

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA

PREPARAÇÃO DE POLÍMERO^S BIODEGRADÁVEIS

Palestrantes: André Chuwarten
Juliana Torres
Katherine de Jesus

7^a. Semana de Polímeros – IMA – UFRJ



INTRODUÇÃO



PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

INTRODUÇÃO

- Consequência mundial → Mais de 100 milhões de t/ano de plásticos produzidos
- Consumo de plásticos per capita:
 - Mundo → 19 kg
 - Europa → 60 kg
 - EUA → 80 kg
 - Índia → 2 kg



INTRODUÇÃO

Os plásticos mais utilizados na vida diária, desde 1940:

- polietileno (PE)
- polipropileno (PP)
- poliestireno (PS)
- poli(tereftalato de etileno) (PET)
- poli(cloreto de vinila) (PVC)



INTRODUÇÃO



PREPARAÇÃO DE POLÍMEROSS BIODEGRADÁVEIS

INTRODUÇÃO



Um “mar” de garrafas plásticas jogadas num canal às margens da Linha Amarela (O Globo | 26/05/2010)

PREPARAÇÃO DE POLÍMEROSS BIODEGRADÁVEIS

TRATAMENTO DE RESÍDUO PLÁSTICO



INCINERAÇÃO

- Diminuição de 80% do volume

Problemas:

- Alto custo dos fornos de aquecimento
- Poluição por gases tóxicos



TRATAMENTO DE RESÍDUO PLÁSTICO



RECICLAGEM

- Fusão e transformação dos resíduos em outros materiais utilizáveis comercialmente

Problemas:

- Alto custo do processo de reciclagem
- Perda de propriedades do polímero reciclado
- Impossibilidade de reciclar alguns produtos



PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

- Degradação resultante da ação de microrganismos, tais como fungos e bactérias, gerando:

- CO₂
- CH₄
- Componentes celulares

“American Standard for Testing and Methods” (ASTM-D-833)

- Ou de outro modo como resultado da ação de organismos vivos ou enzimas, gerando:

- CO₂
- H₂O
- Biomassa

POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS



TEMPO ?



Norma (ABNT) – Critério comum: 90% da massa degradada em até 180 dias

PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

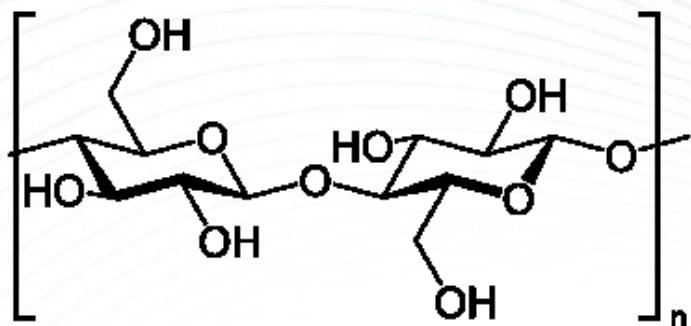
ORIGEM DOS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS



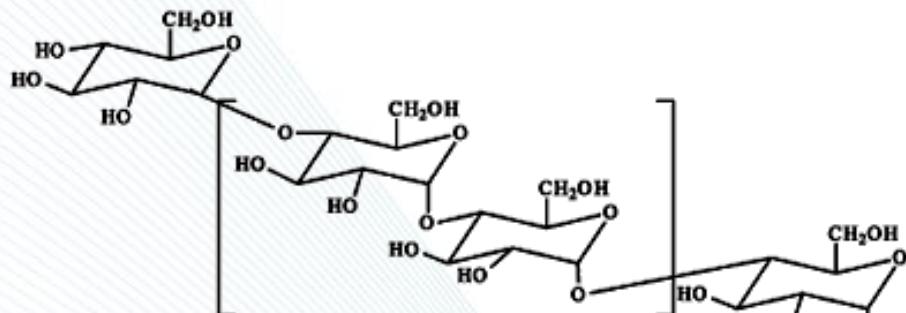
NATURAL



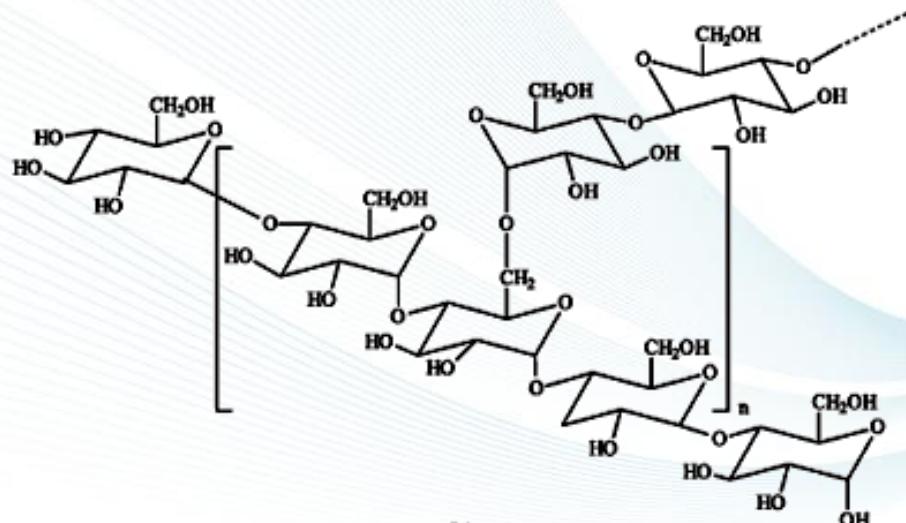
ORIGEM VEGETAL



CELULOSE



(a)



(b)

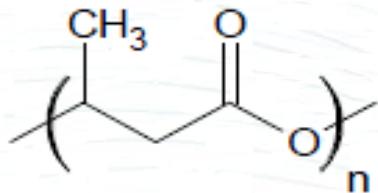
AMIDO – (a) amilase; (b) amilopectina

ORIGEM DOS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

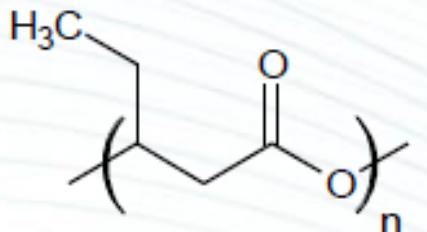


NATURAL

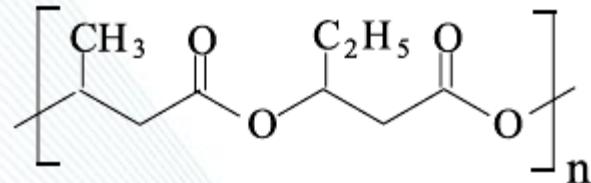
ORIGEM BACTERIANA



POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB)



POLIHIDROXIVALERATO (PHV)



POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-VALERATO)



- Este copolímero foi sintetizado pela primeira vez pela ICI (UK) em 1983 e, em 1990, garrafas deste material foram produzidas na Alemanha, para embalar shampoo.
- Poliésteres microbianos são relativamente resistentes à hidrólise química, mas são suscetíveis ao ataque bacteriológico, o que restringe seu uso para embalar alimentos.

PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

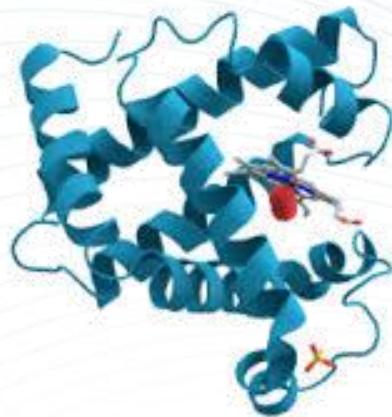
ORIGEM DOS POLÍMEROSS BIODEGRADÁVEIS



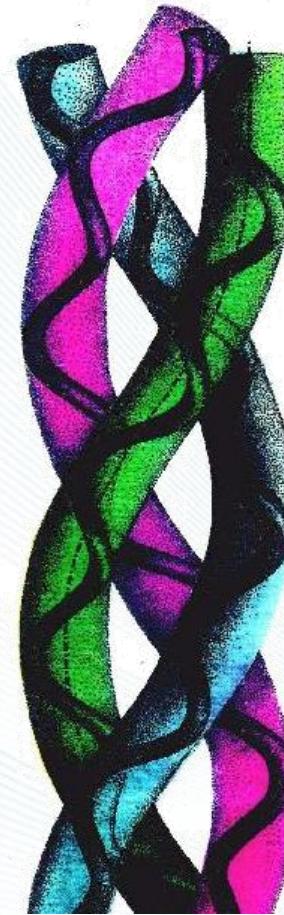
NATURAL



ORIGEM ANIMAL



PROTEÍNA GLOBULAR

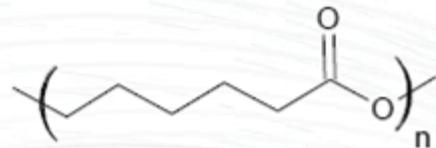


COLÁGENO

PREPARAÇÃO DE POLÍMEROSS BIODEGRADÁVEIS

ORIGEM DOS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

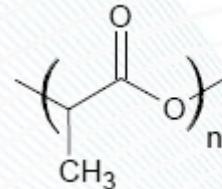
SINTÉTICA



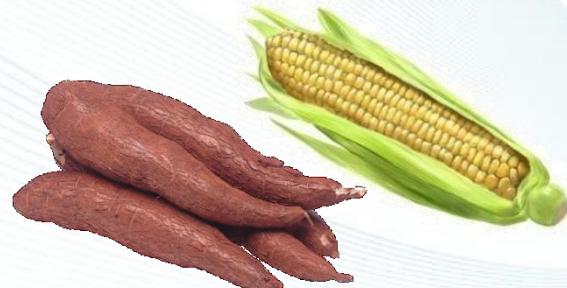
Poli(ϵ -caprolactona)
(PCL)



Fontes fosseis



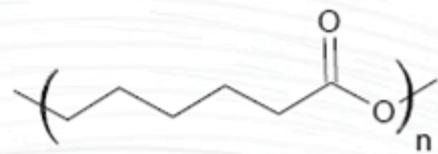
Poli(ácido lático) (PLA) e
poli(ácido glicólico) (PGA)



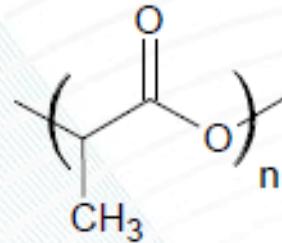
Fontes renováveis

PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

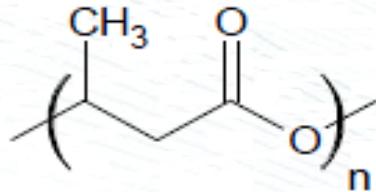
PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS



Poli(ϵ -caprolactona) (PCL)



Poli(ácido lático) (PLA)

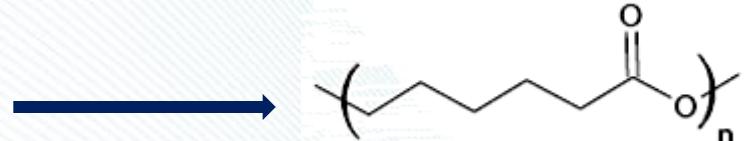


Polihidroxibutirato (PHB)

POLICAPROLACTONA

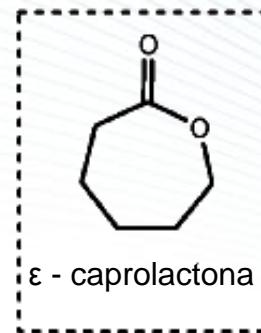
- Poliéster alifático

- Unidades de repetição de hexanoato

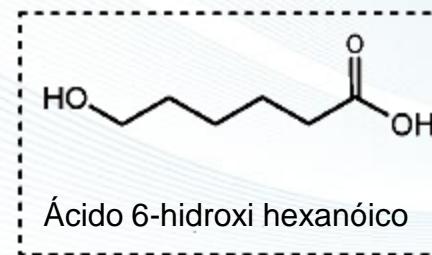


- É um polímero semi-cristalino com um grau de cristalinidade que pode atingir 69%

- Monômeros



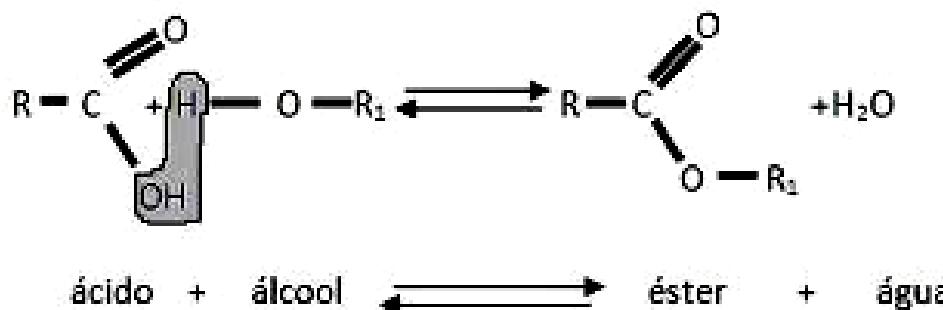
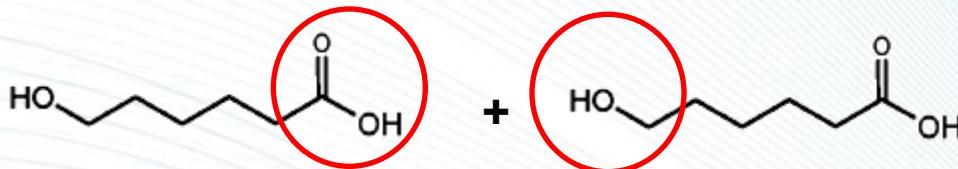
e



POLICAPROLACTONA

POLIMERIZAÇÃO

Policondensação do ácido 6-hidroxi hexanóico



PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

POLICAPROLACTONA

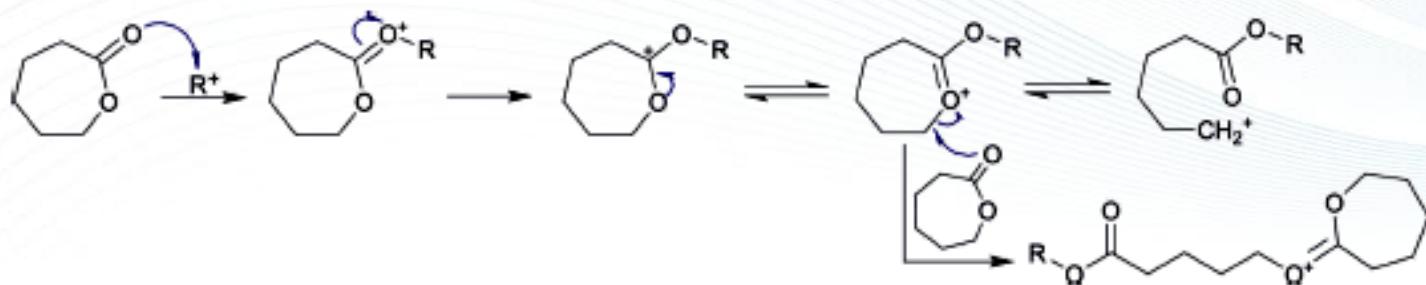
POLIMERIZAÇÃO

Polimerização *via* abertura de anel (ROP)

(a) Aniônica:



(b) Catiônica:



