

MPT6003 – Macromoléculas

Profs. Denise Petri, Henning Ulrich & Paulo Moreno

dfsp@iq.usp.br
henning@iq.usp.br
prmoreno@iq.usp.br

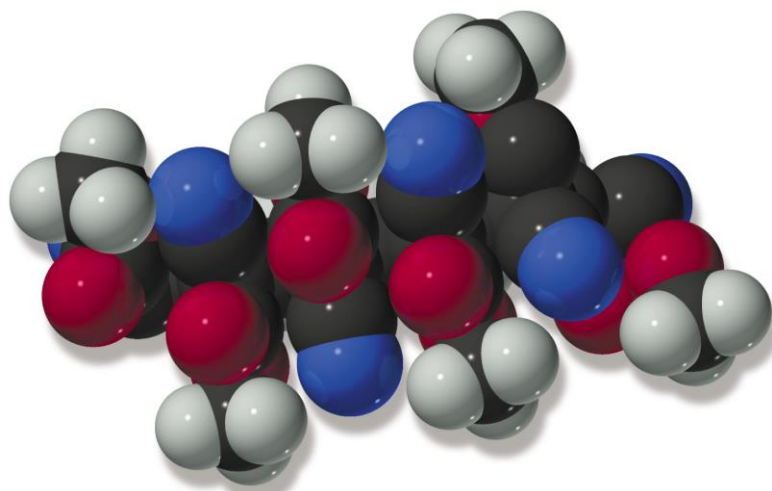


Cronograma

Data	Atividade
19/10 - DP	Apresentação do curso. Introdução à ciência dos polímeros: Conceitos fundamentais Lista 1 – Tarefa extra
26/10 - DP	Caracterização de polímeros em solução Aula no laboratório “seco” Lista 2 - Tarefa extra
02/11	Feriado - Finados
09/11 - DP	Caracterização de polímeros no estado sólido/fundido Propriedades X estrutura Lista 3 - Tarefa extra
16/11 - PM	Rotas de polimerização – Lista 4 - Tarefa extra
23/11 - HU	Aminoácidos, peptídeos e proteínas Lista 5 - Tarefa extra
30/11 - HU	Estrutura de DNA e RNA Lista 6- Tarefa extra
07/12 -	Workshop do Mestrado Profissional

MPT6003 – Macromoléculas

Aula 4 - Síntese de Polímeros



Super cola

Ciano acrilato

Estruturas Poliméricas

Introdução

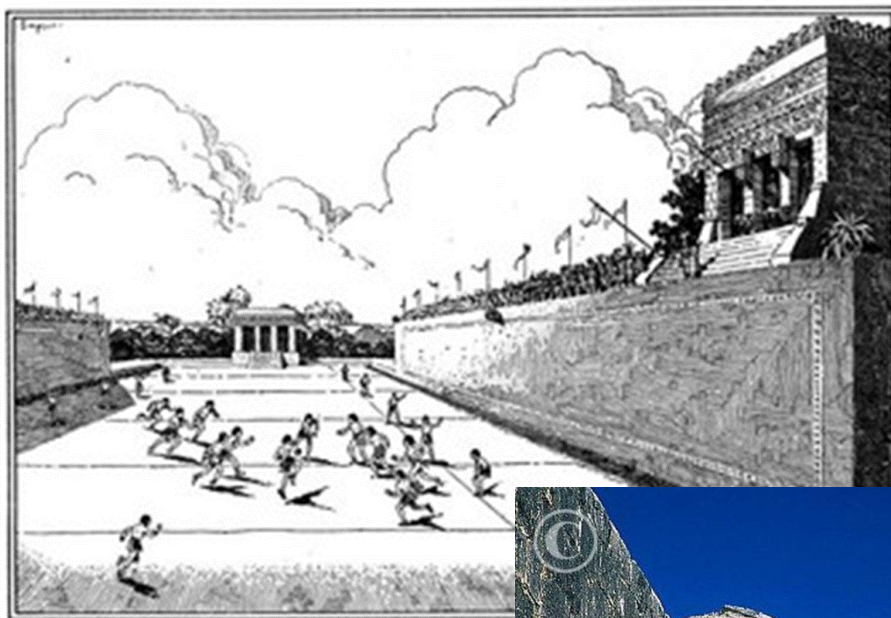
- Os polímeros naturais, derivados dos animais e plantas **vem sendo usados há séculos**. Entre eles, estão incluídos a madeira, a borracha, algodão, lã, couro e seda.
- Outras **macromoléculas naturais**, como as **proteínas**, as **enzimas**, os **amidos** e a **celulose** são importantes em **processos biológicos e fisiológicos**, nas plantas e nos animais.
- O avanço científico permitiu determinar as moléculas para cada tipo de polímero e então sintetizar numerosos polímeros a partir de moléculas orgânicas pequenas.

