

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA

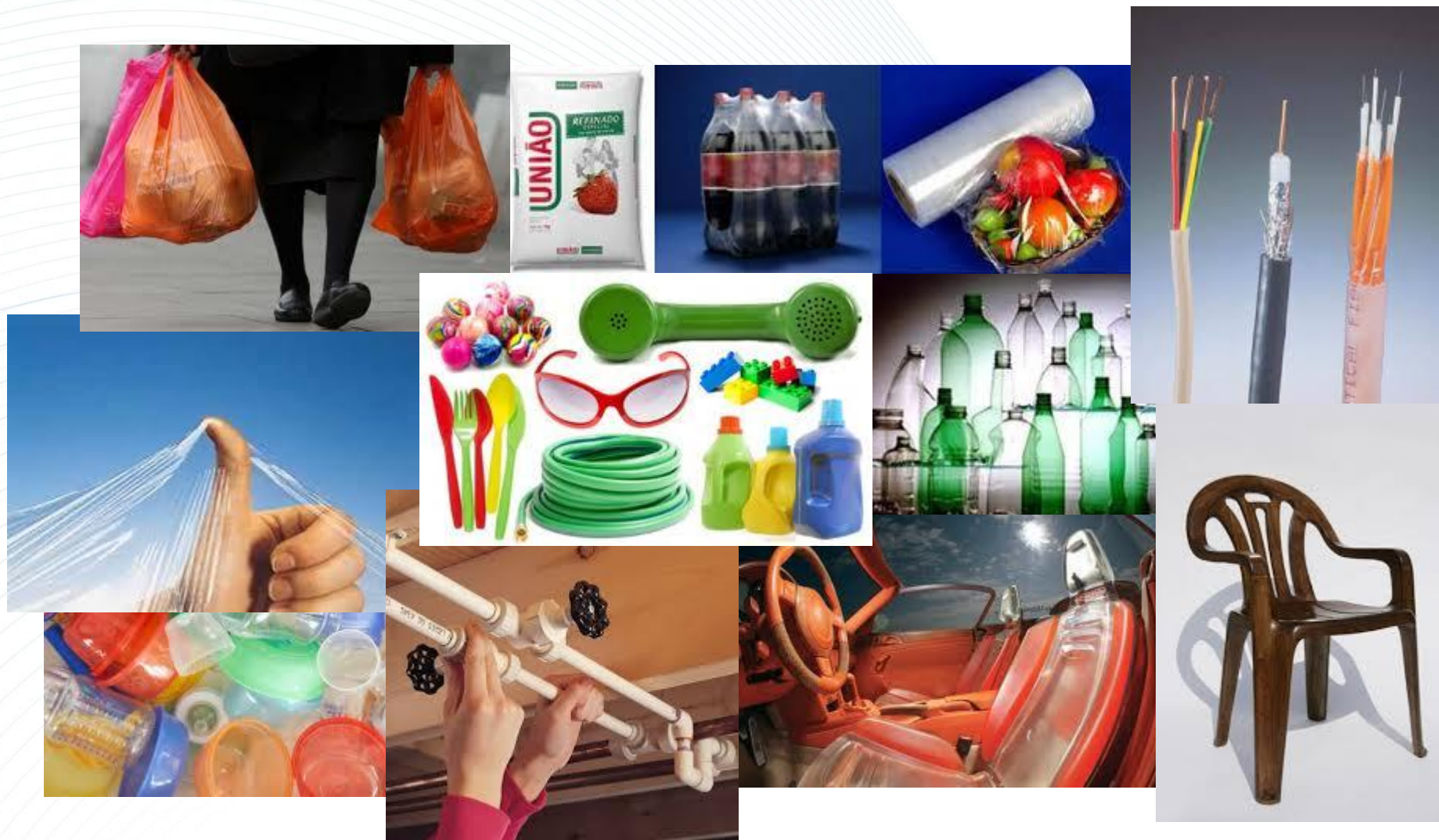
PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Palestrantes: André Chuwarten
Juliana Torres
Katherine de Jesus

7ª. 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 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

INTRODUÇÃO



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

PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS 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



POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

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

- CO_2
- CH_4
- 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:

- CO_2
- H_2O
- Biomassa

POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS



TEMPO ?

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

PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

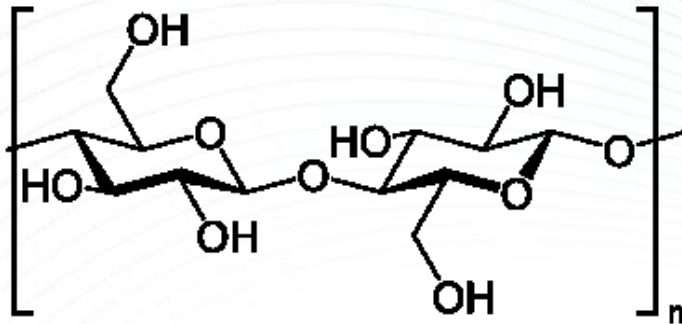
ORIGEM DOS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS



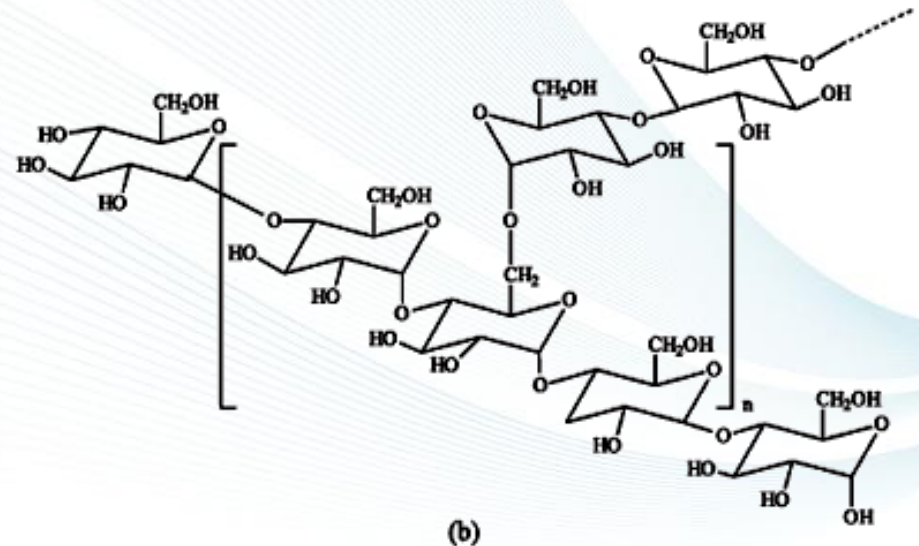
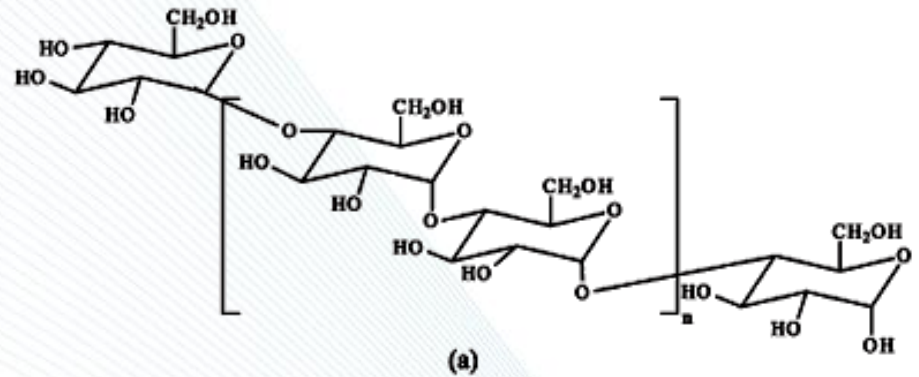
NATURAL



ORIGEM VEGETAL



CELULOSE



AMIDO – (a) amilase; (b) amilopectina

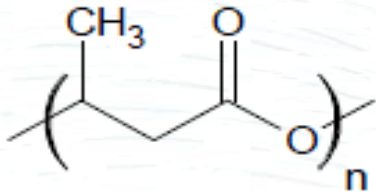
PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

