

Artigo

Síntese do Eval-g-norbixina: Aplicação como um Pigmento em Polímeros

Albach, B.,* da Silva, T. A.; Barbosa, R. V.

Rev. Virtual Quim., 2016, XX (XX), no prelo. Data de publicação na Web: 8 de setembro de 2016<http://rvq.sbq.org.br>**Eval-g-norbixin Synthesis: Application as a Pigment on Polymers**

Abstract: The contamination by heavy metals present in polymer additives and pigments, is a serious health risks. Thus new methods have been implemented to the use of organic and biodegradable pigments. In this work, a technique was developed by grafting of norbixin in poly (ethylene-co-vinyl alcohol) for use as a pigment on polymer materials. From the results obtained by HPLC, it was observed that the alkaline extraction led the hydrolysis of bixin into norbixin. The analysis by FT-IR and DSC have identified the EVAL and the graft of norbixin. This technique showed to be an easy alternative, viable and attractive for the production of new pigments compared to traditionally used techniques described in the literature.

Keywords: EVA; EVAL; annatto; norbixin; pigment; hydrolysis; esterification.

Resumo

A contaminação por metais pesados, presente em aditivos e pigmentos poliméricos apresenta sérios riscos à saúde. Desta maneira novas metodologias têm sido implementadas para a utilização de pigmentos orgânicos e biodegradáveis. Neste trabalho, foi desenvolvido uma técnica para o enxerto da norbixina em poli(etileno-co-álcool vinílico) para uso como um pigmento em materiais poliméricos. A partir dos resultados obtidos por CLAE, foi possível observar que a extração alcalina levou a hidrólise da bixina em norbixina. As análises por FT-IR e DSC permitiram identificar o EVAL e o enxerto da norbixina. Esta técnica apresentou ser uma alternativa fácil, viável e atraente na produção de novos pigmentos se comparado com técnicas tradicionalmente empregadas descritas na literatura.

Palavras-chave: EVA; EVAL; urucum; norbixina; pigmento; hidrólise; esterificação.

* Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química Orgânica, Centro Politécnico, CEP 81531-980, Curitiba-PR, Brasil.

✉ breidi.albach@gmail.com

DOI:

Síntese do Eval-g-norbixina: Aplicação como um Pigmento em Polímeros

Breidi Albach,* Thiago Alexandre da Silva, Ronilson V. Barbosa

Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química Orgânica, Centro Politécnico, CEP 81531-980, Curitiba-PR, Brasil.

* breidi.albach@gmail.com

Recebido em 12 de fevereiro de 2016. Aceito para publicação em 31 de agosto de 2016

1. Introdução
2. Parte experimental
 - 2.1. Materiais
 - 2.2. Metodologia
 - 2.3. Caracterizações
3. Resultados e discussão
4. Conclusões

1. Introdução

Os polímeros e as blendas poliméricas são utilizados na fabricação de uma grande quantidade de materiais. Isso ocorre devido as propriedades desejáveis que eles exibem, incluindo baixo custo, alta durabilidade, facilidade de fabricação e capacidade de reciclagem. Os termoplásticos por exemplo, são muito utilizados na fabricação de brinquedos.¹ Em geral, aditivos são utilizados em polímeros para alterar as suas propriedades e pigmentos para dar cor ao produto. No entanto, em muitos casos, os pigmentos inorgânicos podem conter elementos potencialmente tóxicos na sua composição, tais como Ba, Cd, Cr, Pb, Sb, entre outros.^{1,2}

Crianças são mais propensas a levar itens não alimentares a boca a partir de seis meses

de idade, sendo que o aumento na frequência deste comportamento fica entre os dois e três anos de idade,³ em seguida, torna-se menos significativa depois de 3 anos de idade.⁴ Brinquedos contaminados podem causar a liberação de contaminantes através de contato com saliva podendo assim resultar na liberação de contaminantes nos fluidos digestivos, como foram mostrados por meio de ensaios de laboratório.⁵⁻¹⁰