Polímero Natural

Polímero	Monômero
Borracha Natural Poli-(isoprene)	Isopreno
Amido	Glicose
Celulose	Glicose

Jogo de Bola

- Jogado em uma quadra de pedra, dois times um contra o outro
- Pensava-se que o chão da corte representava a plataforma da Terra, separando o mundo humano do submundo
- Usando uma bola de borracha, o objetivo do jogo era passar a bola por um dos anéis ao redor da quadra. Isso foi difícil, já que os jogadores não podiam usar as mãos e assim o jogo geralmente terminava quando a bola tocava no chão
- A pena dos perdedores era a morte. O líder da equipe era sacrificado.
- Isso ocorreu devido à crença maia de que o sacrifício humano era necessário para o sucesso contínuo da agricultura, comércio e saúde geral dos povos.

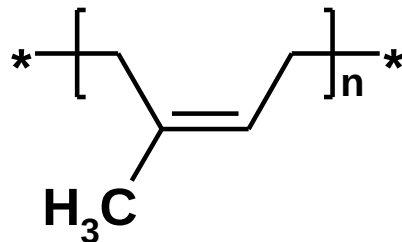


<https://youtu.be/jKvQjgC9sIY>

WE032593 [RF] © www.visualphotos.com

Borracha Natural

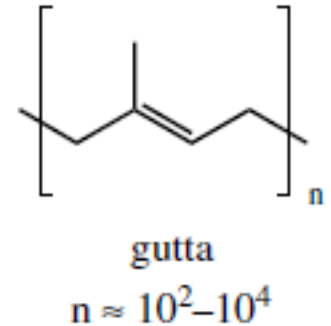
- A borracha natural é composta por 1,4-cis-poli-isopreno, extraído do látex da seringueira, *Hevea brasiliensis* (Euphorbiaceae).
- A borracha sintética é responsável por 75 % do uso da borracha. No entanto, a borracha natural tem vantagens de elasticidade, resiliência e propriedades térmicas.
- A borracha natural é facilmente degradada no ambiente, porém a vulcanização (tratamento com enxofre) torna-a resistente à biodegradação.



$$n \approx 10^3 - 10^5$$



Borracha Natural



- Gutta percha

- História

- Árvores de *Palaquium gutta* (Sapotaceae) são originárias península malaia
 - (1843) Gutta percha foi usada para fazer cabos de faca

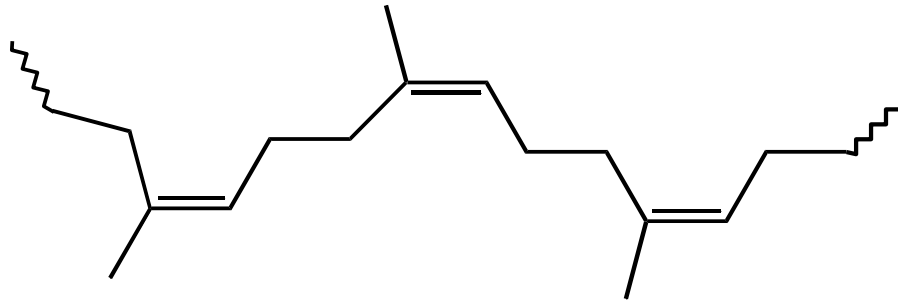
- Propriedades

- trans-1,4-poli(isopreno)
 - Suavizado em água quente e, em seguida, pressionado em forma desejada
 - Sólido à temperatura ambiente e é dúctil e forte
 - Em temperatura mais alta, ele pode ser puxado para fora em tiras sem recuo como borracha
 - Altamente inerte e resiste à vulcanização

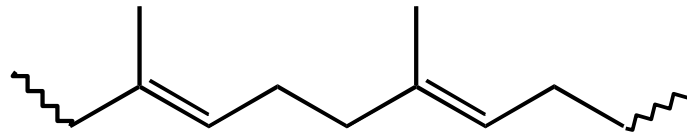
- Aplicações

- Excelente isolador para cabos transatlânticos (Usado até a década de 1930)

Borracha Natural



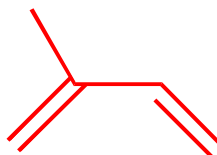
(a) Borracha natural - polímero totalmente *cis*