ORIGEM DOS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

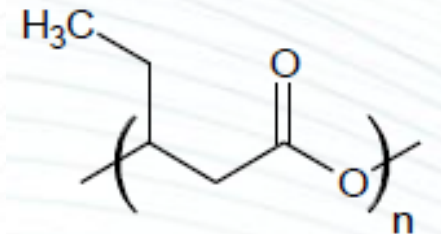


NATURAL

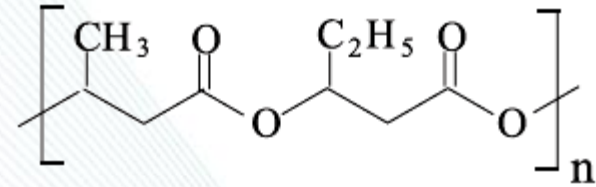
ORIGEM BACTERIANA



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

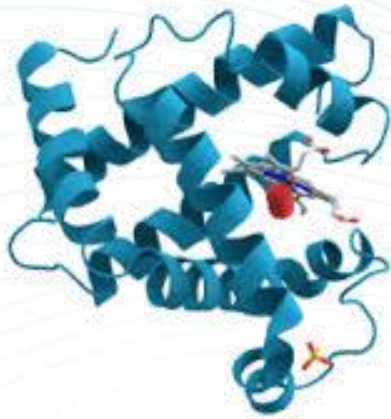
ORIGEM DOS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS



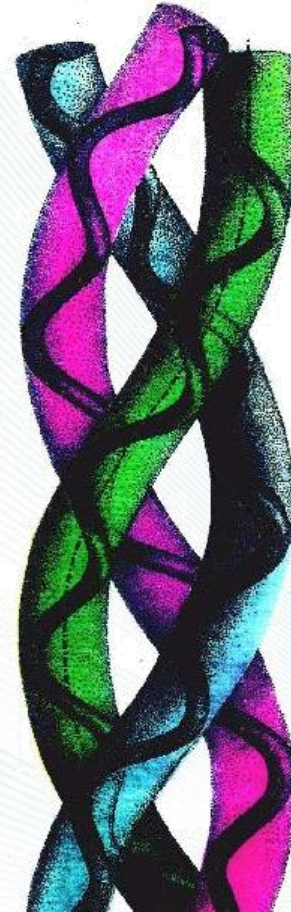
NATURAL



ORIGEM ANIMAL



PROTEÍNA GLOBULAR

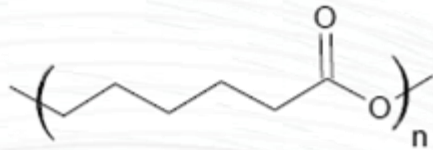


COLÁGENO

PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

ORIGEM DOS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

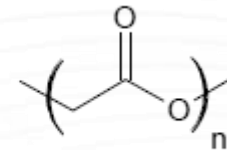
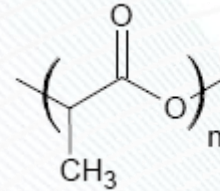
SINTÉTICA



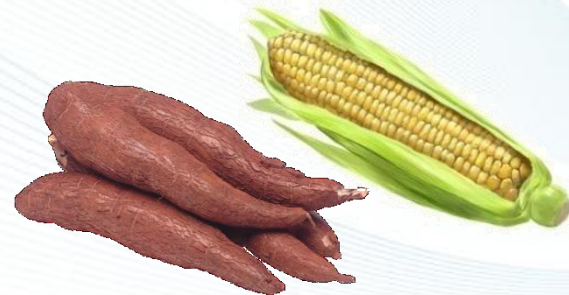
**Poli(ϵ -caprolactona)
(PCL)**



Fontes fósseis

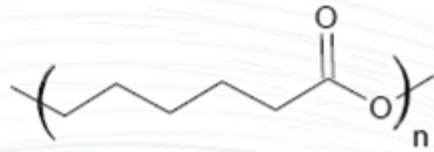


**Poli(ácido láctico) (PLA) e
poli(ácido glicólico) (PGA)**

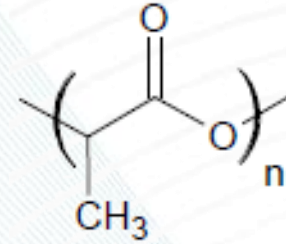


Fontes renováveis

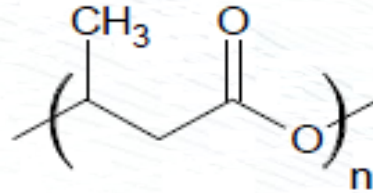
PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS



Poli(ε-caprolactona) (PCL)



Poli(ácido láctico) (PLA)

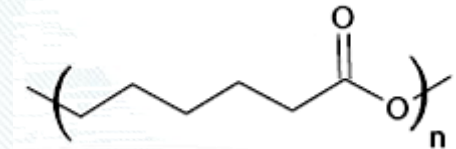


Polihidroxibutirato (PHB)

POLICAPROLACTONA

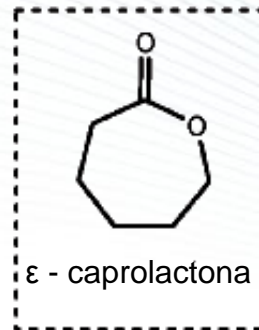
- **Poliéster alifático**

- **Unidades de repetição de hexanoato**

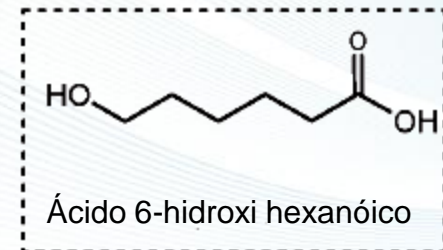


- **É um polímero semi-cristalino com um grau de cristalinidade que pode atingir 69%**

- **Monômeros**



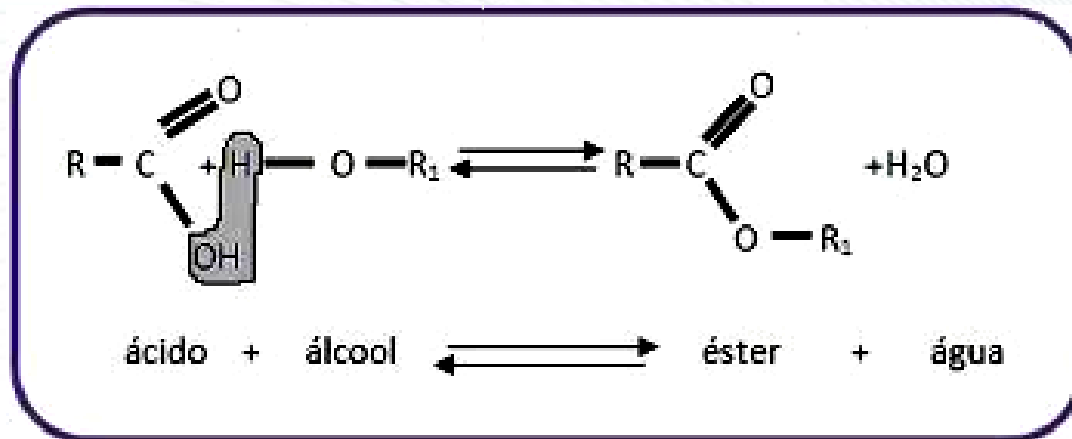
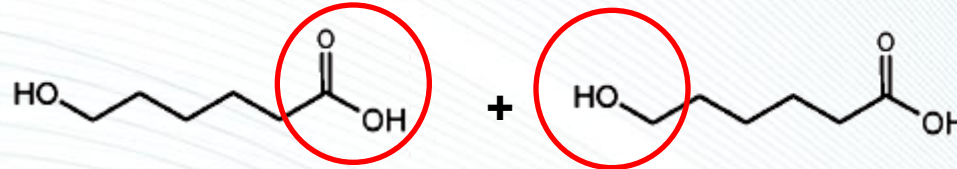
e



