As imagens de microscopia óptica mostraram que o diclorometano é o melhor solvente para obter poros com tamanhos mais regulares nos filmes de PLA puro e nas blendas com composição 95/5. A estrutura linear dos polímeros PLA e PBAT não contribuíram para a estabilizar e evitar a coalescência das gotículas de água, resultando em poros com distribuição de tamanho aleatória. Blendas contendo 5 e 30% de PBAT apresentaram poros com tamanhos mais regulares para soluções preparadas com concentrações de 1 e 2% (m/v).

Palavras-chave: Superfícies porosas, *breath figures*, blendas.

ABSTRACT

Microporous films of pure PLA and PLA/PBAT blends were prepared by the self-assembly method called *breath figure*. Different influence the pore formation, among

them the effect of the solvent, concentration, nature of PLA and PBAT polymers and the addition of PBAT in blends of PLA/PBAT with composition 95/5 and 70/30 were investigated. Images of optical microscopy showed that dichloromethane is the best solvent to obtain pores with more regular in the pure PLA films and in the blend with 95/5 composition. The linear structure of the PLA and PBAT polymers did not contribute to stabilize and prevent water droplets from coalesce, available with random size distribution. Blends containing 5 and 30% of PBAT exhibited pores with more regular size for solutions prepared with concentration of 1 and 2 % (w/v).

Keywords: Porous surfaces, breath figures, blends.

1 INTRODUÇÃO

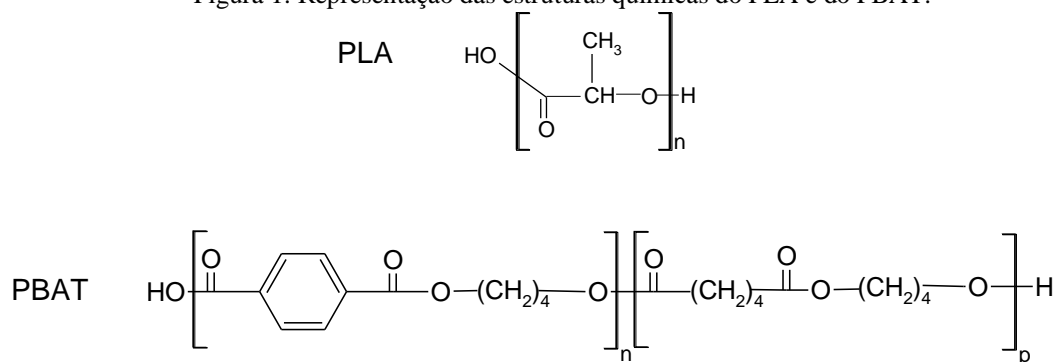
Filmes poliméricos com estruturas porosas ordenadas têm atraído considerável interesse em diversas áreas por suas promissoras aplicações, como na produção de superfícies super hidrofóbicas, substratos para cultura celular, membranas de separação, sensores e templates (LIU et al., 2019; HUANG et al., 2014; ZHANG et al., 2014; YABU, 2018; COLOMBO et al., 2015).

Nas últimas décadas, o método de automontagem denominado *breath figure* (BF) tem sido amplamente empregado na produção de filmes poliméricos micro ou nanoporosos, especialmente por sua versatilidade e custo reduzido. Neste método, gotículas de água agem como template de sacrifício para a obtenção dos poros (ZHANG, BAI, LI, 2015). WIDAWSKI, PAWISO e FRANÇOIS (1994) foram os primeiros a relataram o método BF na produção de filmes microporosos. Os autores produziram poros auto-organizados, com diâmetros de 0,2 - 10 μm , através da evaporação de soluções de poliestireno (PS) com arquitetura estrelada e de PS-PPP (copolímero em bloco poliestireno-poliparafenileno) preparadas em um solvente volátil, sob um fluxo de ar úmido. Posteriormente, SRINIVASARAO e colaboradores (2001) propuseram um possível mecanismo para elucidar a formação das gotículas de água, denominadas de “breath figures”. As principais etapas do mecanismo reportada pelo autores envolvem: (a) rápida evaporação do solvente volátil ocasionando o resfriamento da superfície da solução; (b) condensação do vapor de água formando gotículas de água na interface ar-polímero; (c) auto organização das gotículas de água em um arranjo hexagonal ordenado devido as correntes de convecção causadas pela evaporação do solvente volátil; (d) imersão das gotículas de água na solução polimérica, caso as gotículas sejam mais densas que o solvente; (e) nova nucleação de gotículas de água e formação de outras matrizes de gotículas de água com arranjos hexagonais; (g) remoção completa do solvente e da água pela simples evaporação para a obtenção dos poros.

Apesar do BF ser um método atrativo na produção de estruturas porosas em escala micro ou nanométrica, existem vários fatores experimentais que afetam a formação e as características dos poros nos filmes poliméricos, entre eles destacam-se: o solvente, a natureza dos polímeros, a temperatura, a umidade relativa, a concentração da solução polimérica e o tipo de substrato (DOU et al., 2015).