(a) Guta-percha - polímero totalmente *trans*

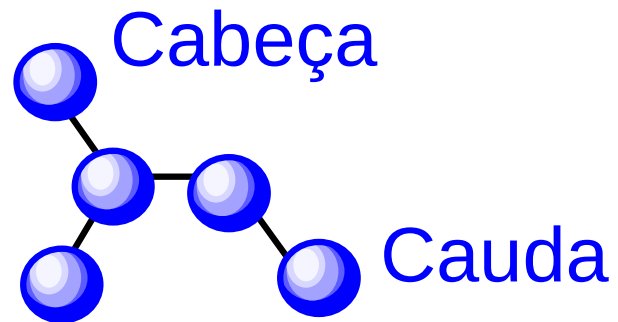
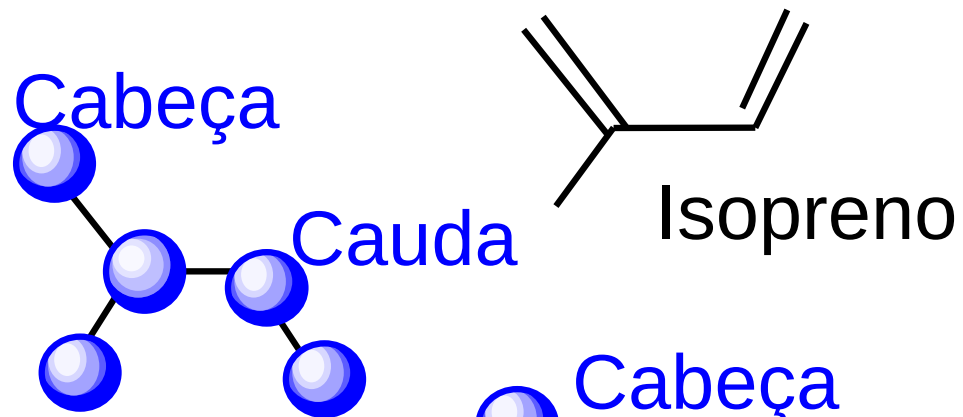
Terpenos e Terpenóides

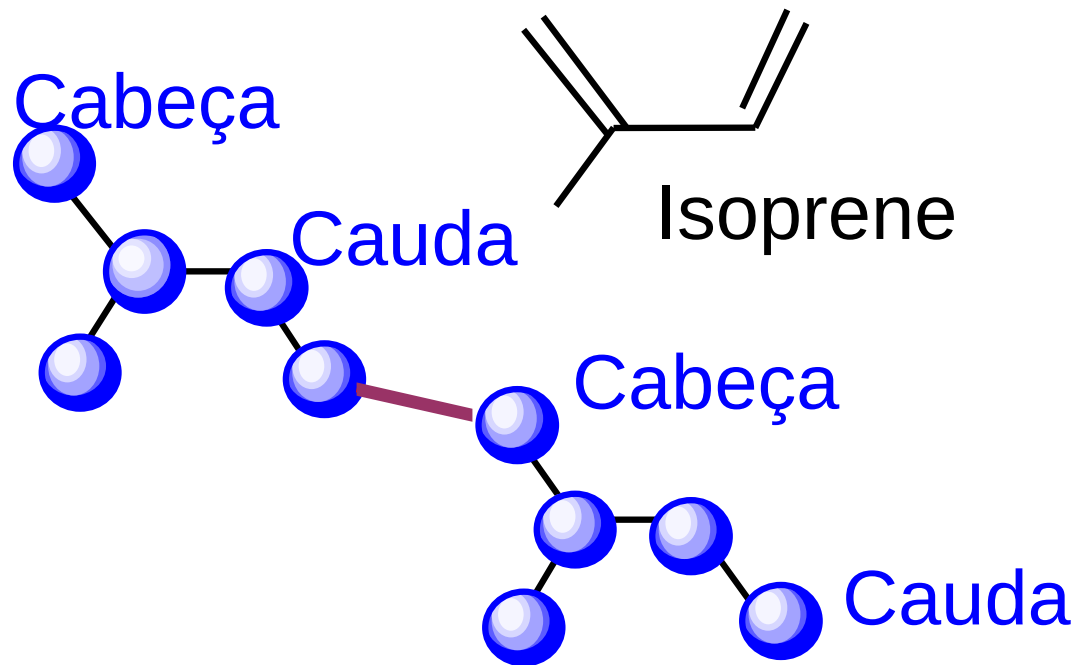
Regra do isopreno - Wallach
(1887)



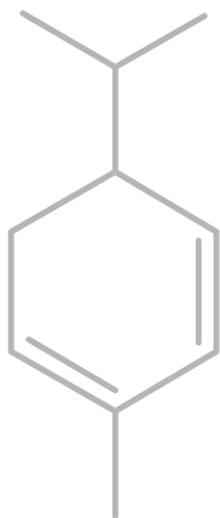
2-metilbuta-1,3-dieno
(isopreno)

O nome terpeno deriva da terebentina (turpentine) de onde foram isolados a cânfora e o α -pineno. As estruturas foram elucidadas em torno de 1894.