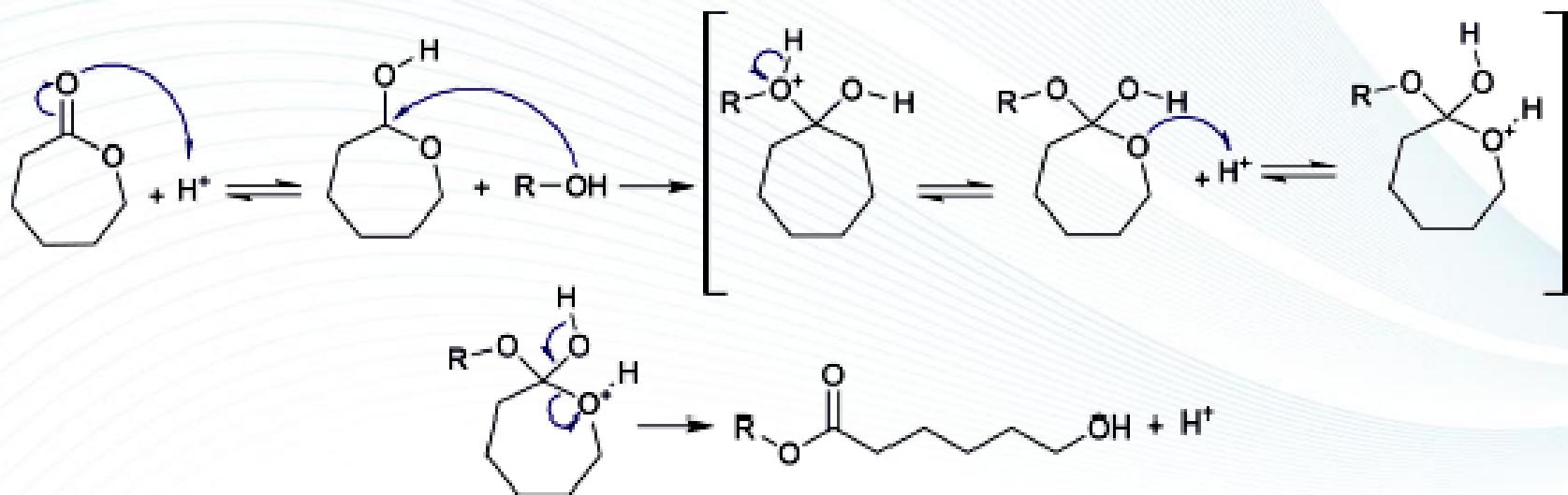
PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

POLICAPROLACTONA

POLIMERIZAÇÃO

Polimerização *via* abertura de anel (ROP)

(c) Monômero ativado:



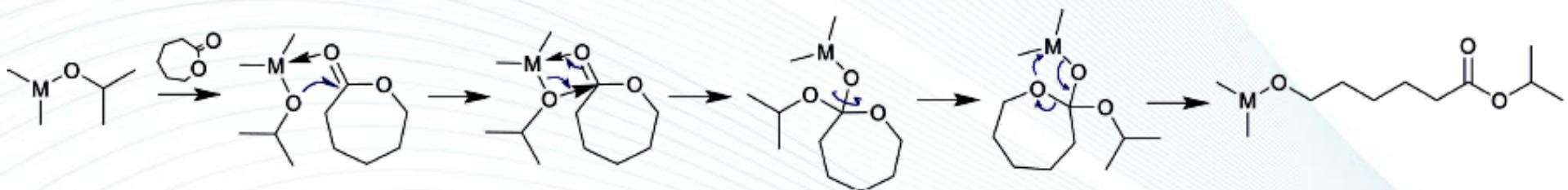
PREPARAÇÃO DE POLÍMEROSS BIODEGRADÁVEIS

POLICAPROLACTONA

POLIMERIZAÇÃO

Polimerização *via* abertura de anel (ROP)

(d) Coordenação-inserção



- PCL tem usos em diferentes áreas, tais como arcabouços em engenharia de tecidos, em sistemas de liberação de fármacos a longo prazo (em particular a liberação de contraceptivos), em microeletrônica, como adesivos, e em embalagens.

POLICAPROLACTONA

- PCL biodegrada dentro de alguns meses e alguns anos, dependendo da massa molar, o grau de cristalinidade do polímero e das condições de degradação.
- Muitos micróbios na natureza são capazes de biodegradar completamente PCL.
- Degradação do PCL é autocatalisada pelos ácidos carboxílicos libertadas durante a hidrólise, mas também pode ser catalisada por enzimas, resultando na decomposição mais rápida.
- PCL pode ser enzimaticamente degradado no meio ambiente, mas não pode ser degradado enzimaticamente no corpo.

POLI(HIDROXIALCANOATOS) (PHAs)

- ✓ Poliésteres naturais que são produzidos por uma grande variedade de bactérias;
- ✓ Produzidos por fontes renováveis;
- ✓ Formados por carbono, hidrogênio e oxigênio.

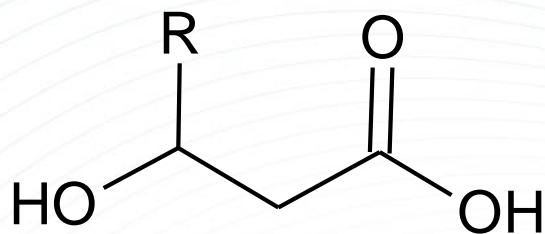


Fonte: <http://www.dw.de/pl%C3%A1stico-feito-de-a%C3%A7%C3%BCcar-%C3%A9-alternativa-verde-para-polipropileno/a-16399655>

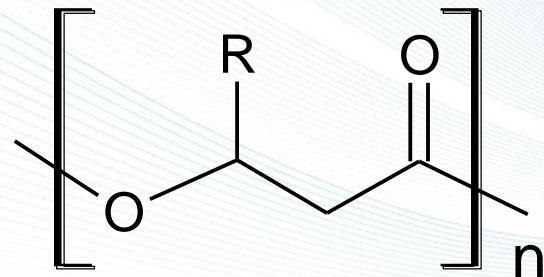
POLI(HIDROXIALCANOATOS) (PHAs)

Biodegradação

- ✓ Enzimas responsáveis pela quebra das cadeias ;
- ✓ Apresentam unidades do monômero (R)-hidroxialcanóico.



Ácido (R)-hidroxialcanóico



Unidade repetitiva nos PHAs

POLI(HIDROXIALCANOATOS) (PHAs)

Polímeros biodegradáveis

X

Polímero comum

Propriedades físicas e químicas semelhantes

Tempo de degradação

Fontes renováveis



6 a 12 meses

Fontes de petróleo



40 a 50 ou até 200 anos
(no caso do PET)

POLI(HIDROXIALCANOATOS) (PHAs)

Mais conhecidos:

- ✓ Poli(3-hidroxibutirato) (PHB);
- ✓ Poli(3-hidroxivalerato) (PHV);
- ✓ Poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHB-HV)

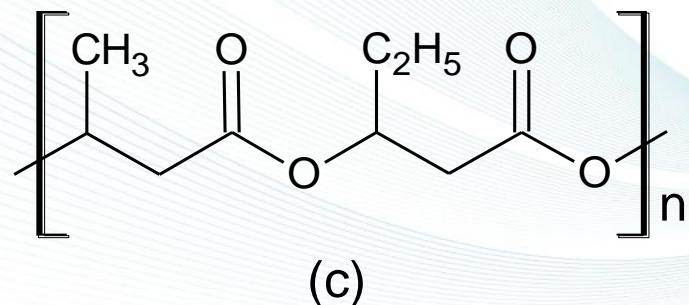
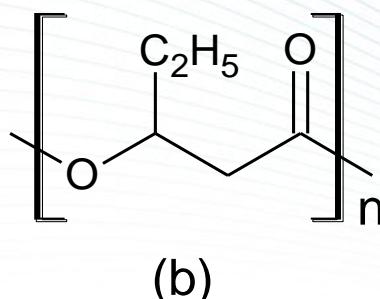
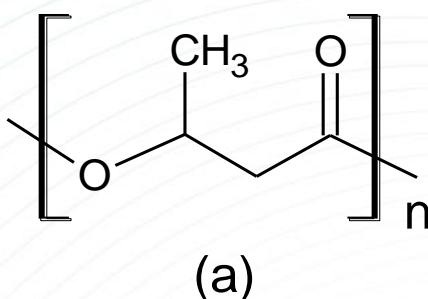


Figura 1: Estrutura química dos PHAs: a) poli(3-hidroxibutirato); b) poli(3-hidroxivalerato); c) poli(hidroxibutirato-co-valerato)

POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB)

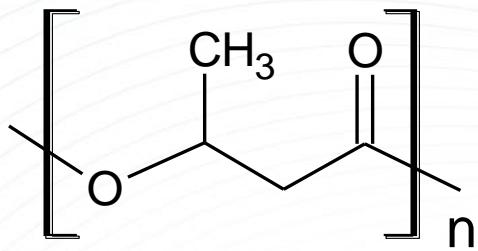
- ✓ O primeiro a ser descoberto;
- ✓ Mais amplamente encontrado em micro-organismos;



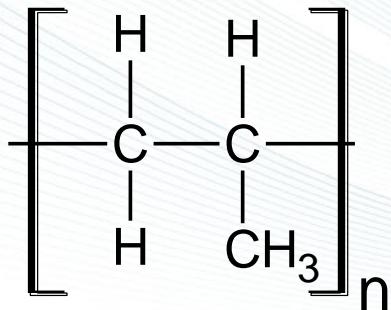
Fonte: <http://www.plasticosnews.com.br/publicacao.php?idmateria=341>

POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB)

- ✓ Apresenta propriedades semelhantes ao polipropileno isotáctico (iPP);
- ✓ Isotáctico e apresenta elevado grau de cristalinidade;
- ✓ Temperatura de processamento próxima a temperatura de fusão cristalina  Dificuldade no processamento.