Neste estudo, investigou-se o efeito do solvente, da concentração das soluções poliméricas e da natureza dos polímeros PLA- poli (ácido láctico) e PBAT- poli (butileno adipato-co-tereftalato) na formação de estruturas microporosas em filmes de PLA puro e em blendas PLA/PBAT com composição 95/5 e 70/30, respectivamente. O PLA é um polímero biodegradável, biocompatível e bioabsorvível no organismo humano, com potenciais aplicações na área biomédica (PRETULA, SLOMKOWSKI, PENCZEK, 2016). No entanto, o PLA possui algumas propriedades que podem limitar suas aplicações, tais como, o baixo alongamento na ruptura e na resistência ao impacto. Para melhorar suas propriedades, a produção de blendas poliméricas com outros polímeros tem sido proposta em diversos estudos (NOFAR et al., 2017; ZHAO et al., 2020). O PBAT é um polímero biodegradável e flexível, amplamente empregado na produção de blendas poliméricas com diferentes polímeros, incluindo o PLA (BALAN, et al., 2020; WANG, RHIM, HONG, 2016). As estruturas químicas dos polímeros PLA e PBAT estão representadas na Figura 1. Embora o PBAT seja extensivamente estudado na produção de blendas poliméricas com o PLA, poucos trabalhos na literatura relatam a preparação de blendas porosas PLA/PBAT. Sendo assim, o presente trabalho tem por objetivo investigar a utilização do método breath figure na obtenção de estruturas microporosas em filmes de PLA puro e em blendas PLA/PBAT, os quais futuramente poderão ser utilizados como substratos para cultura celular.

Figura 1: Representação das estruturas químicas do PLA e do PBAT.



2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Poli (ácido láctico), PLA Ingeo™ 4043D, com massa molecular média de 200 KDa adquirido da NatureWorks LLC (Blair, Nebraska, USA). Poli (butileno adipato-co-tereftalo), PBAT, sob o nome comercial de Ecoflex® fornecido pela empresa BASF (Germany). Os solventes, clorofórmio (CHCl_3) e diclorometano (CH_2Cl_2) foram adquiridos da empresa Biotec- Brasil.

2.2 PREPARO DOS FILMES POROSOS

Para a produção dos filmes porosos preparou-se soluções poliméricas com concentrações de 1, 2, 4 e 6% (m/v), dissolvendo-se PLA puro e a mistura dos polímeros PLA/PBAT nas proporções 95/5 e 70/30 respectivamente, em CHCl_3 ou CH_2Cl_2 , sob agitação magnética por 6 horas. Posteriormente, depositou-se 100 μL de cada solução polimérica, individualmente, sobre lamínulas de vidro (20 x 20 mm) acondicionadas em um sistema fechado, à temperatura ambiente e com umidade relativa de 80%, até a secagem completa dos filmes. A umidade do sistema foi obtida previamente através do borbulhamento de ar em um tubo com água destilada, originando desta maneira um fluxo de ar úmido no interior do sistema.

2.3 PREPARO DOS FILMES COMPACTOS

Pelo método de evaporação do solvente foram preparados filmes compactos dos polímeros puros PLA e PBAT, e também de blendas PLA/PBAT com proporções 95/5 e 70/30, respectivamente. As soluções foram preparadas com concentração de 4% (m/v) através da dissolução dos polímeros em CHCl_3 , em agitação magnética por 6 horas. Posteriormente, as soluções foram vertidas em placas de vidro e secas a temperatura ambiente por 24 horas.

2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POROSOS E COMPACTOS

A análise morfológica dos filmes porosos de PLA e das blendas PLA/PBAT foi realizada por Microscopia Óptica (MO), utilizando o Microscópio Fotônico Axio Zeiss.

Os filmes compactos foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um equipamento da marca Philips, modelo FEI Quanta 200 com voltagem de aceleração de 8.6 kV. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido para a observação da superfície de fratura. As superfícies de fratura foram

previamente cobertas com uma fina camada de ouro e a magnitude de observação foi de 2400 vezes.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No método breath figure, a morfologia, a dimensão, a quantidade e a regularidade dos poros são afetadas por alguns fatores experimentais. Neste estudo foram investigados o efeito do solvente, da concentração das soluções poliméricas e da natureza dos polímeros PLA e PBAT na obtenção dos poros.

3.1 EFEITO DO SOLVENTE

No método BF, algumas propriedades do solvente são pré-requisitos para a formação das estruturas porosas. De acordo com a literatura, a escolha do solvente deve ser conduzida pela combinação das seguintes características: alta pressão de vapor, baixa temperatura de ebulição e pouca solubilidade em água (ESCALÉ et al., 2012). Além disso, a utilização de um bom solvente para os polímeros tem sido recomendada (FERRARI, FABBRI e PILATI, 2011). Com base nessas características, o clorofórmio e o diclorometano foram selecionados para investigar o efeito do solvente na formação das estruturas microporosas. A Tabela 1 apresenta as propriedades físicas do CHCl_3 e CH_2Cl_2 .

Tabela 1- Propriedades físicas dos solventes CHCl_3 e CH_2Cl_2 (LIDE, 1999).