Os metais pesados são potenciais riscos para a saúde humana se limites seguros de exposição ou absorção são excedidos.¹¹ A exposição a metais representa uma ameaça significativa para a saúde das crianças em seu desenvolvimento comportamental e intelectual.¹² Altas concentrações destes metais têm como principal local de acumulação o cérebro, prejudicando o desenvolvimento sensorio-motor, diminuição da função renal, complicações

gastrointestinais, fragilização óssea e câncer.¹³

Levando em conta os riscos associados à presença de pigmentos inorgânicos potencialmente tóxicos, pigmentos orgânicos têm sido utilizados por apresentar vantagens, como, boa fotossensibilidade, brilho e transparência.¹⁴ Vários métodos têm sido desenvolvidos para a incorporação de pigmentos orgânicos em materiais poliméricos, dentre eles destacam-se a adsorção em polímeros,¹⁵ enxerto em polímeros^{16,17} e encapsulação.¹⁸

Com base nas considerações acima, o objetivo deste trabalho foi realizar o enxerto de um pigmento natural a norbixina em poli(etileno-co-álcool vinílico) para aplicação como pigmento vermelho em materiais poliméricos. A Norbixina é um dos principais corantes laranja-vermelho alimentar obtido a partir das sementes de *Bixa orellana* L. Ele é usado como um corante natural em produtos lácteos, peixe defumado, salsicha, salgadinhos, sorvetes, cosméticos e produtos de cuidados do corpo.¹⁹

2. Parte experimental

2.1. Materiais

As sementes de *Bixa orellana* L. foram adquiridas na “Estação dos Grãos” localizada no distrito de Perdizes em São Paulo. O EVA-18 mol% de acetato de vinila foi doado pela Ioto International juntamente com o Etanol 99%. Os reagentes: Tolueno (Dinâmica), ácido *p*-toluenossulfônico (Vetec); Hidróxido de

sódio (Synth); HCl (Vetec), foram utilizados sem purificação prévia.

2.2. Metodologia

Extração

Em um béquer de 500 mL pesou-se uma amostra de 20,00 g de semente de *Bixa orellana* L. e a este adicionado 120 mL de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH 5% m/m). Deixou-se agitar a solução por 30 min a temperatura ambiente. Depois de decorrido o tempo de reação, a solução foi filtrada para a retirada das sementes e em seguida adicionou-se HCl concentrado até pH=4. A solução obtida foi filtrada a vácuo e o precipitado (norbixina) foi seco por 24 horas a temperatura ambiente.^{20,21}

Enxerto de norbixina em poli(etileno-co-álcool vinílico)

O poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVAL 18) foi produzido a partir da hidrólise do poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) conforme descrito na literatura por Dutra e colaboradores.²² O enxerto de norbixina no EVAL-18 ocorreu pela técnica de esterificação usando um sistema de refluxo e *Dean-Stark*. O esquema reacional está representado na Figura 2.

A reação foi mantida a uma temperatura de 110 °C e após o período de 48 horas o conteúdo do balão foi adicionado em 1200 mL de etanol, precipitando o polímero Eval-g-norbixina. Este polímero foi filtrado, purificado em um extrator Soxhlet e seco em estufa até massa constante.