Estrutura química do PHB



Estrutura química do iPP

POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB)

Processo de obtenção do PHB

- ✓ Via Bacteriana
- ✓ Via Química



Fonte: <http://revistapesquisa.fapesp.br/2007/12/01/plastico-renovavel/>

POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB)

Processo de obtenção do PHB

- ✓ **Cultura bacteriana: a partir da cana-de-açúcar**

2 etapas:

1º etapa → **Fermentativa**
(micro-organismo metaboliza o açúcar disponível e acumula o PHB no interior da célula);

2º etapa → **Extração**
(Polímero acumulado no interior da célula é extraído e purificado até a obtenção do produto final).

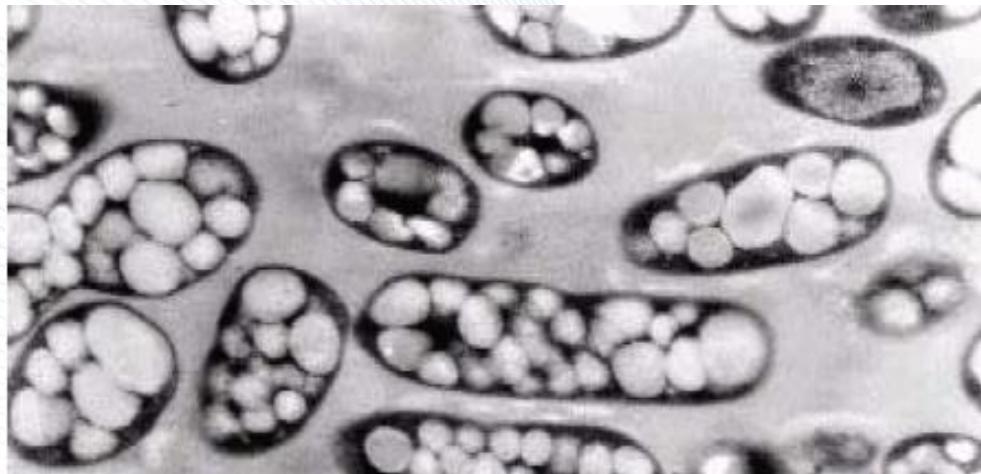


Figura 2: Grânulos do PHB no interior de uma bactéria (NASCIMENTO, 2001)

POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB)

Processo de obtenção do PHB

- ✓ **Cultura bacteriana: a partir da cana-de-açúcar**

PHB Industrial S.A.



Principal polo de produção de PHB derivado de cana-de-açúcar no Brasil;

Quase toda a produção é exportada para empresas nos Estados Unidos, Japão e Alemanha.



Figura 3: Vista da unidade de processamento de PHB em Serrana, São Paulo.

POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB)

✓ Apesar da vantagem ambiental

- Estreita janela de processabilidade (Baixa estabilidade térmica - dificuldade no processamento);
- Material rígido e quebradiço - Fragilidade nas aplicações em embalagens e filmes;
- Possui alto custo em relação aos polímeros convencionais.

POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB)

Processo de obtenção do PHB

✓ Por via química:

Polimerização por abertura de anel – *ring opening polymerization*

- Utilização da forma racêmica do monômero β -butirolactona

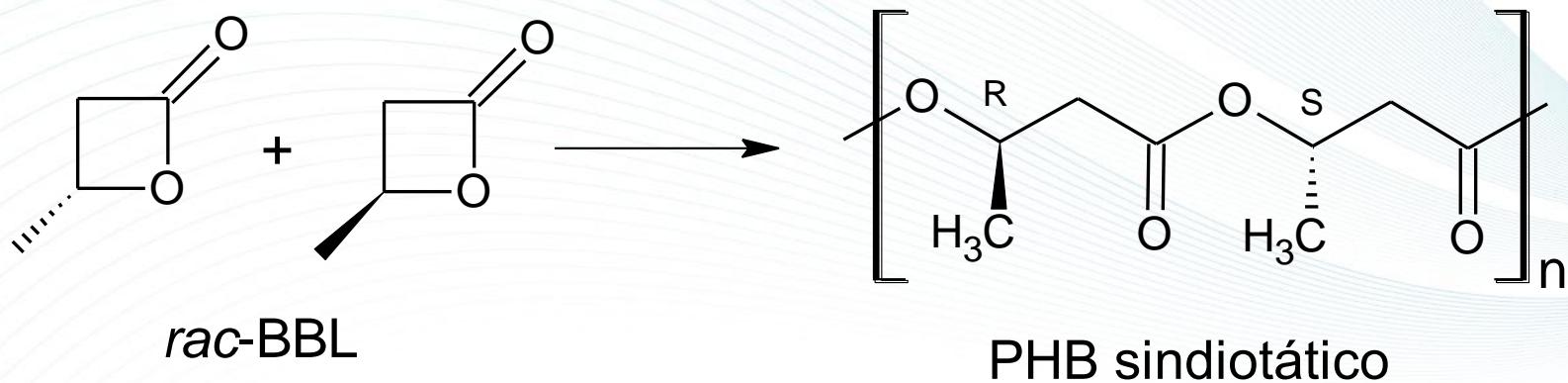


Figura 4: Polimerização de (R,S)- β -butirolactona (BBL)

POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB)

- ✓ A polimerização por abertura de anel da *rac*- β -butirolactona pode ocorrer através:
 - Quebra da ligação entre o carbono da carbonila e o oxigênio (a), caracterizando a clivagem do grupamento acil, o que leva à retenção da configuração;
 - Quebra da ligação existente entre o carbono β e o oxigênio (b), o que caracteriza a clivagem do grupamento alquil. Tal comportamento pode levar à inversão da configuração ou, até mesmo, à racemização.

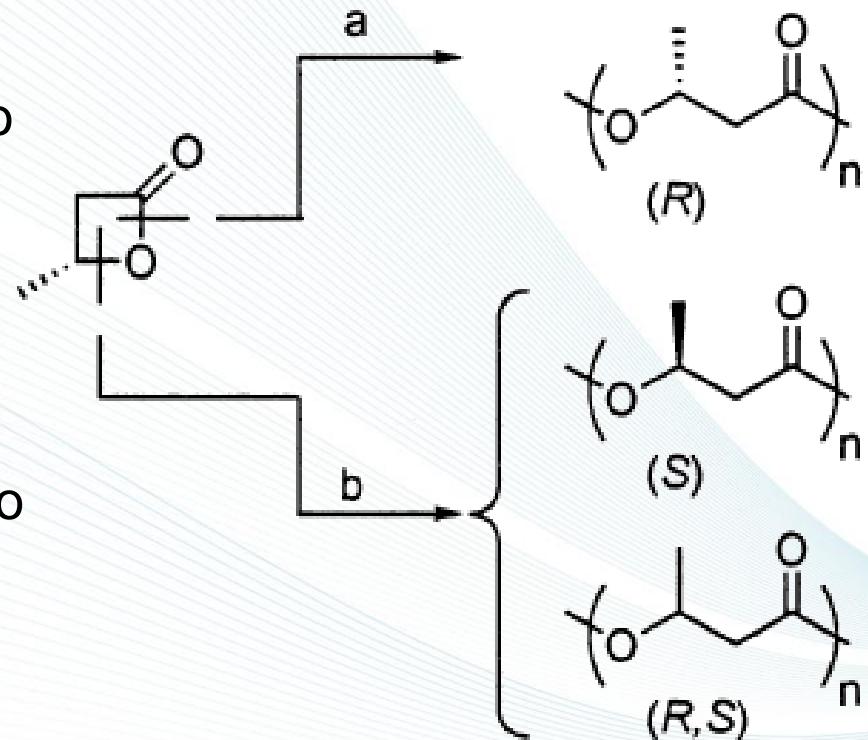


Figura 5: Possíveis configurações para poli(3-hidroxibutirato) obtido a partir da (*R*) - β -butirolactona

POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB)

Polimerização por abertura de anel da *rac*- β -butirolactona

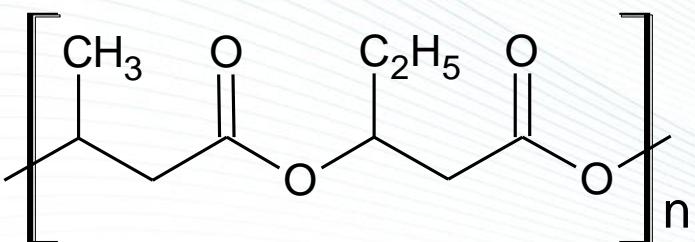
- ✓ Controle da estereorregularidade  O emprego de catalisadores metálicos (Zn, Mg, Y, Ti, Cr e Au);

- ✓ Possibilidade de produção do PBH sindiotáctico e atáctico.

POLI(HIDROXIBUTIRATO)-co-(HIDROXIVALERATO) (PHB-HV)

✓ Copolímero produzido por bactérias específicas

- Introdução de Ácido propiônico na nutrição dos micro-organismos;
- Formado por unidades de 3-hidroxibutirato com segmentos aleatórios de 3-hidroxivalerato (3HV);
- 3HV com percentual variável (geralmente entre 5 e 25%).



Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)
(PHB-HV)