Propriedades	CHCl_3	CH_2Cl_2
Pressão de Vapor (KPa)	21,3	46,5
Solubilidade em água (g/L)	8,2	20
Temperatura de ebulição (°C)	61	39
Densidade- 20°C (g/cm ³)	1,48	1,32

As Figuras 2, 3 e 4 apresentam as imagens de microscopia óptica (MO) da superfície dos filmes porosos de PLA puro e das blendas porosas PLA/PBAT com composição 95/5 e 70/30, preparadas com concentrações de 4 e 6% (m/v) em CHCl_3 ou CH_2Cl_2 .

Figura 2: Imagens de microscopia óptica dos filmes de PLA preparados com concentrações de: (a) 4% em CHCl_3 (b) 6% em CHCl_3 , (c) 4% em CH_2Cl_2 e (d) 6% em CH_2Cl_2 .

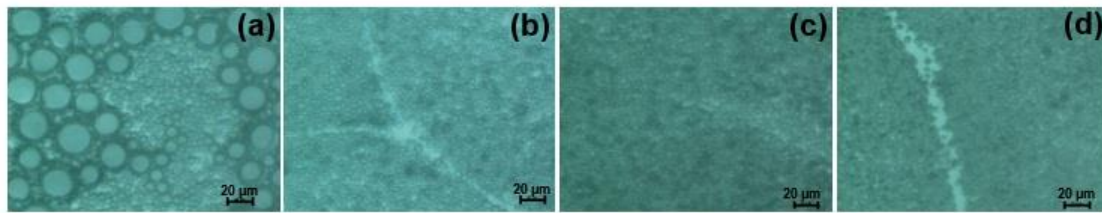


Figura 3: Imagens de microscopia óptica das blendas porosas 95/5 (PLA/PBAT) preparadas com concentrações de: (a) 4% em CHCl_3 (b) 6% em CHCl_3 , (c) 4% em CH_2Cl_2 e (d) 6% em CH_2Cl_2 .

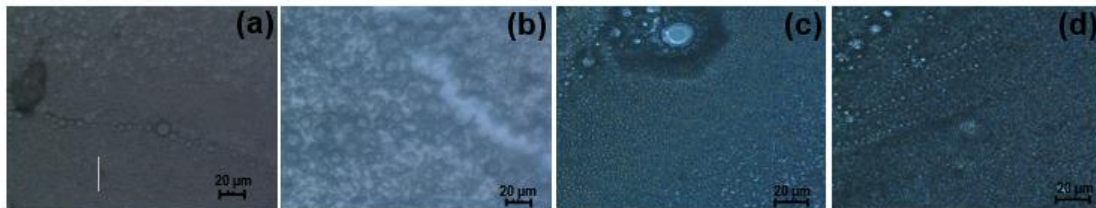
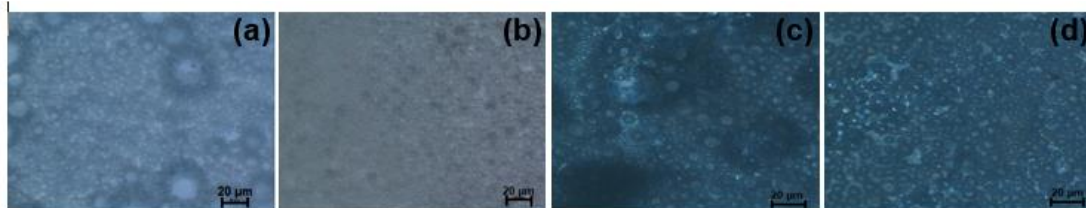


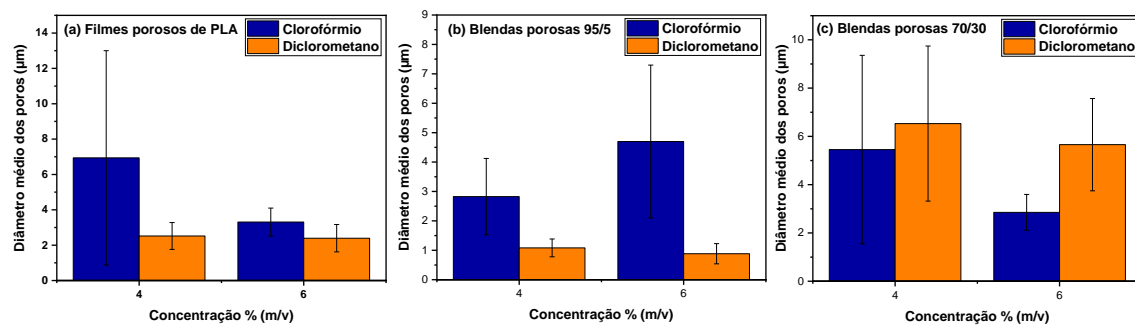
Figura 4: Imagens de microscopia óptica das blendas porosas 70/30 (PLA/PBAT) preparadas com concentrações de: (a) 4% em CHCl_3 (b) 6% em CHCl_3 , (c) 4% em CH_2Cl_2 e (d) 6% em CH_2Cl_2 .