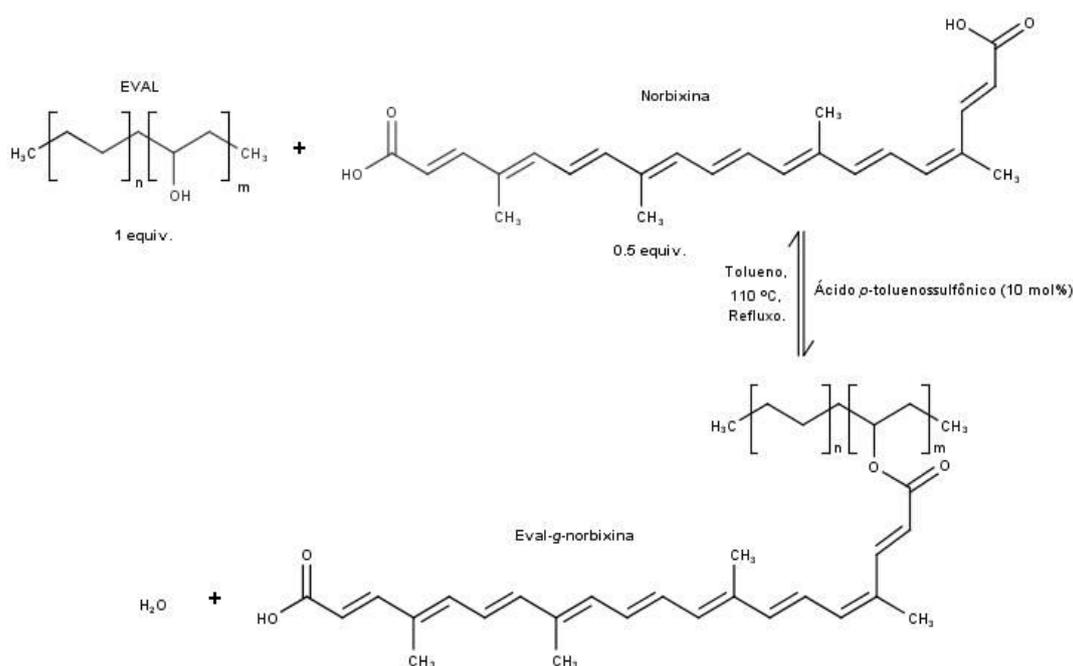


Figura 2. Esquema reacional do enxerto de norbixina em EVAL

2.3. Caracterizações

Cromatografia em fase líquida de alta eficiência – CLAE – As análises foram realizadas em um cromatógrafo modelo Varian 212-LC com detector de aerosol carregado (*Charged Aerosol Detector* - CAD) e coluna Kinetex C18 100A, 2,6 micras 150 x 4,6 mm. A fase móvel utilizada foi composta de 87:13 acetonitrila: solução 0,1% de ácido fórmico em água com vazão de 0,25 mL/min. Os dados foram adquiridos no programa *Chromeleon*. As amostras foram preparadas a 0,5 mg/mL em fase móvel.

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR – As análises foram realizadas em um espectrofotômetro Excalibur Series FTS 3500GX da Bio-Rad Laboratories. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans.min⁻¹, entre 4000 a 400 cm^{-1} .

Calorimetria Exploratória Diferencial– DSC– foi realizada no equipamento Netzsch modelo 200 F3 Maia. As amostras foram analisadas sob fluxo de nitrogênio a 50

mL.min⁻¹, em um intervalo de temperatura de -80 a 180 °C com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C.min⁻¹. O grau de cristalinidade X_c , das amostras, foi calculado usando a seguinte equação:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100$$

onde ΔH_m é o calor de fusão, ΔH_m^0 é o calor de fusão do PE 100% cristalino 290 J/g.^{23,24}

3. Resultados e discussão

A extração do corante norbixina das sementes de urucum foi realizada por hidrólise alcalina. Esta técnica é interessante, pois, a bixina insolúvel em água, sofre saponificação formando um sal, o norbixato de sódio. Ao tratar o norbixato de sódio com HCl, o íon carboxilato é protonado, formando-se a norbixina insolúvel no meio

aquoso, podendo facilmente ser retirada por filtração.²⁵

Na Figura 2 a análise cromatográfica mostra que praticamente toda a bixina foi hidrolisada a norbixina. Os resultados estão

expressos na Tabela 1 e foram comparadas com a amostra controle, obtido a partir do extrato utilizando clorofórmio como solvente.