POLICAPROLACTONA

POLIMERIZAÇÃO

Policondensação do ácido 6-hidroxi hexanóico

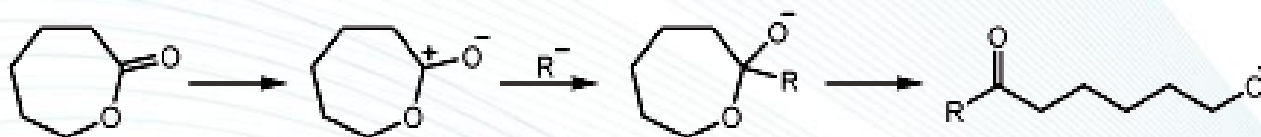


POLICAPROLACTONA

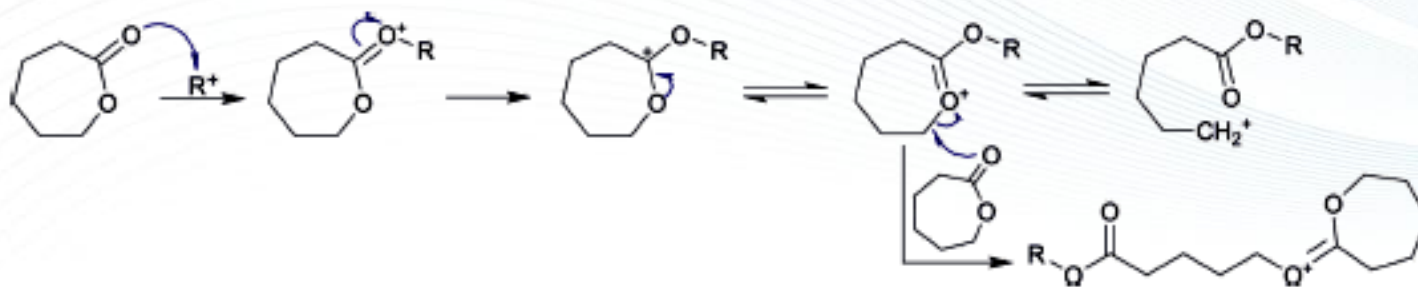
POLIMERIZAÇÃO

Polimerização *via* abertura de anel (ROP)

(a) Aniônica:



(b) Catiônica:



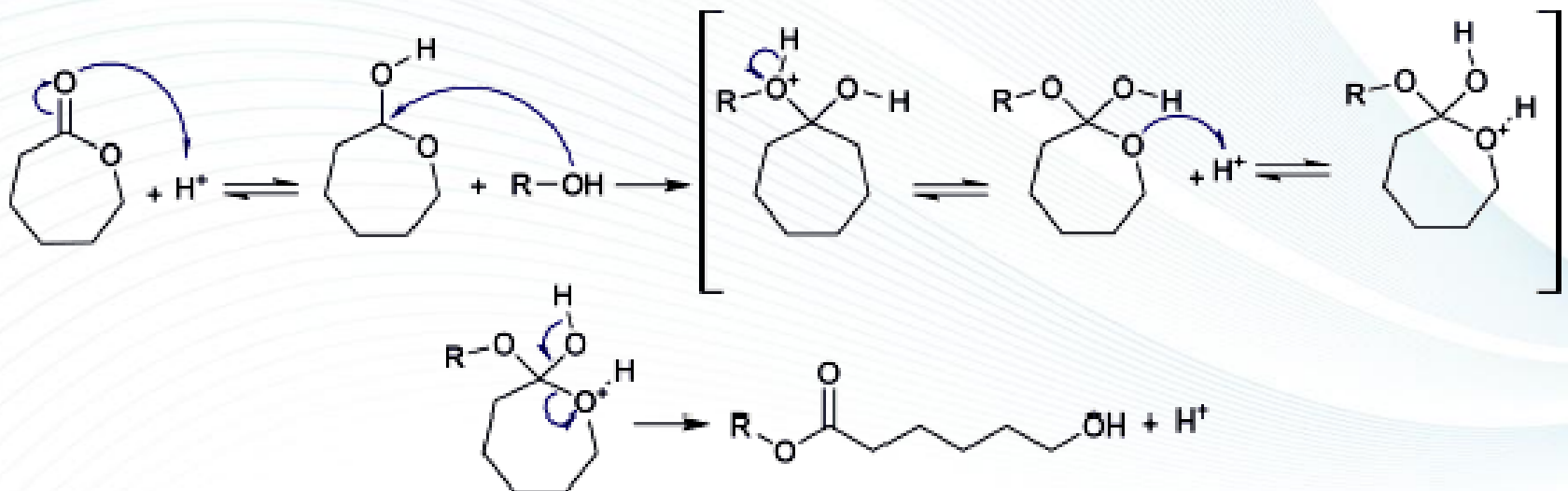
PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

POLICAPROLACTONA

POLIMERIZAÇÃO

Polimerização *via* abertura de anel (ROP)

(c) Monômero ativado:

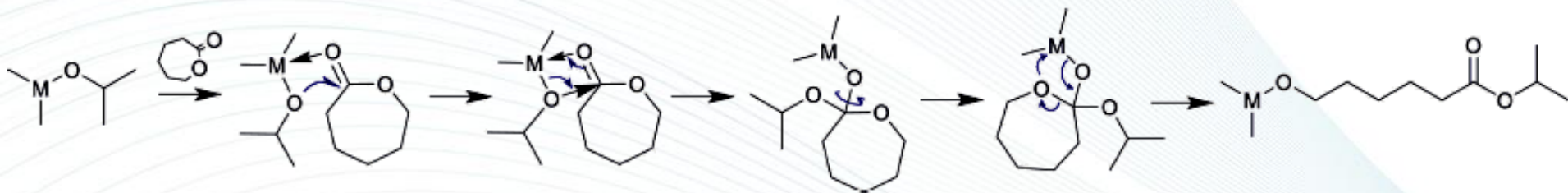


POLICAPROLACTONA

POLIMERIZAÇÃO

Polimerização *via* abertura de anel (ROP)

(d) Coordenação-inserção



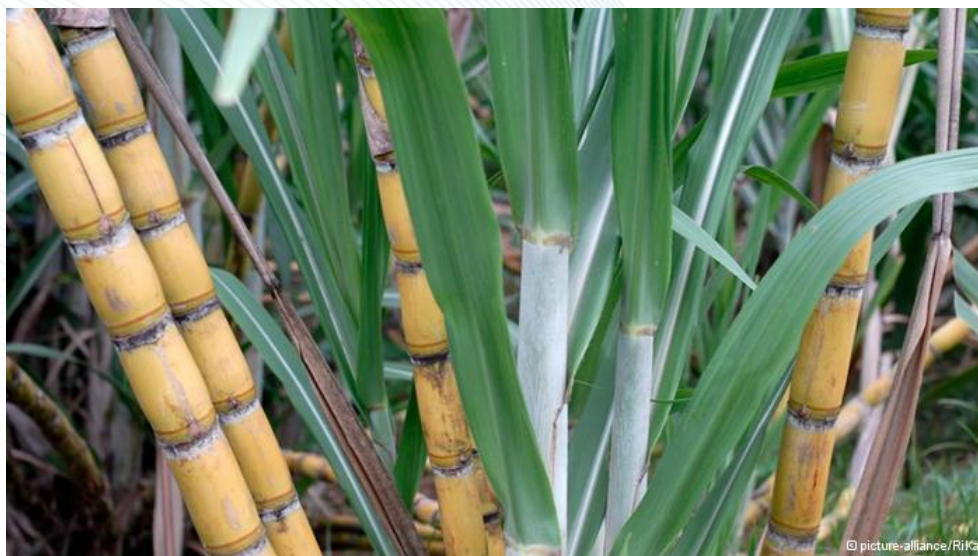
- PCL tem usos em diferentes áreas, tais como arcabouços em engenharia de tecidos, em sistemas de liberação de fármacos a longo prazo (em particular a liberação de contraceptivos), em microeletrônica, como adesivos, e em embalagens.

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 libertados 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.