As imagens de MO mostram uma grande quantidade de poros nos filmes de PLA puro e nas blendas PLA/PBAT (95/5 e 70/30) preparadas com concentrações de 4 e 6% (m/v) em clorofórmio ou diclorometano. Desse modo, pode-se afirmar que ambos solventes empregados contribuíram para a produção de superfícies porosas. Para os filmes de PLA puro e blendas PLA/PBAT com composição 95/5 preparados em CH_2Cl_2 , observou-se a presença de poros com tamanhos mais regulares e ligeiramente inferiores aos respectivos filmes preparados em CHCl_3 , como mostra a Figura 5. Resultado semelhante foi obtido por PREUKSARATTANAWUT, NISARATANAPORN e SIRALERTMUKUL (2019) para filmes porosos de PLA puro. Analisando as propriedades físicas dos solventes descritas na Tabela 1, verifica-se que o CHCl_3 apresenta menor volatilidade do que o CH_2Cl_2 , logo, o CHCl_3 se evapora mais lentamente. Segundo o mecanismo de formação de *breath figures*, a rápida evaporação do solvente ocasiona o resfriamento da superfície da solução e a nucleação de gotículas de água na superfície da solução. Nesse estágio inicial de crescimento, o diâmetro das gotículas aumenta com o tempo de evaporação do solvente (SRINIVASARAO et al., 2001). Sendo

assim, como a evaporação do CHCl_3 é mais lenta, as gotículas de água têm mais tempo para crescer e formar poros maiores. Por outro lado, nas soluções preparadas em CH_2Cl_2 , o solvente se evapora mais rapidamente e as gotículas de água têm menos tempo para crescer, conseqüentemente os poros menores são obtidos.

Figura 5: Efeito dos solventes clorofórmio e diclorometano no diâmetro médio dos poros dos filmes de PLA puro e das blendas PLA/PBAT com composição 95/5 e 70/30



As blendas 70/30 preparadas com concentrações de 4% (m/v) apresentaram poros com tamanhos bastante heterogêneos para ambos solventes investigados. Quando a concentração das soluções foi aumentada para 6% (m/v) em clorofórmio ou diclorometano, os filmes apresentaram poros com tamanhos mais regulares e com menos espaços vazios entre os poros. Portanto, para a blenda 70/30 o fator concentração pode ter afetado mais a formação dos poros do que o solvente.

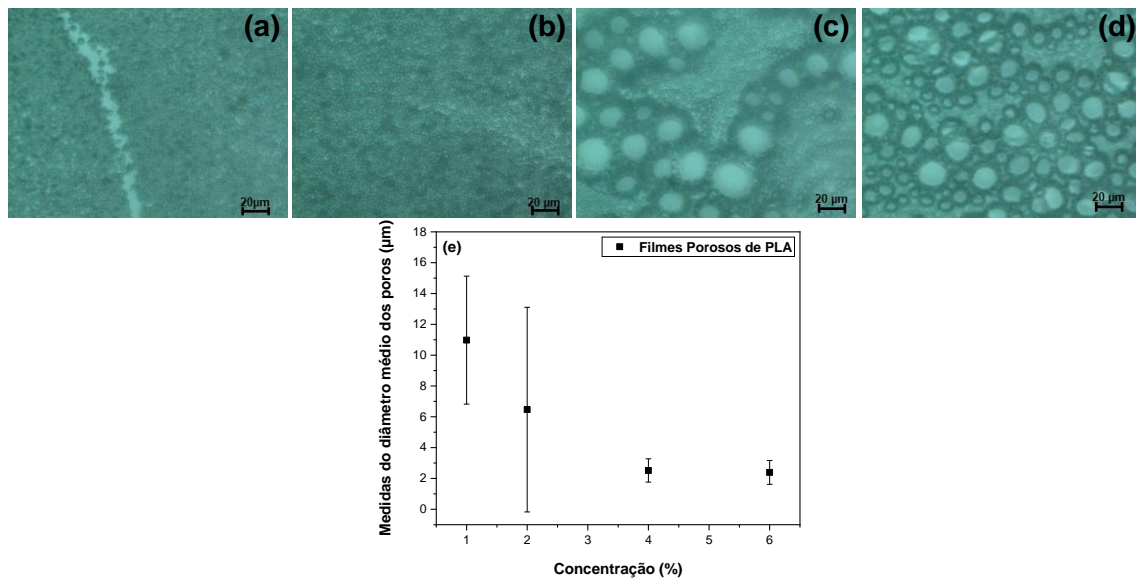
3.2 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO

O efeito da concentração na formação dos poros nos filmes de PLA puro e nas blendas 95/5 e 70/30 foi investigado utilizando-se soluções poliméricas com concentrações de 1, 2, 4 e 6 % (m/v) preparadas em CH_2Cl_2 . As Figuras 6, 7 e 8 apresentam as imagens de MO da superfície dos filmes porosos produzidos e também os respectivos gráficos das medidas do diâmetro médio dos poros versus as concentrações das soluções poliméricas.

As imagens da Figura 6 revelam que os filmes de PLA puro apresentam poros com morfologia arredondada, distribuídos heterogeneamente sobre a superfície dos filmes para todas as concentrações investigadas. Os filmes preparados com concentração de 6 e 4% (m/v) apresentaram poros com diâmetros médio similares ($2,39 \pm 0,8 \mu\text{m}$ e $2,52 \pm 0,8 \mu\text{m}$, respectivamente). Quando a concentração foi reduzida para 2 ou 1% (m/v)

os poros aumentaram de tamanho e também apresentaram maior dispersão nas medidas de diâmetro ($6,47 \pm 6,6 \mu\text{m}$ e $10,98 \pm 4,2 \mu\text{m}$, respectivamente).