Tabela 1. Estimativa da concentração de norbixina e bixina no controle e extrato

Amostra	Norbixina (%)	Bixina (%)
Controle	62,1	37,9
Extrato hidrolisado	96,98	3,02

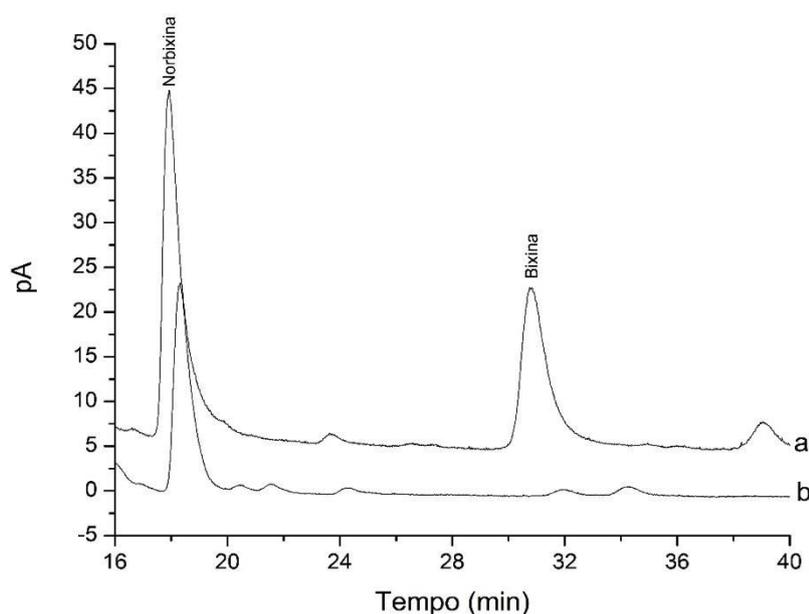


Figura 2. Cromatograma obtido por CLAE, da extração de norbixina por hidrólise básica: a) amostra controle b) extrato hidrolisado

O processo de enxerto da norbixina no EVAL representado no esquema da Figura 2, foi feito através da técnica de esterificação utilizando ácido *p*-toluenossulfônico como catalisador. Alguns estudos demonstram que o uso de catalisadores metálicos e temperaturas elevadas acima de 120 °C, promovem a complexação com íons metálicos e a degradação de sua estrutura.^{26,27}

O produto Eval-*g*-norbixina, após purificação, apresentou uma baixa solubilidade em solventes como Tolueno, DMSO, THF e Xileno. Esta baixa solubilidade

(mesmo em tolueno a quente), é devido a reticulação das cadeias poliméricas, pois a norbixina se encontra na forma de um ácido dicarboxílico. Outra característica apresentada foi que a coloração avermelhada da norbixina, estava presente no polímero após a purificação. Tal característica mostrou que o processo de esterificação não degradou o pigmento, uma vez que se isso acontecesse o material teria uma coloração amarelada.^{28,29}

Na Figura 3 estão representados os espectros de FT-IR. A deformação axial de "C-H" na região de 3918 cm⁻¹ a 2850 cm⁻¹

pode ser vista em todos os espectros juntamente com deformação angular de "C-H" em 1465 cm^{-1} , 1000 a 650 cm^{-1} . Para o EVA o espectro apresenta ainda bandas "C-O-C" em 1241 cm^{-1} , "HC-O" em 1020 cm^{-1} e banda forte e fina de deformação axial de "C=O" em 1740 cm^{-1} onde após a hidrólise ocorre o desaparecimento desta banda e surgimento de bandas em 3375 cm^{-1} referentes à deformação axial de "O-H" em ligação de hidrogênio intramolecular, presentes no EVAL. O espectro para a norbixina apresenta deformação axial de estiramento "O-H" de ácido em 3429 , banda forte e alargada referente ao estiramento de

carbonila de éster α,β -insaturado em 1724 cm^{-1} e ainda bandas de "COO" em 1441 cm^{-1} , "C-O-C" em 1185 cm^{-1} .^{30,31}

O enxerto da norbixina em EVAL, pela técnica de esterificação, pode ser comprovado por FT-IR através da diminuição da banda referente à deformação axial de estiramento "O-H" de ácido em 3429 cm^{-1} e o deslocamento da banda de deformação axial de "C=O" em 1735 cm^{-1} . O espectro do Eval-g-norbixina apresenta ainda bandas de "COO-" em 1441 cm^{-1} , deformação axial no plano "OH" em 1371 cm^{-1} , "C-O-C" em 1241 cm^{-1} , "HC-O" em 1020 cm^{-1} .³²