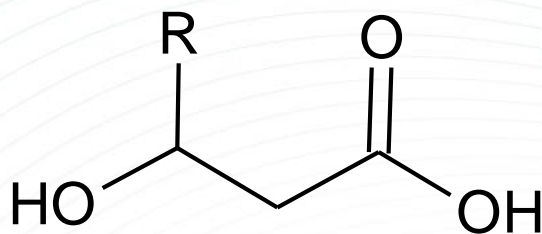


Fonte: <http://www.dw.de/pl%a1stico-feito-de-a%a7%bacar-%a9-alternativa-verde-para-polipropileno/a-16399655>

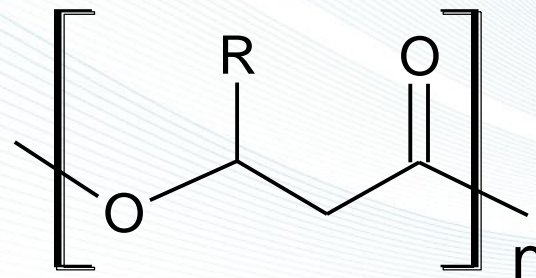
POLI(HIDROXIALCANOATOS) (PHAs)

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

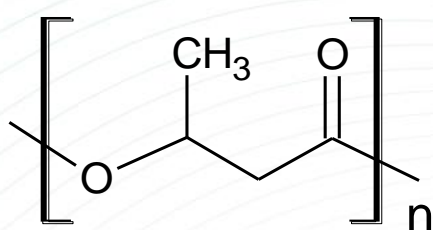


40 a 50 ou até 200 anos
(no caso do PET)

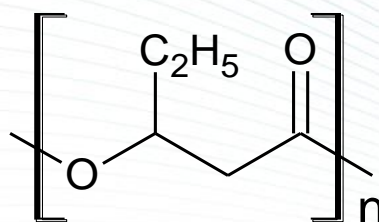
POLI(HIDROXIALCANOATOS) (PHAs)

Mais conhecidos:

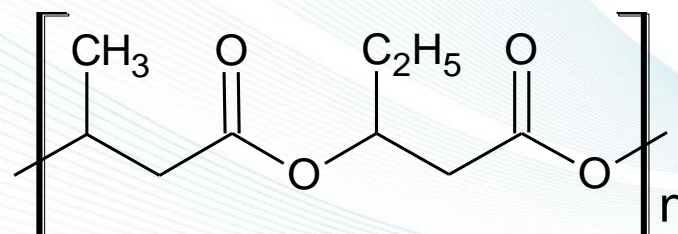
- ✓ Poli(3-hidroxibutirato) (PHB);
- ✓ Poli(3-hidroxivalerato) (PHV);
- ✓ Poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHB-HV)



(a)



(b)



(c)

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

POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB)

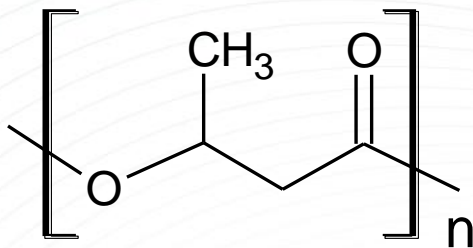
- ✓ O primeiro a ser descoberto;
- ✓ Mais amplamente encontrado em micro-organismos;



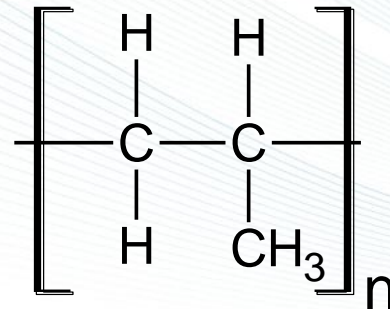
Fonte: <http://www.plasticosnews.com.br/publicacao.php?idmateria=341>

POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB)

- ✓ Apresenta propriedades semelhantes ao polipropileno isotático (iPP);
- ✓ Isotático 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).

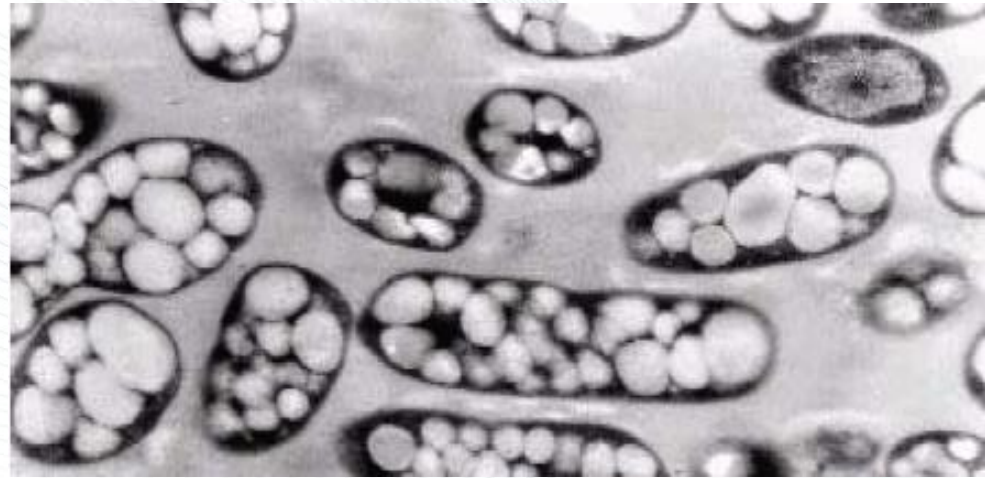


Figura 2: Grânulos do PHB no interior de uma bactéria (NASCIMENTO, 2001)

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

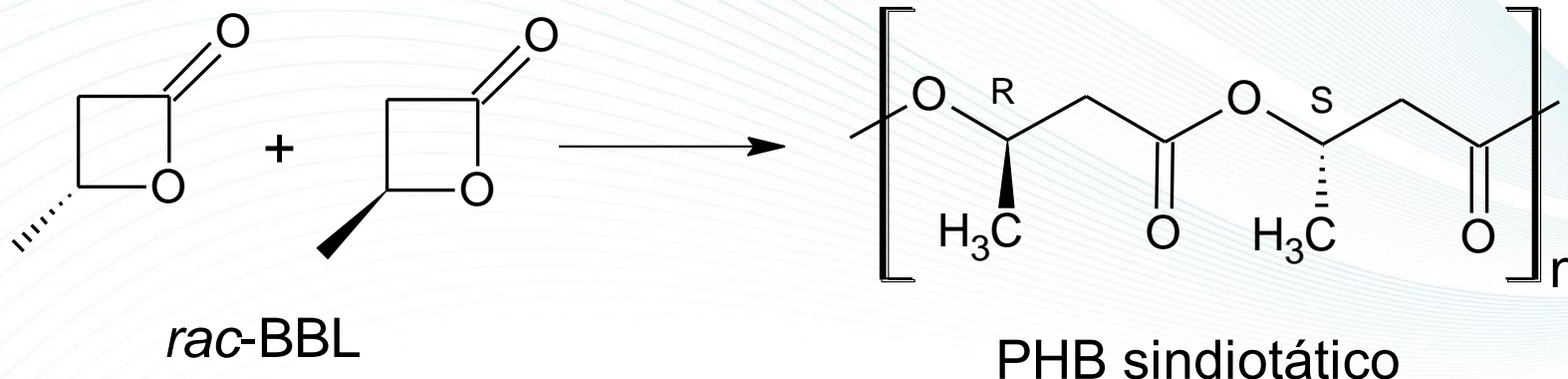


Figura 4: Polimerização de (R,S)- β -butirolactona (BBL)

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.

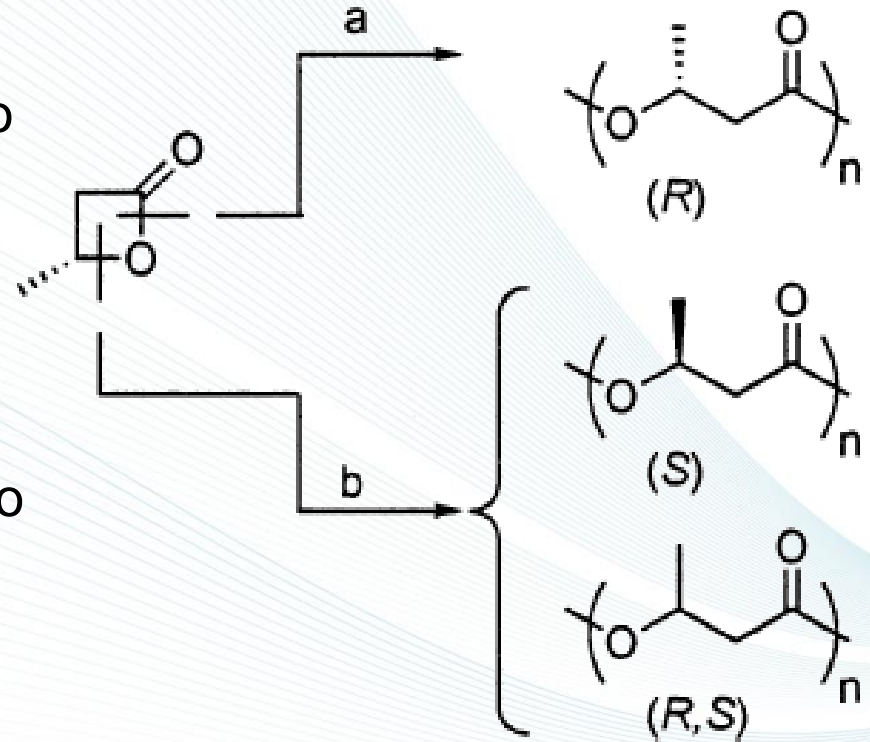



Figura 5: Possíveis configurações para poli(3-hidroxibutirato) obtido a partir da (R) - β -butirolactona

POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB)

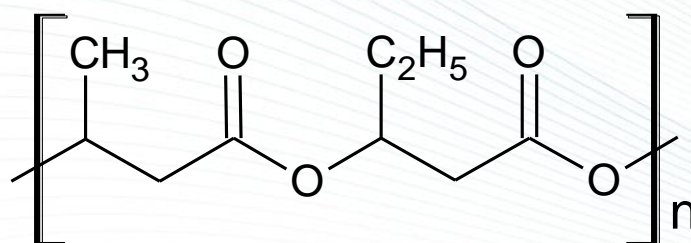
Polimerização por abertura de anel da *rac*- β -butirolactona

- ✓ Controle da estereorregularidade  O emprego de catalisadores metálicos (Zn, Mg, Y, Ti, Cr e Au);
- ✓ Possibilidade de produção do PBH sindiotático e atático.

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



Pentes e escovas de cabelo



Reconstrução óssea



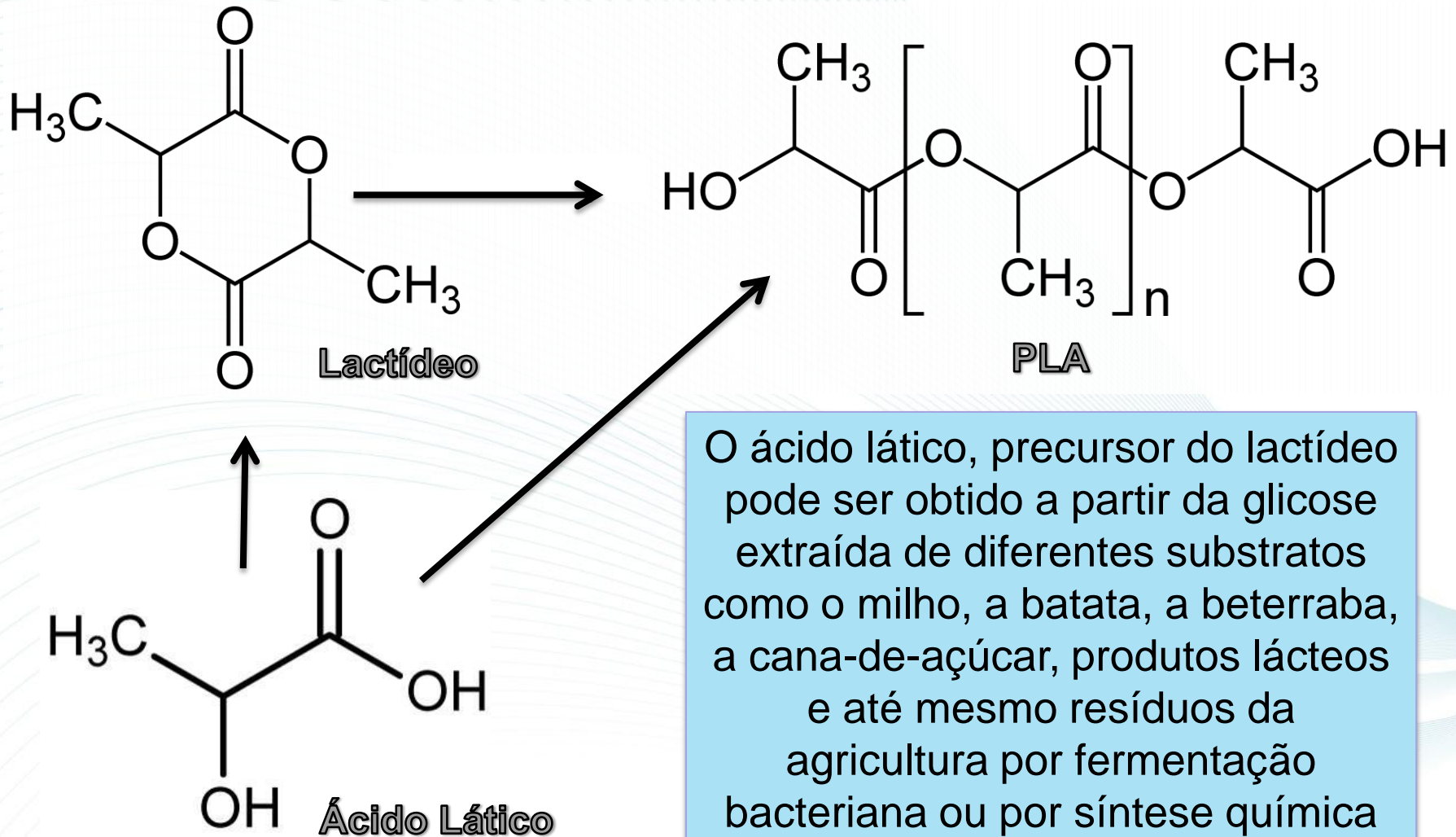
Embalagens de cosméticos



Garrafas de diferentes tamanhos

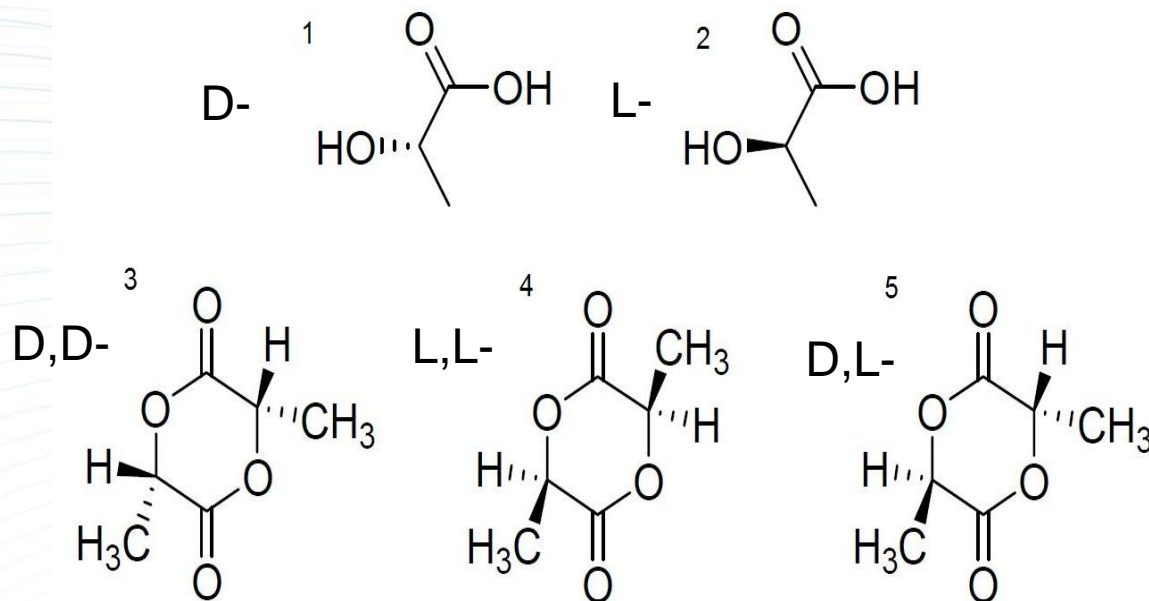
PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Polilactídeo