Figura 6 – Imagens de microscopia óptica dos filmes de PLA preparados em com concentração de (a) 6%, (b) 4%, (c) 2% e (d) 1% (m/v) em CH_2Cl_2 ; (e) Medidas do diâmetro médio dos poros X concentração.



Analisando a Figura 6 (e) é possível ver com clareza o efeito da concentração no diâmetro médio dos poros dos filmes de PLA preparados com concentrações de 1, 2, 4 e 6% (m/v). Os poros obtidos mostram a tendência de ficarem menores e mais regulares quando a concentração da solução polimérica é aumentada para 4 ou 6% (m/v). Para explicar essa tendência, DOU e colaboradores (2015) recorreram a Lei de Henry, Equação 1.

$$P = P_0 (1 - X_B) \quad \text{Equação 1}$$

Onde: P é pressão de vapor do solvente na solução, P_0 pressão de vapor do solvente puro e X_B é a fração molar do soluto.

De acordo com a Lei de Henry, quando a solução é mais concentrada, a pressão de vapor do solvente é menor e, portanto, a evaporação do solvente é mais lenta. No método BF, o aumento do raio das gotículas de água é proporcional a variação de temperatura, ΔT , da superfície da solução (Equação 2). Na solução mais concentrada há menor variação de temperatura, pois a redução na temperatura da sua superfície é menor devido a evaporação mais lenta do solvente. Considerando que o tempo de nucleação é

muito rápido, a nucleação e o crescimento das gotículas serão menores para as soluções mais concentradas, dessa maneira os poros são menores (DOU et al., 2015).

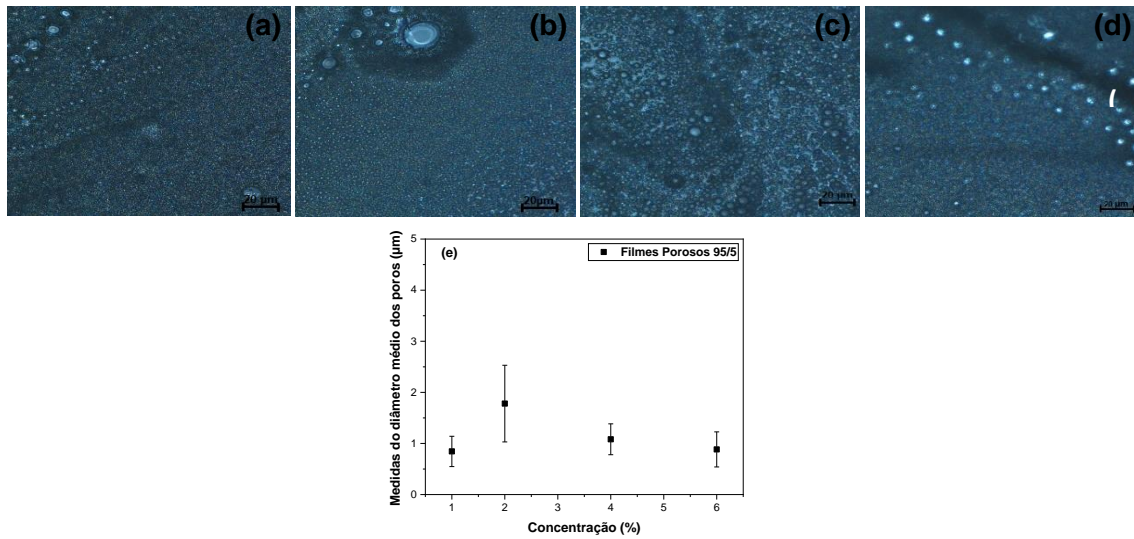
$$\Delta T = T_a - T_s \quad \text{Equação 2}$$

Onde: ΔT - variação de temperatura, T_a - temperatura atmosférica, T_s - temperatura da superfície da solução.

A Figura 6 (e) também mostra que para as concentrações de 1 e 2% (m/v) há uma ampla dispersão nas medidas dos diâmetros dos poros. STENZEL, KOWOLLEK e DAVIS (2006) propuseram uma explicação para essa irregularidade no tamanho dos poros. De acordo com os autores, no estágio inicial de crescimento as gotículas de água crescem como objetos isolados, sem interação entre elas, porém no estágio final de crescimento pode ocorrer a coalescência das gotículas levando a uma grande dispersão de tamanho. A não coalescência das gotículas de água depende da capacidade do polímero em estabilizar a grande área superficial das gotículas de água, por meio da precipitação ao redor das gotículas, encapsulando-as. Se a quantidade ou o tipo do polímero não são suficientes para estabilizar as gotículas de água, elas têm a oportunidade de coalescer e resultar em uma ampla distribuição de tamanho. Provavelmente, para as concentrações de 1 e 2% (m/v), a quantidade de polímero não foi suficiente para estabilizar as gotículas de água e impedir a coalescência entre as gotículas.