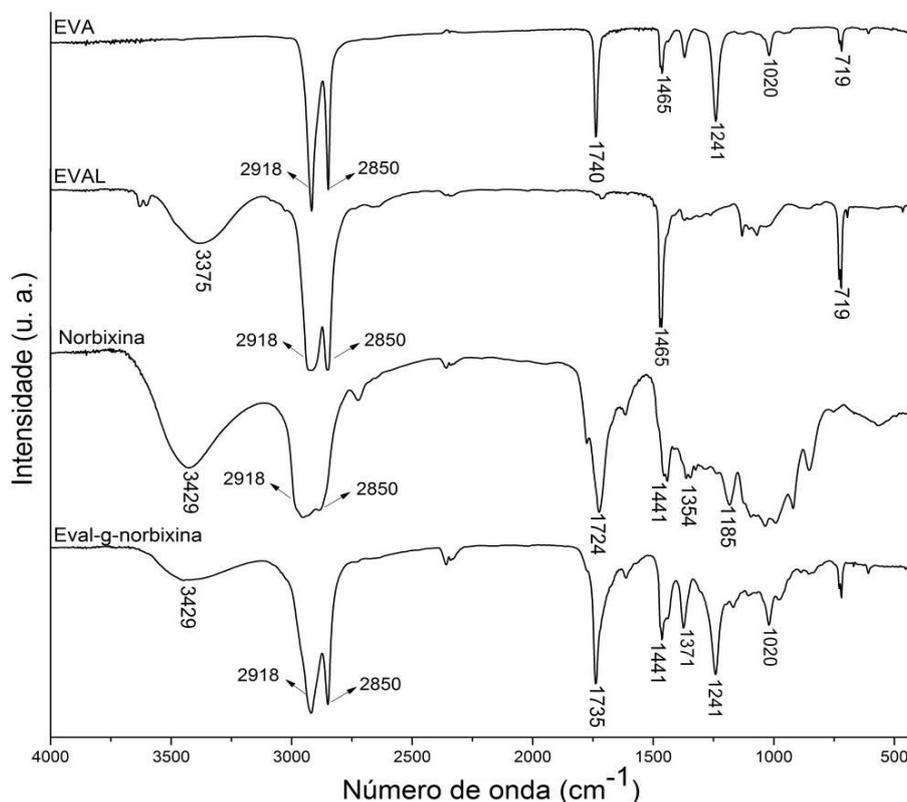


Figura 3. Espectros de FTIR do EVA, do EVAL, da Norbixina e do Eval-g-norbixina

A Figura 4 mostra as curvas de fusão e cristalização dos produtos obtidos. As características térmicas das amostras estão também resumidas na Tabela 2.

Para o EVA pode ser observada a temperatura de transição vítrea (T_g) em $-35,7$

$^{\circ}\text{C}$. Por outro lado, para o EVAL, devido à hidrólise dos grupos acetila, a presença de grupos hidroxilas proporcionam um aumento na cristalinidade devido as ligações de hidrogênio que dificultam os movimentos das cadeias. Este aumento na cristalinidade pode chegar a $22,86\%$ em relação ao EVA. Embora

o EVAL seja um material rígido que possui domínios cristalinos, a organização cadeias é perturbada pelo enxerto com a norbixina, o que reduz a sua cristalinidade em 9,82%.^{33,34}

Na Tabela 2 pode ser visto que a temperatura de início de cristalização ($T_{c,onset}$)

e pico de cristalização ($T_{c,peak}$) aumentam após o enxerto da norbixina. Este aumento mostrou a capacidade de nucleação da norbixina, favoreceu que o processo de cristalização ocorresse a temperaturas mais elevadas.³⁴

Tabela 2. Propriedades térmicas obtidas a partir das curvas de DSC

Amostras	ΔH_m (J/g)	Cristalinidade (%)	T_g (°C)	T_m (°C)	$T_{c,onset}$ (°C)	T_c (°C)
EVA	45,09	15,55	-35,7	88,8	58	65,5
EVAL	111,4	38,41	-	112,4	85,5	93,2
Norbixina	141,9	-	-	104,5	94,8	104,6
Eval-g-norbixina	82,9	28,59	-	111,2	85,9	98,0