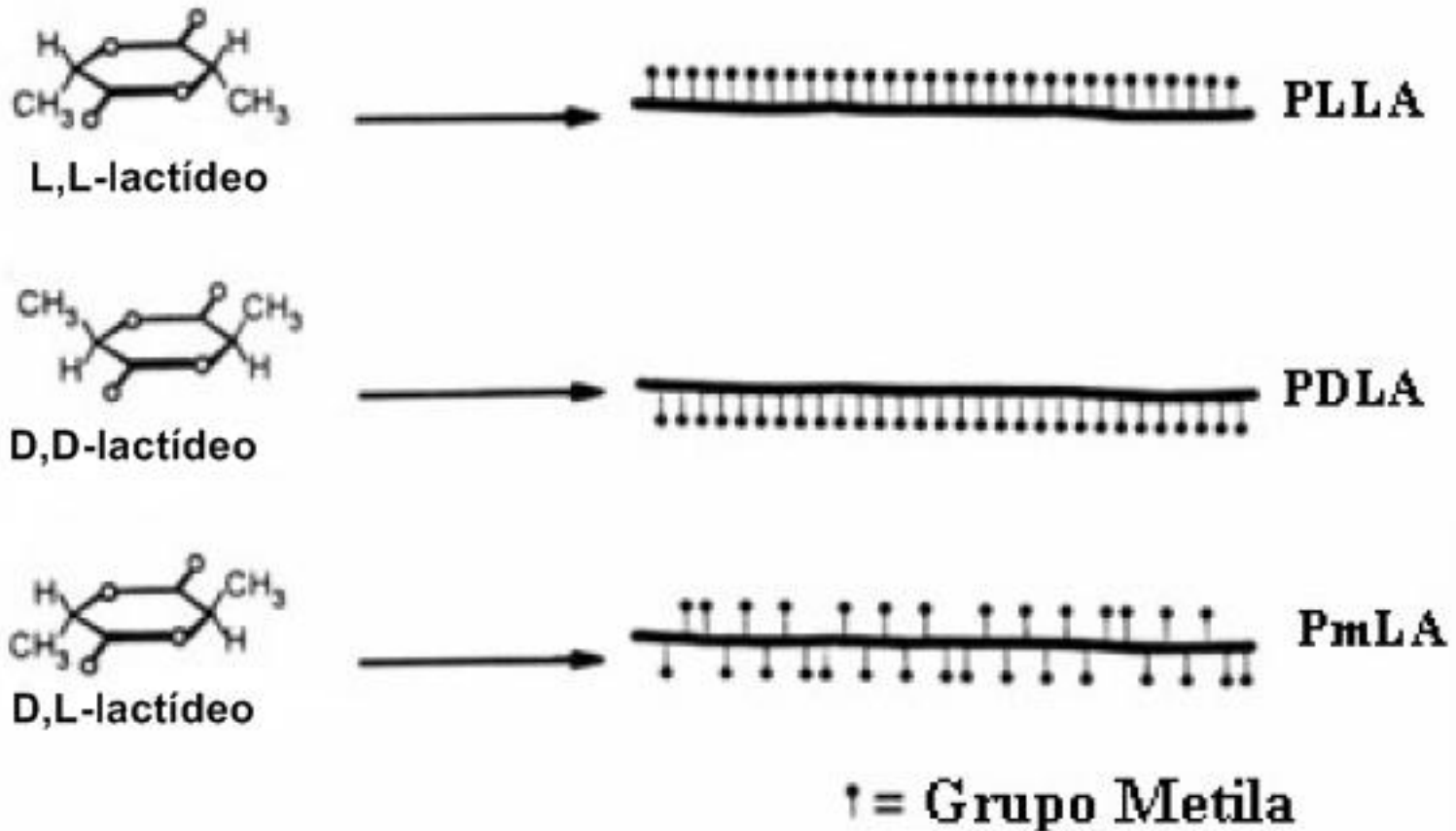
Polilactídeo

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 amorfo, transparente e com propriedades mecânicas inferiores.



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

Polilactídeo

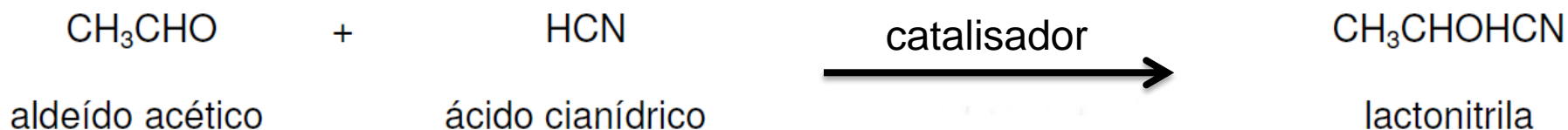


Posicionamento do grupamento metila no polilactídeo Fonte: Dingee (2007) adaptado.

Polilactídeo

Síntese química

Adição do ácido cianídrico



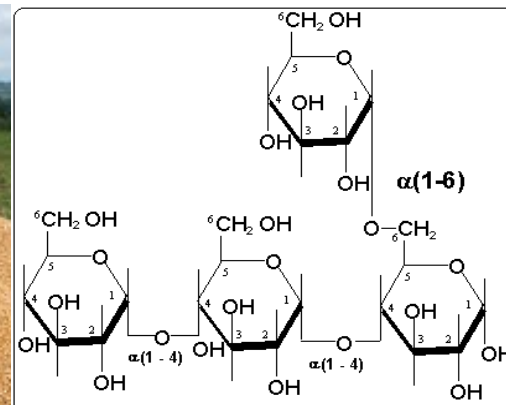
Hidrólise por H_2SO_4



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.