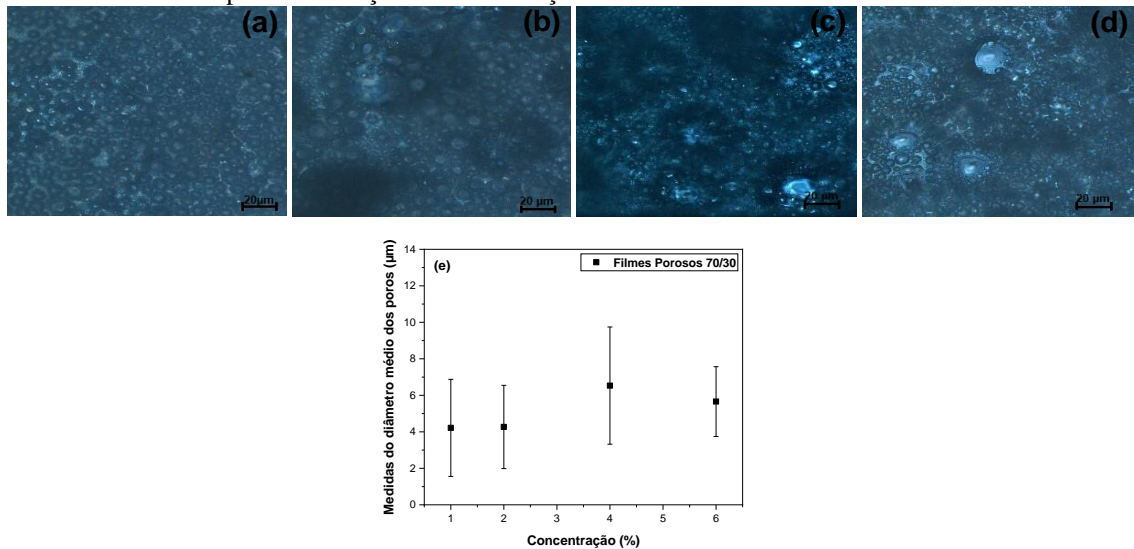
O efeito da concentração da solução polimérica também foi investigado para as blendas porosas com composição 95/5. Analisando as imagens de MO apresentadas na Figura 7 (a), (b), (c) e (d) observou-se a presença de poros para as quatro concentrações investigadas. Pelas medidas do diâmetro médio registradas na Figura 7 (e), verifica-se que a concentração não teve um efeito significativo no tamanho dos poros, pois os filmes preparados com concentração de 6, 4 e 1% apresentaram diâmetros relativamente próximos ($0,88 \pm 0,3 \mu\text{m}$; $1,08 \pm 0,3 \mu\text{m}$; e $0,84 \pm 0,3 \mu\text{m}$, respectivamente). O filme com concentração de 2% apresentou diâmetro médio ligeiramente maior ($1,70 \pm 0,8 \mu\text{m}$), porém também apresentou a maior dispersão no tamanho dos poros.

Figura 7 – Imagens de microscopia óptica das blendas porosas PLA/PBAT com composição 95/5, preparadas em com concentração de (a) 6%, (b) 4%, (c) 2% e (d) 1% (m/v) em CH₂Cl₂; (e) Medidas do diâmetro médio dos poros em função da concentração.



A Figura 8 (a), (b), (c) e (d) apresenta as imagens de MO para as blendas porosas com composição 70/30 preparadas com concentração de 6, 4, 2 e 1% (m/v), respectivamente. Os filmes preparados com concentração de 1 e 2% (m/v) apresentaram diâmetro médio semelhantes ($4,22 \pm 2,7 \mu\text{m}$ e $4,27 \pm 2,3 \mu\text{m}$, respectivamente), assim como os filmes preparados com concentração de 4 e 6% (m/v) ($6,53 \pm 3,2 \mu\text{m}$ e $5,66 \pm 1,9 \mu\text{m}$). A solução mais concentrada apresentou a menor dispersão no tamanho dos poros.

Figura 8 – Imagens de microscopia óptica das blendas porosas PLA/PBAT com composição 70/30, preparadas em com concentração de (a) 6%, (b) 4%, (c) 2% e (d) 1% (m/v) em CH₂Cl₂; (e) Medidas do diâmetro médio dos poros em função da concentração.