ΔH_m = entalpia de fusão; T_g = transição vítrea; T_m = temperatura de fusão; $T_{c,onset}$ = início da temperatura de cristalização; T_c = temperatura de cristalização

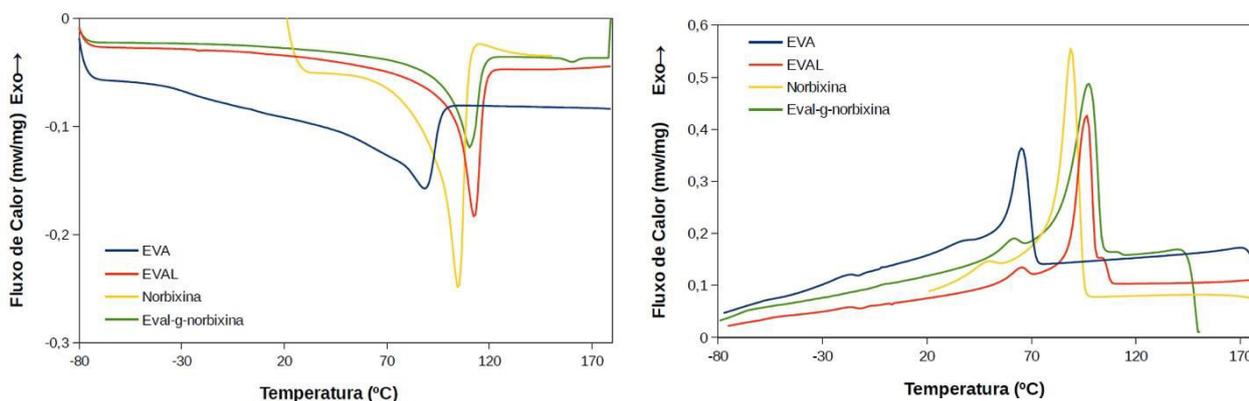


Figura 4. Calorimetria diferencial exploratória do EVA, do EVAL, da Norbixina e do Eval-g-norbixina: (A) Curva de aquecimento (B) Curva de resfriamento

4. Conclusões

Neste estudo, investigou-se, o enxerto de norbixina em poli(etileno-co-álcool vinílico). As análises por FT-IR e DSC, permitiram identificar a hidrólise do EVA, bem como o enxerto de norbixina no EVAL. Também foi possível observar com base nas curvas de DSC que o enxerto altera a cristalinidade e promove uma ação nucleante no EVAL.

O enxerto de norbixina no EVAL é importante pois além do pigmento ser natural ele está ligado quimicamente no polímero o que evita sua lixiviação, sendo esta uma das principais formas de contaminação por pigmentos inorgânicos.

A abordagem mostrada neste trabalho pode ser uma estratégia viável para produzir materiais com propriedades biodegradáveis e alargar a sua gama de aplicações, visto que o EVAL já é amplamente utilizado em embalagem, principalmente em estruturas

com múltiplas camadas através do processo de laminação e co-extrusão.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Loto Internacional pelos materiais concedidos e aos órgãos de fomento: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior – CAPES e ao Instituto LACTEC pelo suporte financeiro e bolsas concedidas.