Figura 6: Estrutura química do PHB-HV

APLICAÇÕES DO PHB E PHB-HV



Peças automotivas



Reconstrução óssea



Embalagens de cosméticos



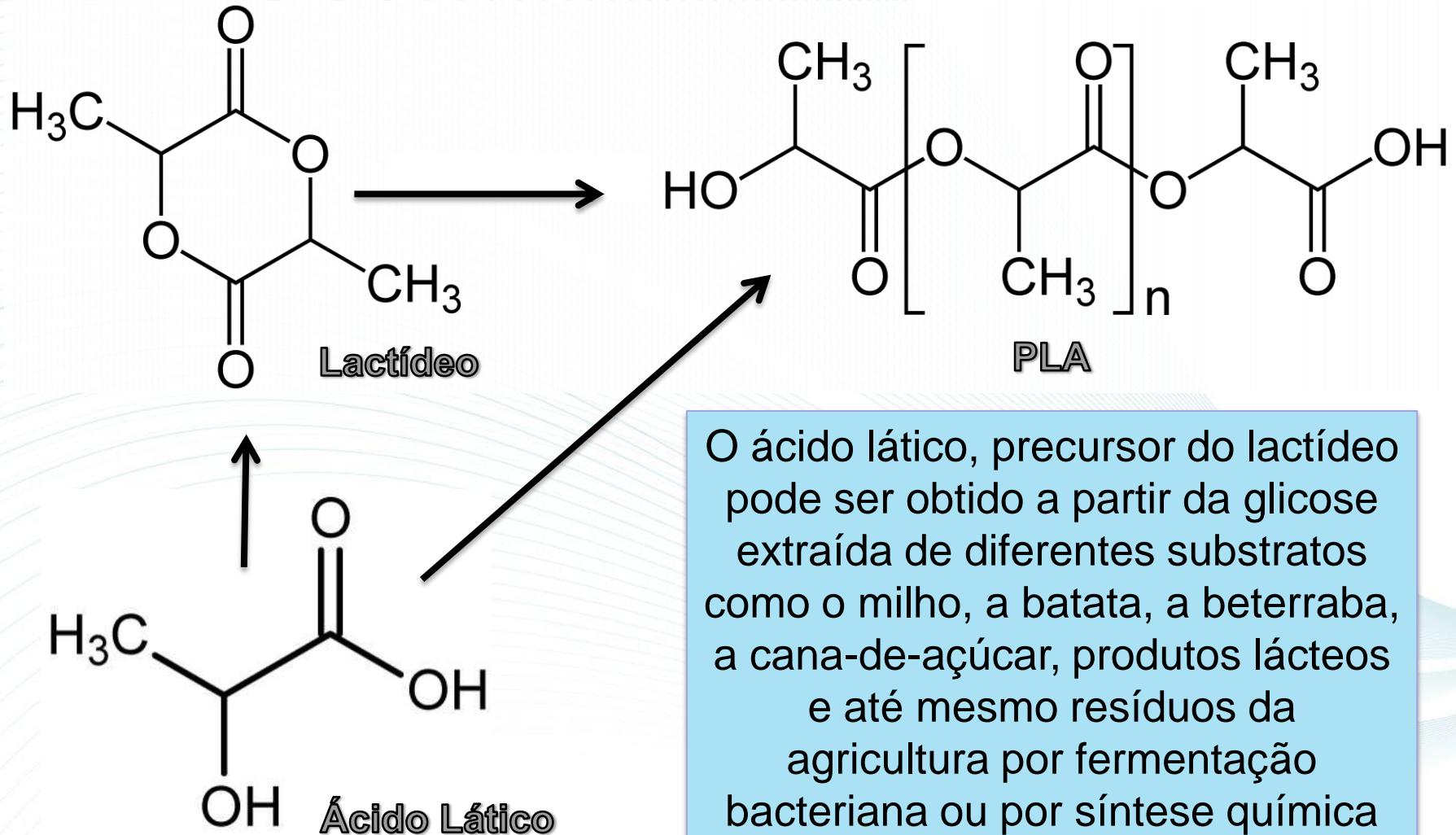
Pentes e escovas de cabelo



Garrafas de diferentes tamanhos

PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

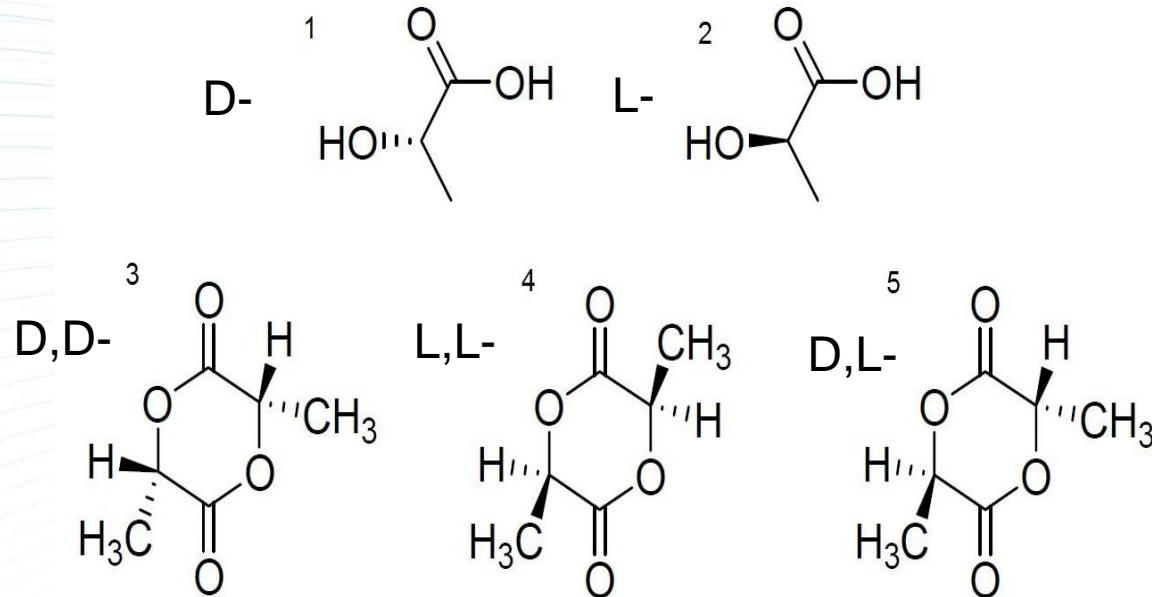
Polilactídeo



PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

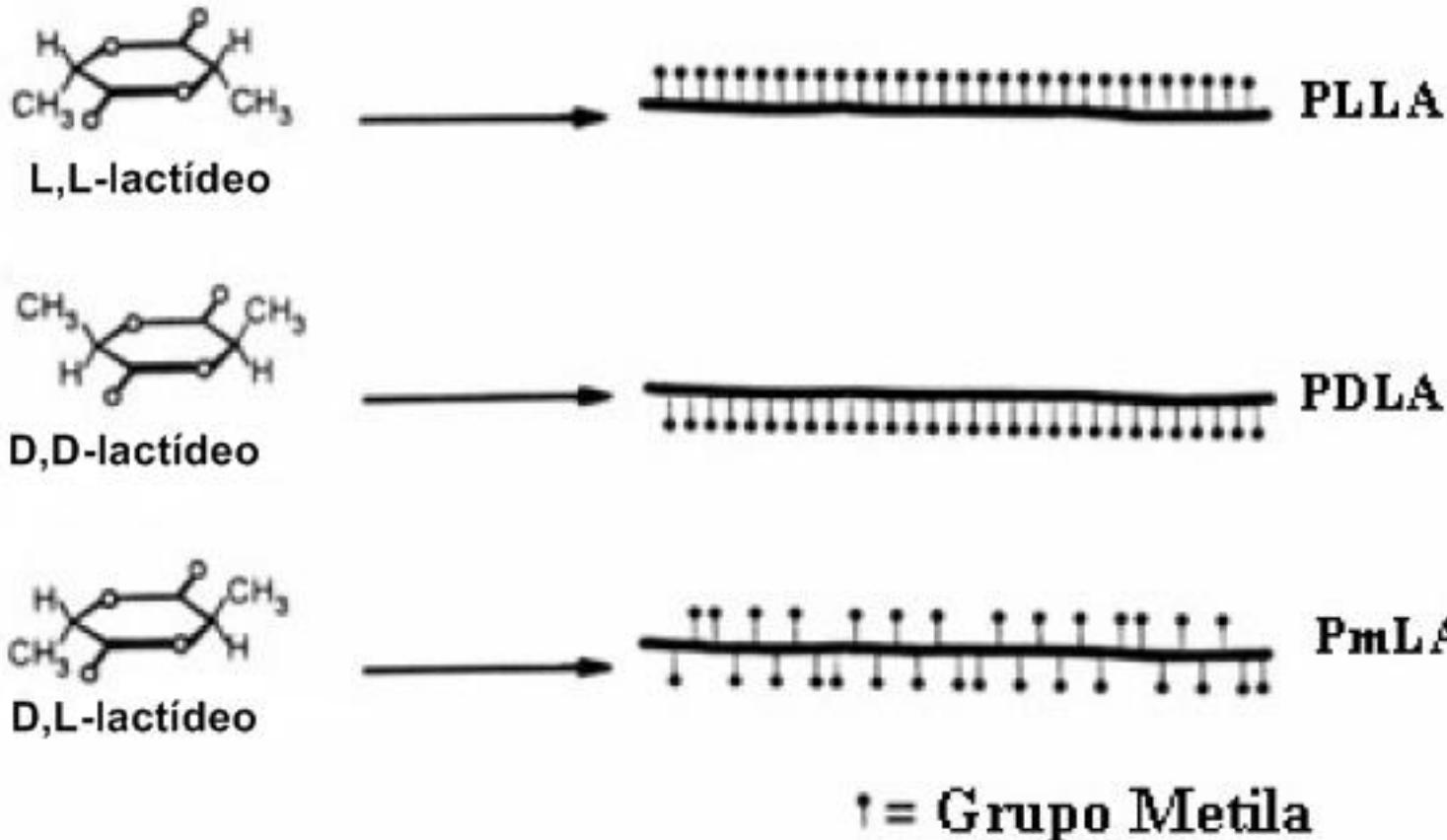
Polilactídeo

A polimerização a partir do monômero L- (ou D-) lactídeo puro forma um polímero semi-cristalino, este material é rígido e possui boas propriedades mecânicas. O meso-lactídeo constitui um polímero amorfó, transparente e com propriedades mecânicas inferiores.



(1) D-ácido lático (2) L-ácido lático (3) D,D-Lactídeo; (4) L,L- Lactídeo; (5) D,L-Lactídeo. Fonte: Gonçalvez (2012), adaptado.

Polilactídeo



Posicionamento do grupamento metila no polilactídeo Fonte: Dingee (2007)adaptado.

Polilactídeo

Síntese química

Adição do ácido cianídrico

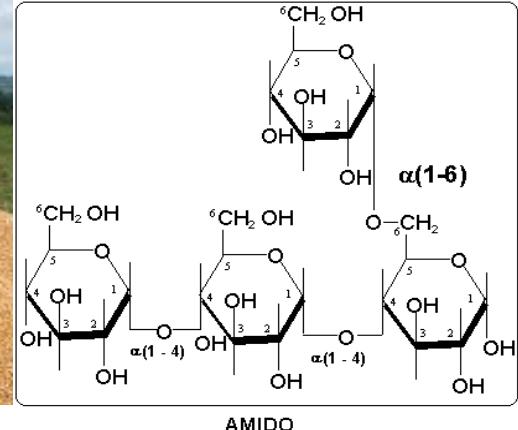


Hidrólise por H_2SO_4



O ácido láctico produzido sinteticamente é estável termicamente e não contém quantidades residuais de carboidratos, presentes muitas vezes no ácido láctico produzido por fermentação, que comprometem a qualidade do produto. No entanto, a rota química sempre leva à formação de uma mistura racêmica.