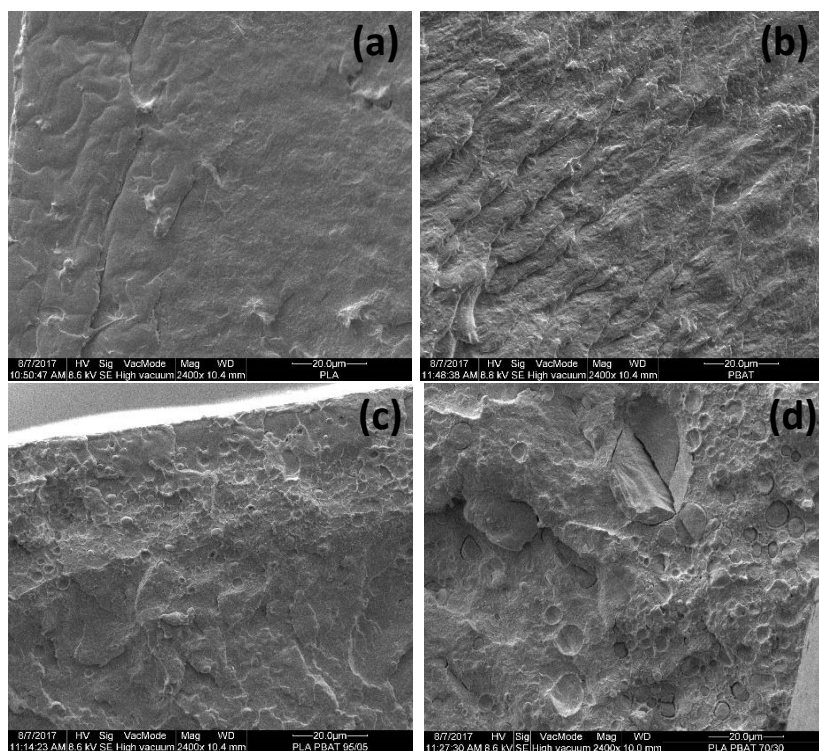


3.3 EFEITO DA COMPOSIÇÃO DAS BLENDA PLA/PBAT E DA NATUREZA DOS POLÍMEROS NA FORMAÇÃO DAS ESTRUTURAS POROSAS

Para o estudo do efeito da composição das blendas PLA/PBAT na formação dos poros, investigou-se inicialmente a miscibilidade de blendas compactas PLA/PBAT preparadas por casting, por meio da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura dos filmes.

As imagens de MEV apresentadas na Figura 9 revelam que as blendas 95/5 e 70/30 apresentam pequenas esferas e cavidade ovas distribuídas aleatoriamente na matriz de PLA. Aumentando-se a porcentagem de PBAT nas blendas poliméricas de 5 para 30%, observa-se que o diâmetro médio das esferas e das cavidades aumenta de $2,08 \pm 0,64 \mu\text{m}$ para $3,02 \pm 1,42 \mu\text{m}$. Além disso, há o aparecimento de grandes buracos que reforçam os indícios de separação de fases de PLA e PBAT na blenda polimérica (SU, DUHME, KOPITZKY, 2020).

Figura 9: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da criofratura com aumento de 2400 x dos filmes compactos de: (a) PLA puro, (b) PBAT puro, (c) blenda 95/5 e (d) blenda 70/30.



A existência de separação de fases entre os polímeros PLA e PBAT nas blendas poliméricas leva a formação de fases ricas em PLA e outras ricas em PBAT, principalmente na blenda 70/30 onde a separação de fases foi mais evidente pela análise de MEV. Portanto, as gotículas de água formadas podem ser estabilizadas mais por um

polímero do que pelo outro, mesmo que o PLA esteja em maior quantidade na composição química das blendas 95/5 e 70/30.

O PLA e o PBAT, Figura 1, são poliésteres alifáticos, lineares e hidrofóbicos (JIAN, XIANGBIN e XIANBO, 2020; FARAH, ANDERSON e LANGER, 2016). Segundo a literatura, embora a arquitetura do polímero não seja um pré-requisito para a formação de estruturas porosas, estruturas mais complexas têm apresentado melhor habilidade na formação de poros altamente ordenados, em comparação aos polímeros hidrofóbicos lineares, sob condições similares de casting (ESCALÉ et al., 2012). No presente estudo, observou-se que a presença de PBAT nas blendas poliméricas 95/5 e 70/30 não contribuíram para a formação de poros altamente organizados. Aliás, tanto no filme de PLA puro, quanto nas blendas 95/5 e 70/30 os poros encontram-se distribuídos aleatoriamente sobre a superfície dos filmes, isso se deve provavelmente as estruturas lineares dos polímeros que não foram capazes de estabilizar as grandes gotículas de água e impedir sua coalescência. Embora a adição do PBAT não tenha contribuído para a formação de um padrão altamente organizado de poros, observou-se que para as concentrações menores investigadas (1 e 2% (m/v)), a adição de 5 e 30% PBAT contribuiu para a formação de poros com menor dispersão nas medidas de diâmetro, quando comparados aos filmes de PLA puro preparados nas mesmas condições experimentais.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho demonstramos que é possível obter poros com escala micrométrica, em filmes de PLA puro e em blendas PLA/PBAT com composição 95/5 e 70/30 empregando o método de automontagem *breath figure*. Através das imagens de MO da superfície dos filmes, constatou-se que ambos solventes investigados, CHCl_3 e CH_2Cl_2 , favoreceram a nucleação de gotículas de água e conseqüentemente, a formação de microporos na superfície dos filmes. No entanto, o solvente CH_2Cl_2 foi mais efetivo na obtenção de poros com tamanhos mais regulares para os filmes de PLA puro e blendas 95/5. Neste estudo não foram obtidos poros altamente ordenados, mas poros distribuídos aleatoriamente, fato atribuído provavelmente as cadeias lineares do PLA e do PBAT que não foram capazes de estabilizar as gotículas de água. Para o filme de PLA puro, observou-se que o aumento da concentração da solução tende a produzir poros menores, resultado do aumento da eficiência da precipitação do PLA ao redor das gotículas de água. Com a adição de 5% e 30% de PBAT na composição das blendas PLA/PBAT, verificou-

se que para as concentrações de 1 e 2% (m/v) houve uma melhora em relação a regularidade do tamanho dos poros em comparação aos filmes de PLA puro. Devido as características dos filmes produzidos, como a alta porosidade e elevada área superficial, os filmes porosos de PLA puro e de PLA/PBAT serão futuramente aplicados como substratos para crescimento de células.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq—Brasil), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES — Brasil) pelo suporte financeiro e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) da Central de Multiusuários da Universidade Estadual de Londrina.