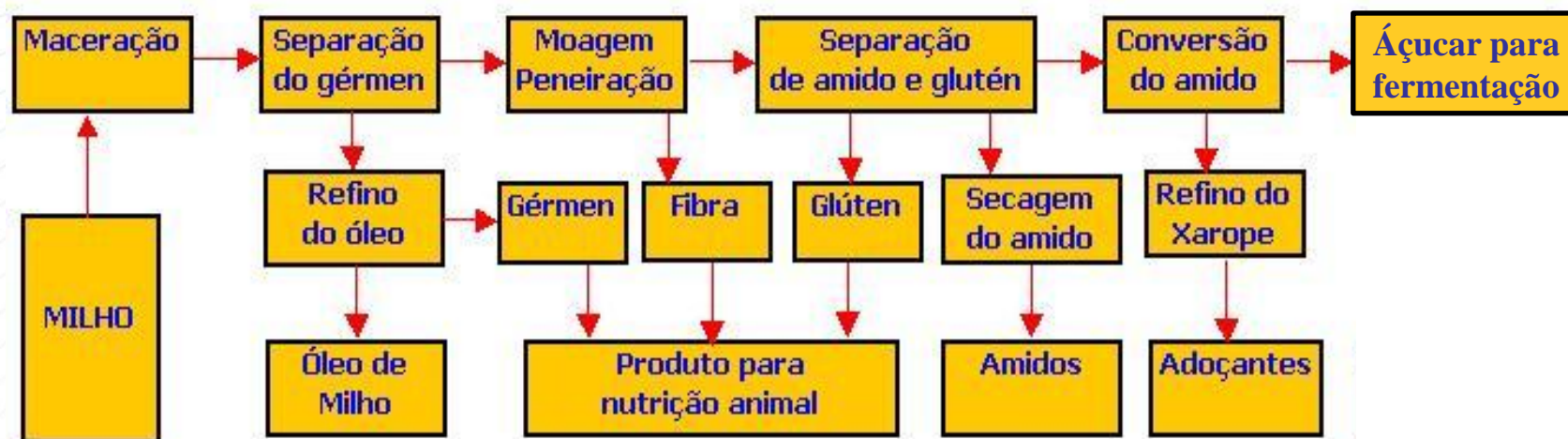
Polilactídeo

Fermentação



AMIDO

Fonte: Google imagens



PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Polilactídeo

Fermentação



Fermentação e neutralização

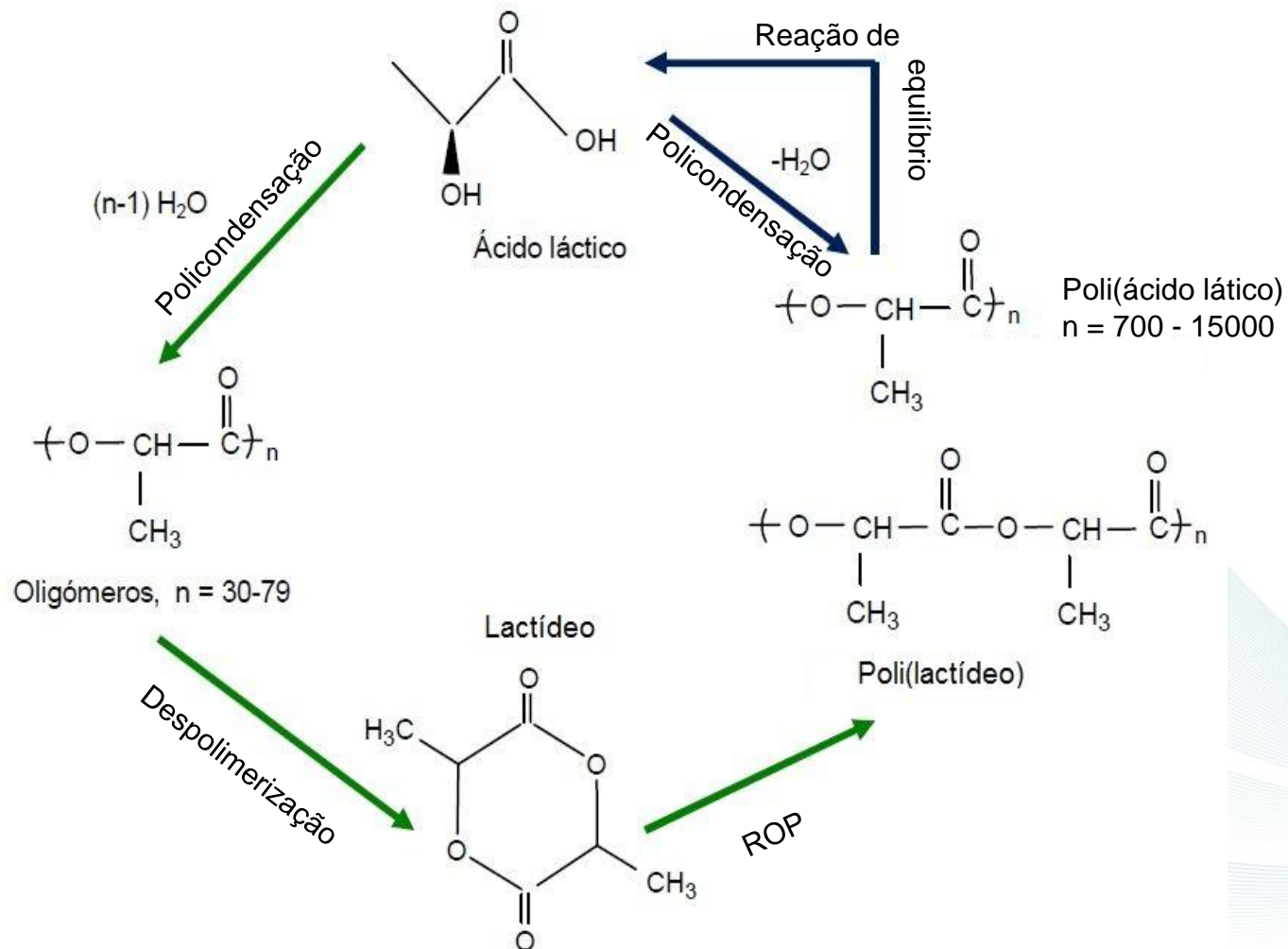


Hidrólise por H_2SO_4



Polilactídeo

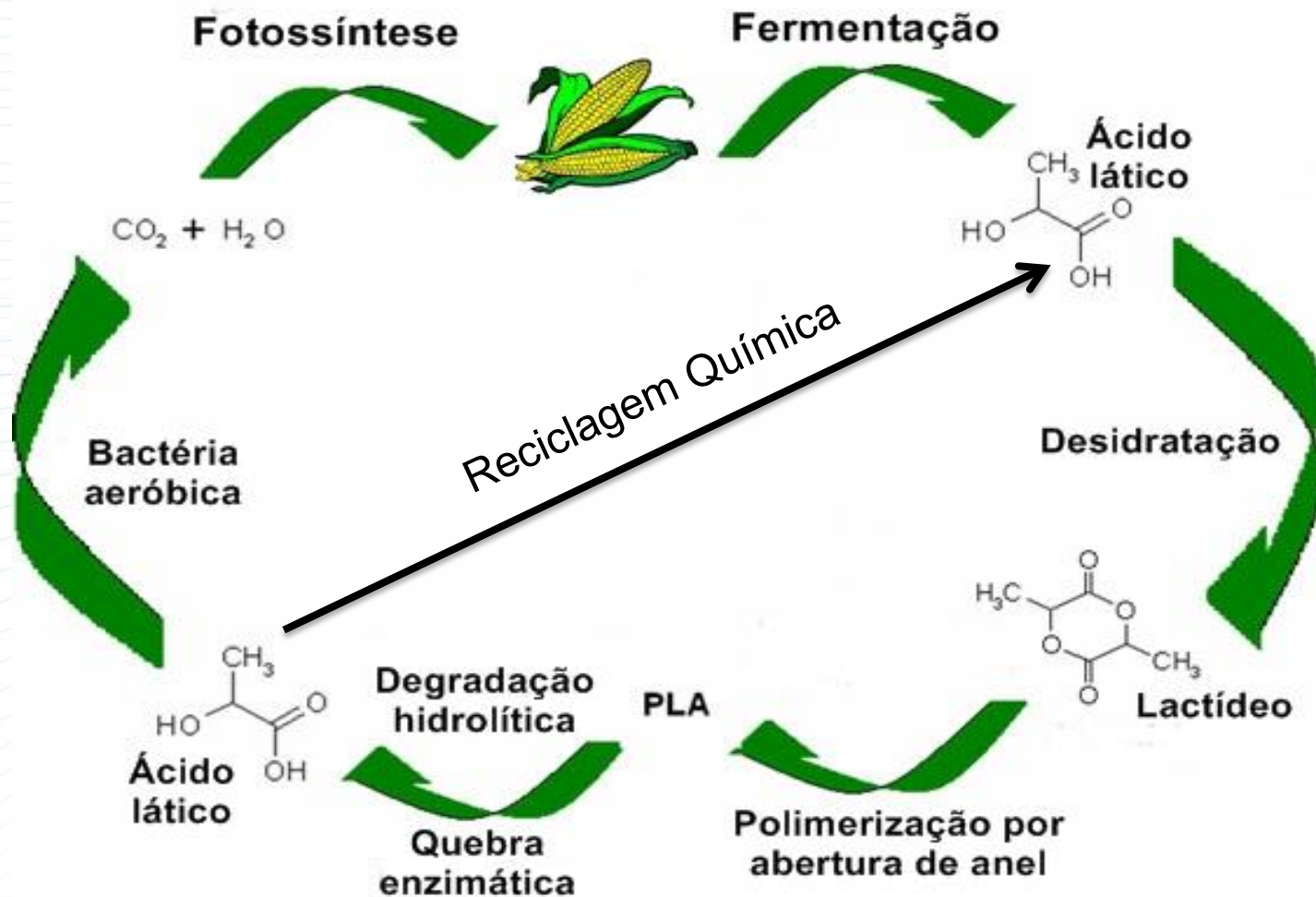
Síntese do PLA



Esquema das possíveis vias para a obtenção de PLA a partir do ácido láctico.

Fonte: Yolanda (2011), adaptado.