Fermentação



Fonte: Google imagens



PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Polilactídeo

Fermentação



Fermentação e neutralização

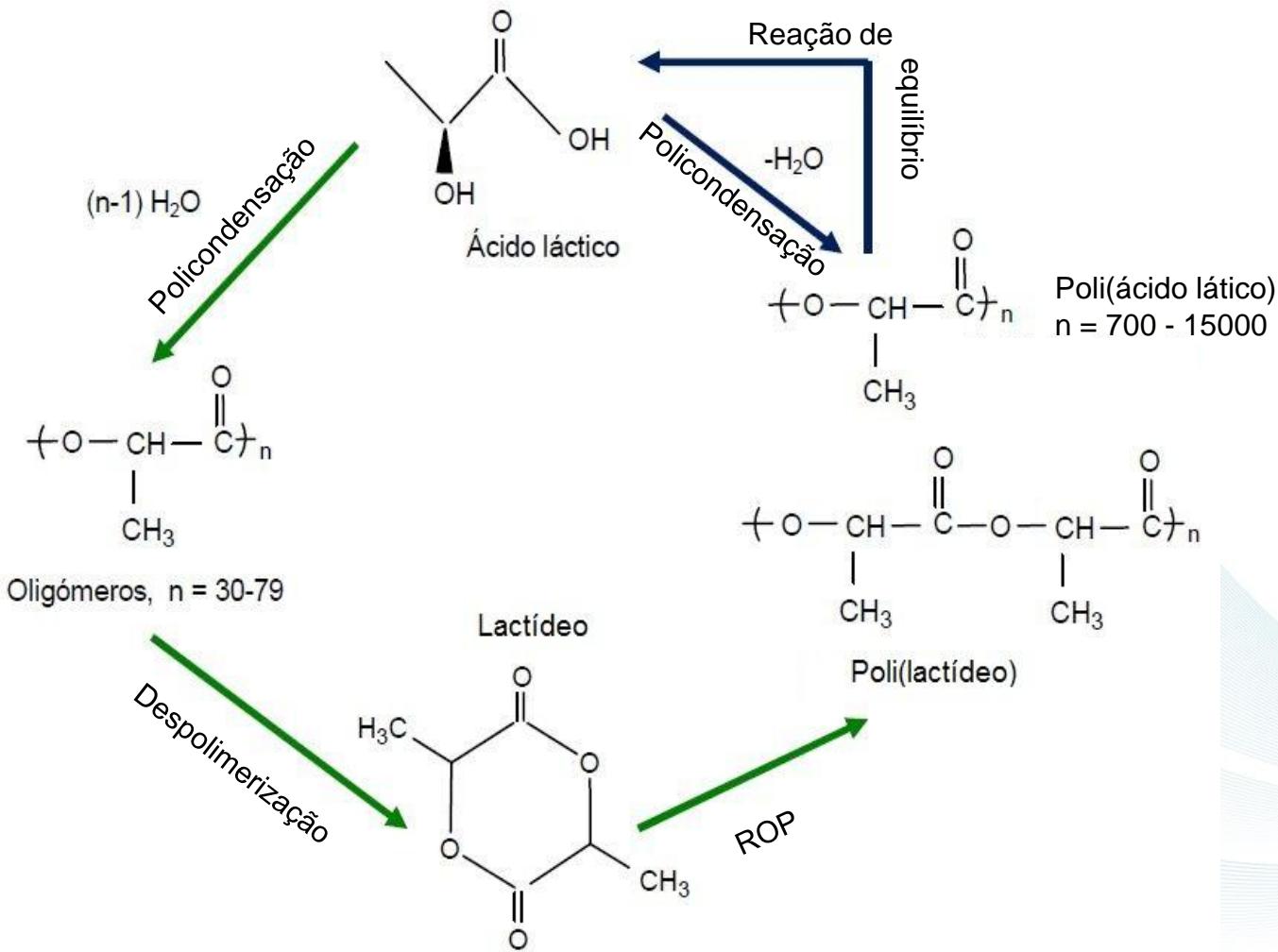


Hidrólise por H₂SO₄



Polilactídeo

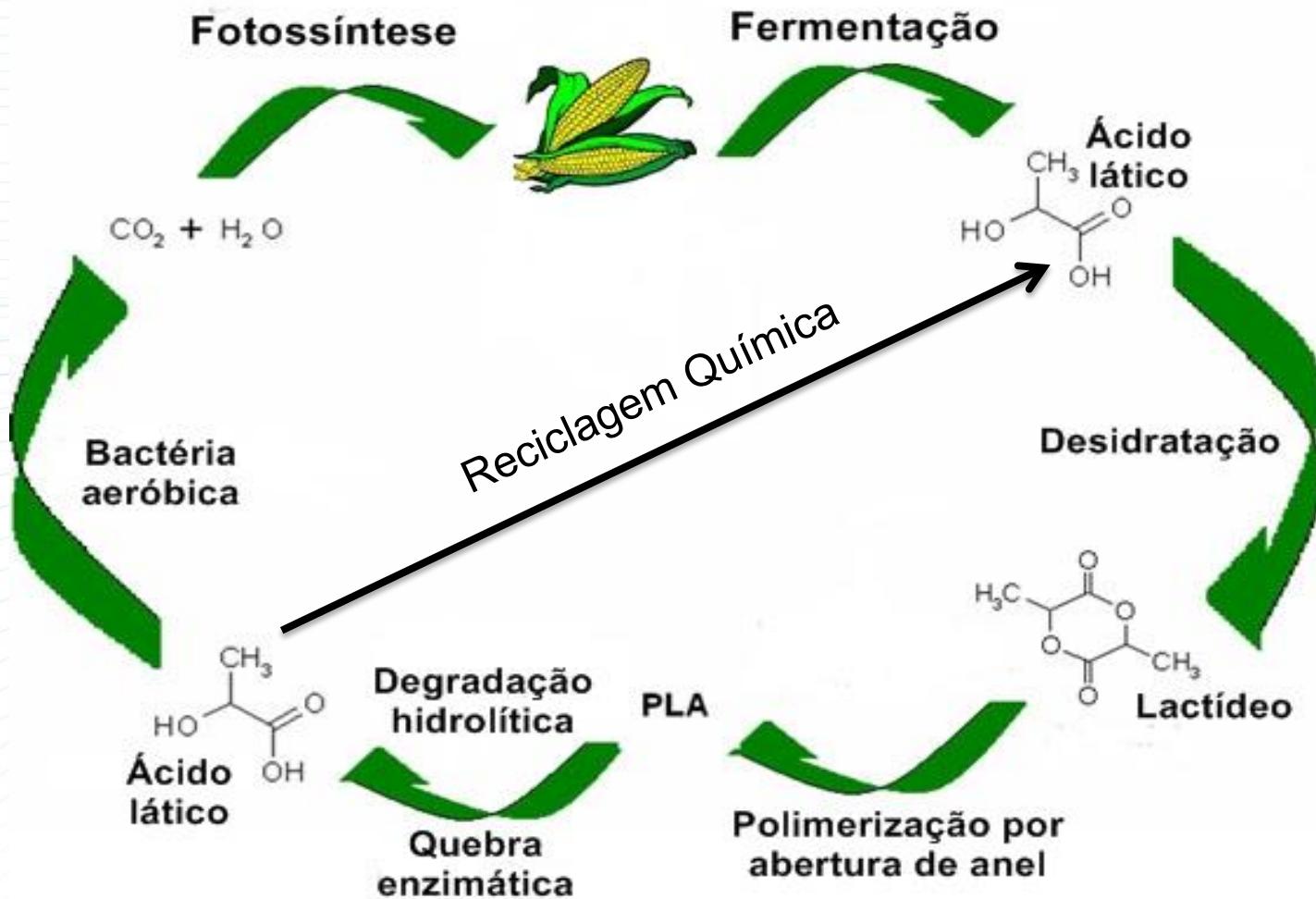
Síntese do PLA



Esquema das possíveis vias para a obtenção de PLA a partir do ácido láctico.
Fonte: Yolanda (2011), adaptado.