REFERÊNCIAS

BALAN, G. C., YAMASHITA, F., SAKANAKA, L. S., & SHIRAI, M. A.. Elaboração e caracterização de filmes extrusados a partir de blendas de poli (adipato-co-tereftalato de butileno) e farinha de trigo com diferentes Falling number. *Brazilian Journal of Development*, 6(6), 41426-41438, 2020.

COLOMBO, R. N. P.; PETRI, D. F.S.; CÓRDOBA DE TORRESI, S.I.; GONÇALES. V. R. Porous polymeric templates on ITO prepared by breath figure method for gold electrodeposition. *Eletrochimica Acta*, v. 158, p. 187-195, 2015.

DOU, Y.; JIN, M.; ZHOU, G.; SHUI, L. Breath figure method for construction of honeycomb films. *Membranes*, v. 5, p. 399-424, 2015.

ESCALÉ, P.; RUBATAT, L.; BILLON, L.; SAVE, M. Recent advances in honeycomb-structured porous polymer films prepared via breath figures. *European Polymer Journal*, v. 48, p. 1001-1025, 2012.

Farah, S.; Anderson, G.; Langer, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review, *Advanced Drug Delivery Reviews* 107, p. 367–392, 2016.

Ferrari, E.; Fabbri, P.; Pilati, F. Solvent and Substrate Contributions to the Formation of Breath Figure Patterns in Polystyrene. *Langmuir* 27, p. 1874–1881, 2011.

HUANG, C.; KAMRA, T.; CHAUDHARY, S.; SHEN, X. Breath Figure Patterns Made Easy. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 6, p. 5971–5976, 2014.

Jian J.; Xiangbin, Z.; Xianbo, H. An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate) e PBAT. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 3, p. 19-26, 2020.

LIDE D. R. Handbook of chemistry and physics. 80th ed. Boca Raton: CRC Press; 1999.

LIU, M.; ZHANG, X.; WANG, D.; CHENG, J.; PANG, X.; QU, W.; LI, C.; LI, S. Facile Fabrication of Superhydrophobic Surface from Fluorinated POSS Acrylate Copolymer via One-Step Breath Figure Method and Its Anti-Corrosion Property. *Polymers*, v. 11, p. 1953 (1 de 19), 2019.

NOFAR, M.; TABATABAEI, A.; SOJOUDIASLI, H. PARK, C. B.; CARREAU, P. J.; HEUZEY, M.C.; KAMAL, M.R. Mechanical and bead foaming behavior of PLA-PBAT and PLA-PBSA blends with diferente morphologies. *European Polymer Journal*, v. 90, p. 231–244, 2017.

PRETULA, J.; SLOMKOWSKI, S.; PENCZEK, S. Polylactides- Methods of synthesis and characterization. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 107, p. 3 -16, 2016.

PREUKSARATTANAWUT, C.; NISARATANAPORN, E.; SIRALERTMUKUL, K. Highly ordered porous PLA films prepared by breath figure method. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 29, p. 106-112, 2019.

SRINIVASARAO, M.; COLLINGS, D.; PHILIPS, A.; PATEL, S. Three-Dimensionally Ordered Array of Air Bubbles in a Polymer Film. *Science*, v. 292, p. 79-83, 2001.

STENZEL, M. H.; BARNER-KOWOLLIK, C.; DAVIS, T. P. Formation of Honeycomb-Structured, Porous Films via Breath Figures with Different Polymer Architectures. *J. Polym. Sci. Parte A: Polymer. Chem*, v. 44, p. 2363- 2375, 2006.

SU, S.; DUHME, M.; KOPITZKY, R. Uncompatibilized PBAT/PLA Blends: Manufacturability, Miscibility and Properties. *Materials*, 13, p. 4897, 2020.

WANG, L-F.; RHIM, J-W.; HONG, S-I. Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application. *Food Science and Technology*, v. 68, p. 454-461, 2016.

WIDAWSKI, G.; RAWISO, M.; FRANCOIS, B. Self-organized honeycomb morphology of star-polymer polystyrene films. *Nature*, v. 369, p. 387–389, 1994.

ZHANG, A.; BAI, H.; LI, L. Breath figure: a nature-inspired preparation method for ordered porous films. *Chemical Reviews*, v. 115, p. 9801-9868, 2015.

ZHANG, C.; WANG, X.; MIN, K.; LEE, D.; WEI, C.; SCHULHAUSER, H.; GAO, H. Developing porous honeycomb films using miktoarm star copolymers and exploring their application in particle separation. *Macromol. Rapid Commun.*, v. 35, p. 221–227, 2014.

ZHAO, X.; HU, H.; WANG, X.; YU, X.; ZHOU, W.; PENG, S. Super tough poly(lactic acid) blends: a comprehensive review. *RSC Adv.*, v. 10, p. 13316-13368, 2020.

YABU, H. Fabrication of honeycomb films by the breath figure technique and their applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 19, n. 1, p. 802-822, 2018.