Polilactídeo

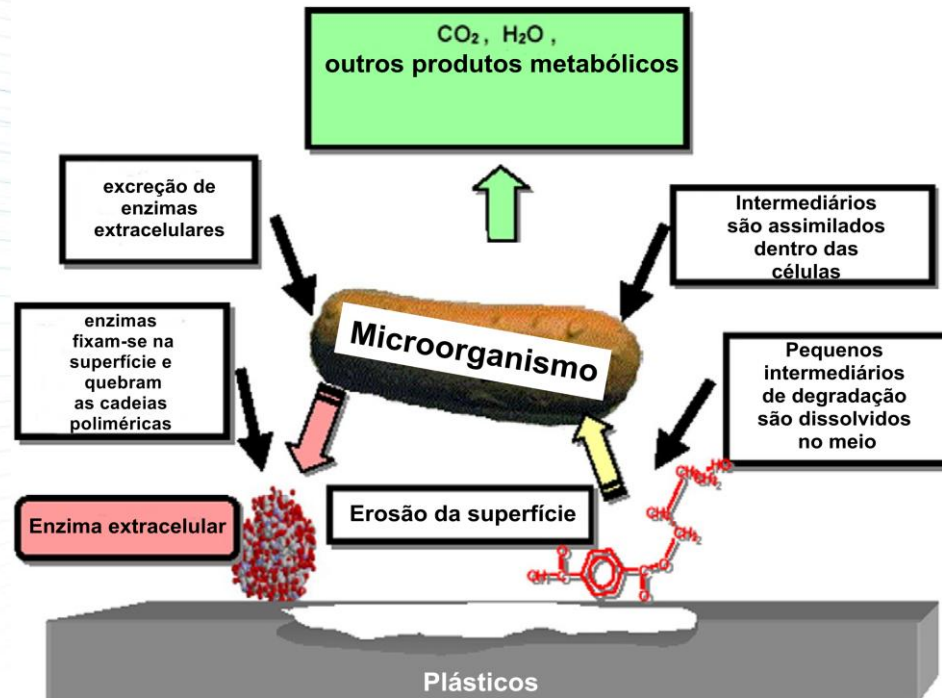
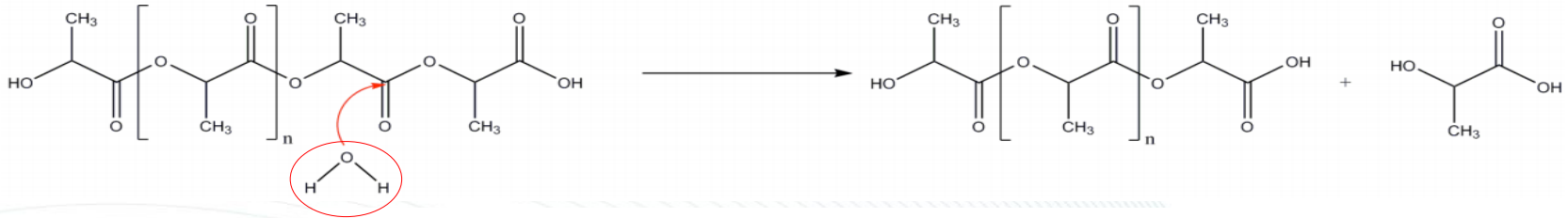


Ciclo de vida do PLA. Fonte: Google imagens (2013), adaptado.

PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Polilactídeo

Degradação hidrolítica e enzimática



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

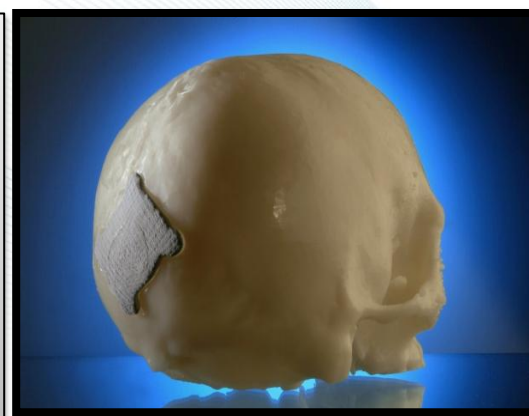
Polilactídeo



- Similar ao PET
- Rigidez
- 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.

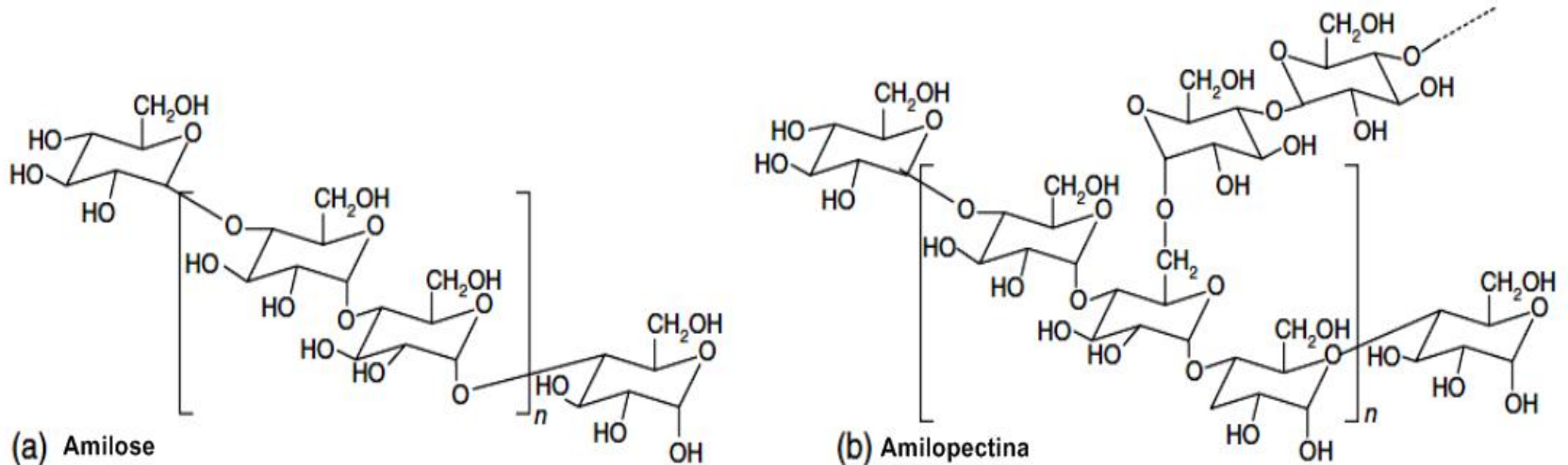


Fonte: Google imagens

PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

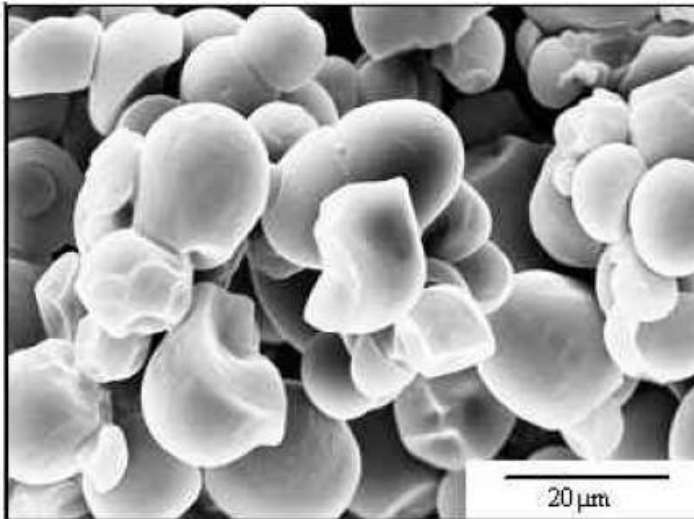
Amido Termoplástico

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).

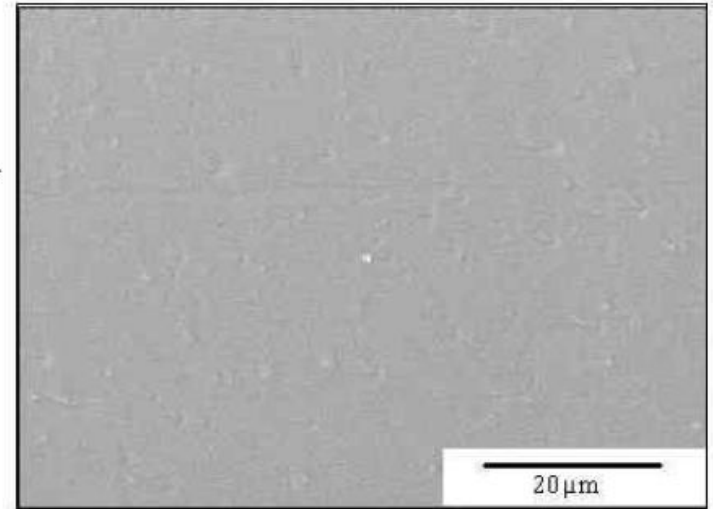


Estruturas da amilose (a) e da amilopectina (b). Fonte: Belgacem, (2008).

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