PREPARAÇÃO DE POLÍMEROSS BIODEGRADÁVEIS

Polilactídeo

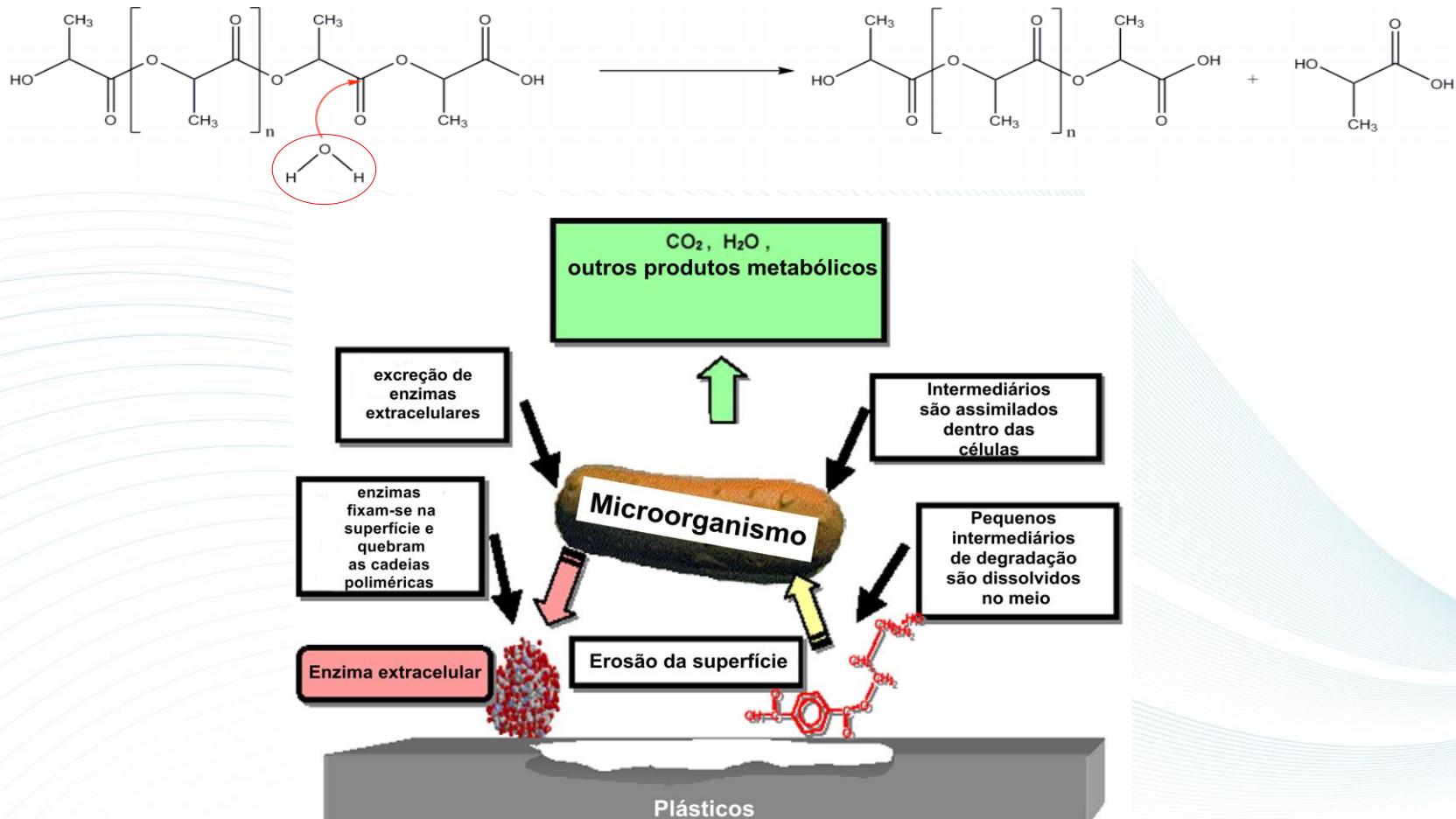


Ciclo de vida do PLA. Fonte: Google imagens (2013), adaptado.

PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Polilactídeo

Degradação hidrolítica e enzimática



Mecanismo geral de biodegradação de plásticos sob condições aeróbicas. Fonte :Mueller (2003), adaptado

Polilactídeo



- Similar ao PET
- Rígidez
- Transparência
- Elevado módulo de elasticidade
- Comportamento termoplástico
- Boa Capacidade de moldagem
- Biocompatível



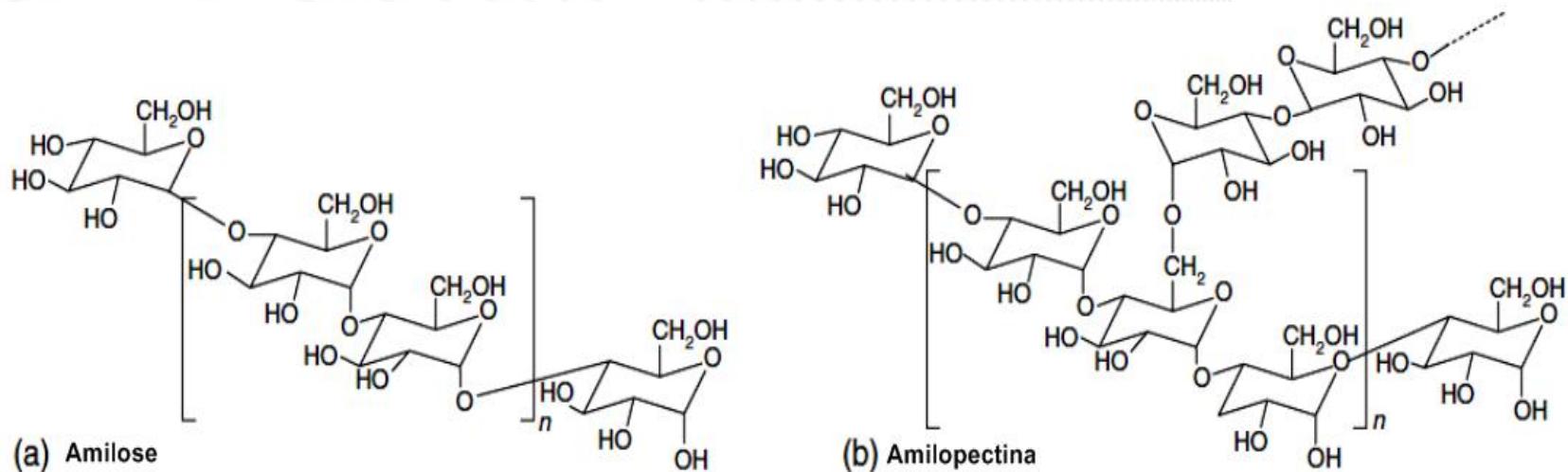
Embalagens termoformadas,
garrafas moldadas por
injeção-sopro, confecção de
fibras para indústria têxtil,
sacolas plásticas, materiais
com aplicação biomédica.



Fonte: Google imagens

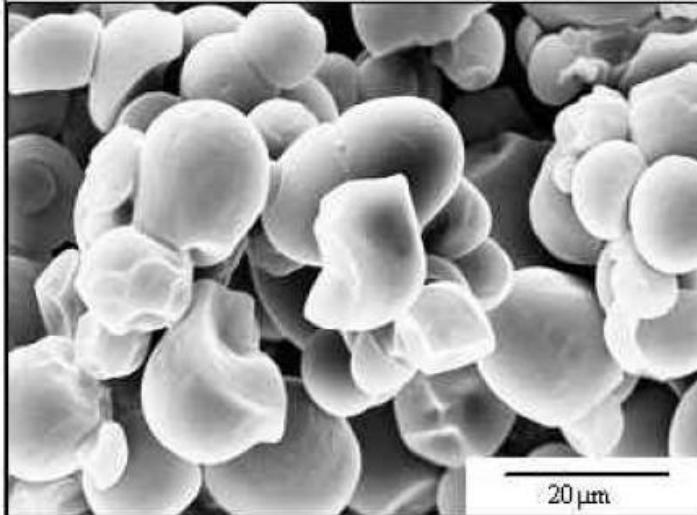
Amido Termoplástico

As moléculas de amilose (massa molar aproximada de 10^5 – 10^6 g/mol) são lineares e possuem poucas moléculas ramificadas. A amilopectina é um polissacarídeo extremamente grande e ramificado (10^7 – 10^9 g/mol).

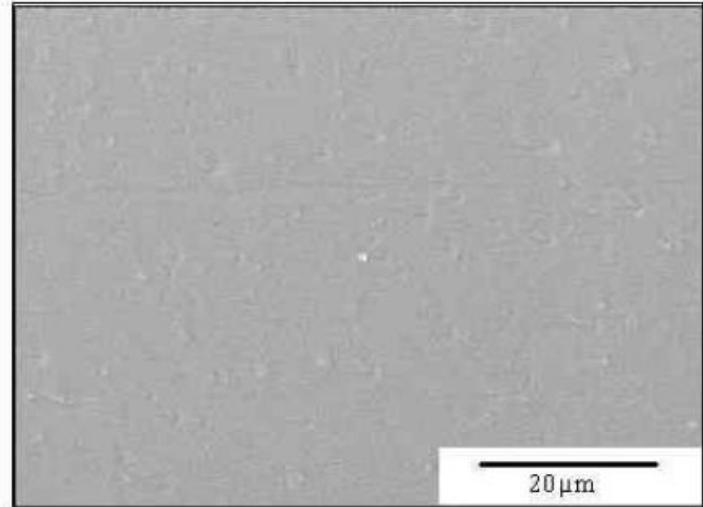


Estruturas da amilose (a) e da amilopectina (b). Fonte: Belgacem, (2008).

Amido Termoplástico



Pressão
→
Plastificante
Temperatura
Cisalhamento



Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do amido granular e do Amido TPS com grãos desestruturados. Fonte: EMBRAPA, 2007.

O amido termoplástico apresenta fracas propriedades mecânicas e alta sensibilidade à umidade, as quais são os principais fatores limitantes na sua aplicação. O amido termoplástico misturado a outros materiais tem sido aplicado na confecção de espumas, filmes, sacolas e produtos moldados.

OBRIGADO!



PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