Referências Bibliográficas

- ¹ Greenway, J. A.; Gerstenberger, S. An evaluation of lead contamination in plastic toys collected from day care centers in the Las Vegas Valley, Nevada, USA. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **2010**, *85*, 363. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ² Godoi, Q.; Santos, D.; Nunes, L. C.; Leme, F. O.; Rufini, I. A.; Agnelli, J. A. M.; Trevizan, L. C.; Krug, F. J. Preliminary studies of laser-induced breakdown spectrometry for the determination of Ba, Cd, Cr and Pb in toys. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2009**, *64*, 573. [[CrossRef](#)]
- ³ Zhao, Q.; Wang, Y.; Cao, Y.; Chen, A.; Ren, M.; Ge, Y.; Yu, Z.; Wan, S.; Hu, A.; Bo, Q.; Ruan, L.; Chen, H.; Qin, S.; Chen, W.; Hu, C.; Tao, F.; Xu, D.; Xu, J.; Wen, L.; Li, L. Potential health risks of heavy metals in cultivated topsoil and grain, including correlations with human primary liver, lung and gastric cancer, in Anhui province, Eastern China. *Science of the Total Environment* **2014**, *470*, 340. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴ Canfield, R. L.; Henderson, C. R.; Cory-Slechta, D. A.; Cox, C.; Jusko, T. A.; Lanphear, B. P. Intellectual Impairment in Children with Blood Lead Concentrations below 10 µg per Deciliter. *The New England Journal of Medicine* **2003**, *348*, 1517. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵ Yost, J. L.; Weidenhamer, J. D. Lead contamination of inexpensive plastic jewelry. *Science of the Total Environment* **2008**, *393*, 348. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁶ Weidenhamer, J. D.; Miller, J.; Guinn, D.; Pearson, J. Bioavailability of cadmium in inexpensive jewelry. *Environmental Health Perspectives*, **2011**, *119*, 1029. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁷ Guney, M.; Zagury, G. J. Contamination by ten harmful elements in toys and children's jewelry bought on the North American market. *Environmental Science & Technology* **2013**, *47*, 5921. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Xue, J.; Zartarian, V.; Moya, J.; Freeman, N.; Beamer, P.; Black, K.; Tolve, N.; Shalat, S. A Meta-Analysis of Children's Hand-to-Mouth Frequency Data for Estimating Nondietary Ingestion Exposure. *Risk Analysis* **2007**, *27*, 411. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁹ Brandon, E. F. A.; Oomen, A. G.; Rompelberg, C. J. M.; Versantvoort, C. H. M.; van Engelen, J. G. M.; Sips, A. J. A. M. Consumer product in vitro digestion model: Bioaccessibility of contaminants and its application in risk assessment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **2006**, *44*, 161. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁰ Guney, M.; Zagury, G. J. Bioaccessibility of As, Cd, Cu, Ni, Pb, and Sb in toys and low-cost jewelry. *Environmental Science & Technology* **2014**, *48*, 1238. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Firestone, M.; Moya, J.; Cohen-Hubal, E.; Zartarian, V.; Xue, J. Identifying Childhood Age Groups for Exposure Assessments and Monitoring. *Risk Analysis* **2007**, *27*, 701. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹² Tolve, N. S.; Suggs, J. C.; McCurdy, T.; Cohen Hubal, E. A.; Moya, J. Frequency of mouthing behavior in young children. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* **2002**, *12*, 259. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹³ Jarup, L. Hazards of heavy metal

- contamination. *British Medical Bulletin* **2003**, *68*, 167. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁴ Yuan, J.; Xing, W.; Gu, G.; Wu, L. The properties of organic pigment encapsulated with nano-silica via layer-by-layer assembly technique. *Dyes and Pigments* **2008**, *76*, 463. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Bugnon, P. Surface treatment of pigments. Treatment with inorganic materials. *Progress in Organic Coatings* **1996**, *29*, 39. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Wijting, W. K.; Laven, J.; van Benthem, R. A. T. M.; de With, G. Adsorption of ethoxylated styrene oxide and polyacrylic acid and mixtures there of on organic pigment. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *327*, 1. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁷ Yoshikawa, S.; Iida, T.; Tsubokawa, N. Grafting of living polymer cations with organic pigments. *Progress in Organic Coatings* **1997**, *31*, 127. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Tsubokawa, N.; Kogure, A.; Maruyama, K.; Sone, Y.; Shimomura, M. Graft polymerization of vinyl monomers from inorganic ultrafine particles initiated by azo groups introduced onto the surface. *Polymer Journal* **1990**, *22*, 827. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Copolymers, M.; Nguyen, D.; Zondanos, H. S.; Farrugia, J. M.; Serelis, A. K.; Such, C. H.; Hawzett, B. S. Pigment Encapsulation by Emulsion Polymerization Using. *Langmuir*, **2008**, *22*, 2140. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Silva, P. I. Métodos de extração e caracterização de bixina e norbixina em sementes de urucum (*Bixa orellana* L.), Universidade Federal de Viçosa, 2007. [[Link](#)]
- ²¹ da Costa, C. L.; Chaves, M. Extração de pigmentos das sementes de *Bixa orellana* L.: uma alternativa para disciplinas experimentais de química orgânica. *Química Nova*, **2005**, *28*, 149. [[CrossRef](#)]
- ²² Dutra, R. C. L.; Lourenço, V. L.; Diniz, M. F.; Azevedo, M. F. P.; Barbosa, R. V.; Soares, B. G. Poly(ethylene-co-vinyl alcohol-co-vinyl mercaptoacetate) (EVALSH)-determination of the vinyl mercaptoacetate content by thermogravimetric analysis and FTIR spectroscopy. *Polymer Bulletin*, **1987**, *29*, 119. [[CrossRef](#)]
- ²³ Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A.; *Polymer handbook*. Wiley: New York, 1999. [[Link](#)]
- ²⁴ Minick, J.; Moet, A.; Baer, E. Morphology of HDPE/LDPE blends with different thermal histories. *Polymer*, **1995**, *36*, 1923. [[Link](#)]
- ²⁵ Silva, P. I.; Nachtigall, A. M.; Stringheta, P. C. Fatores que influenciam a reação de saponificação dos carotenóides presentes no urucum (*Bixa orellana* L.). *Ciência e agrotecnologia* **2009**, *33*, 1892. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Scotter, M. J. Characterisation of the coloured thermal degradation products of bixin from annatto and a revised mechanism for their formation. *Food Chemistry*, **1995**, *53*, 177. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Marin, E. H.; Barbosa, A.; Martínez, A. The metal cation chelating capacity of astaxanthin. Does this have any influence on antiradical activity? *Molecules* **2012**, *17*, 1039. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Barbosa, M. I. M. J.; Borsarelli, C. D.; Mercadante, A. Z. Light stability of spray-dried bixin encapsulated with different edible polysaccharide preparations. *Food Research International* **2005**, *38*, 989. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Silva, M. C. D.; Botelho, J. R.; Conceição, M. M.; Lira, B. F.; Coutinho, M. A.; Dias, A. F.; Souza, A. G.; Filho, P. F. A. Thermogravimetric investigations on the thermal degradation of bixin, derived from the seeds of annatto. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2005**, *79*, 277. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Costa, C. L. S. D.; Chaves, M. H. Extração de pigmentos das sementes de *Bixa orellana* L.: uma alternativa para disciplinas experimentais de química orgânica. *Química Nova* **2005**, *28*, 149. [[Link](#)]
- ³¹ Tang, M.; Hou, J.; Lei, L.; Liu, X.; Guo, S.; Wang, Z.; Chen, K. Preparation, characterization and properties of partially hydrolyzed ethylene vinyl acetate copolymer films for controlled drug release. *International journal of pharmaceutics*,

2010, 400, 66. [[PubMed](#)]

³² Fernández, M. J.; Fernández, M. D. Esterification of ethylene-vinyl alcohol copolymers in homogeneous phase using *N,N'*-dimethylpropyleneurea as solvent. *Polymer* **2005**, 46, 1473. [[Link](#)]

³³ Ma, P.; Xu, P.; Zhai, Y.; Dong, W.; Zhang, Y.; Chen, M. Biobased Poly (lactide)/ethylene-co-vinyl Acetate Thermoplastic Vulcanizates: Morphology Evolution, Superior Properties,

and Partial Degradability. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2015**, 3, 2211. [[Link](#)]

³⁴ Wu, D.; Li, W.; Hao, Y.; Li, Z.; Yang, H.; Zhang, H.; Dong, L. Mechanical properties, miscibility, thermal stability, and rheology of poly (propylene carbonate) and poly (ethylene-co-vinyl acetate) blends. *Polymer Bulletin* **2015**, 72, 851. [[Link](#)]