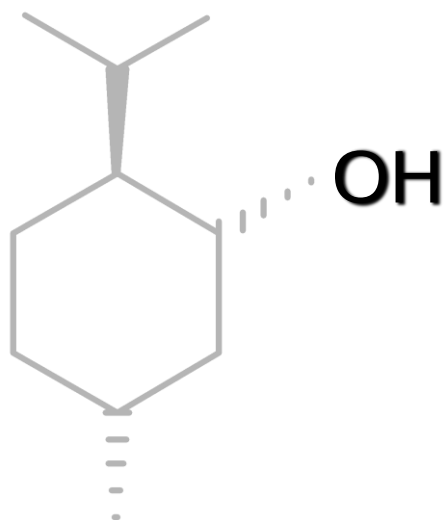




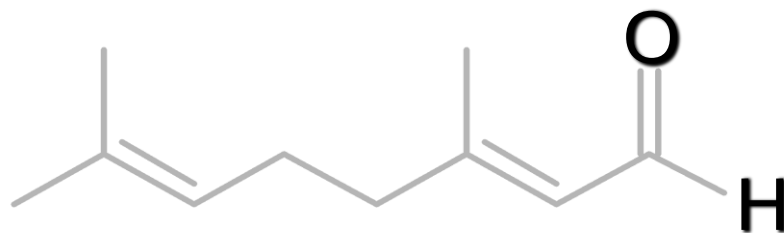
Exemplos de Monoterpenos



α -felandreno
(eucalipto)

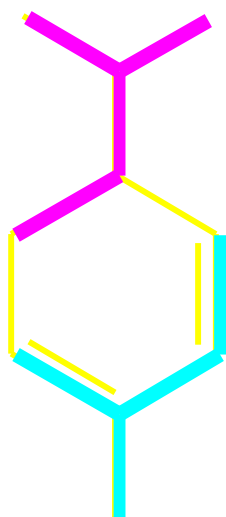


Mentol
(hortelã)

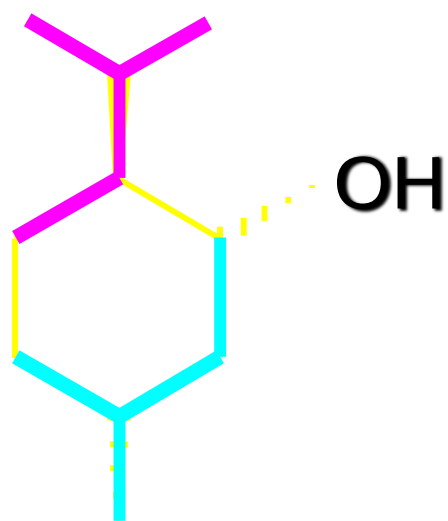


Citral
(capim limão)

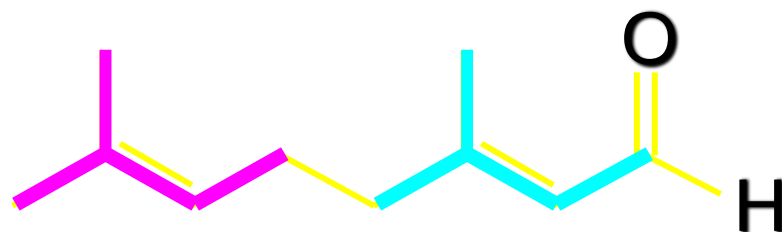
Exemplos de Monoterpenos



α -felandreno
(eucalipto)

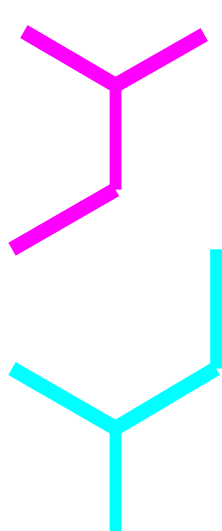


Mentol
(hortelã)

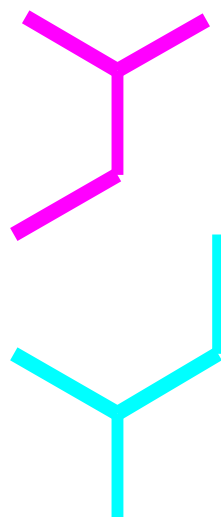


Citral
(capim limão)

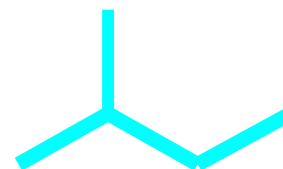
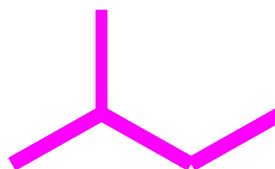
Exemplos de Monoterpenos



α -felandreno
(eucalipto)



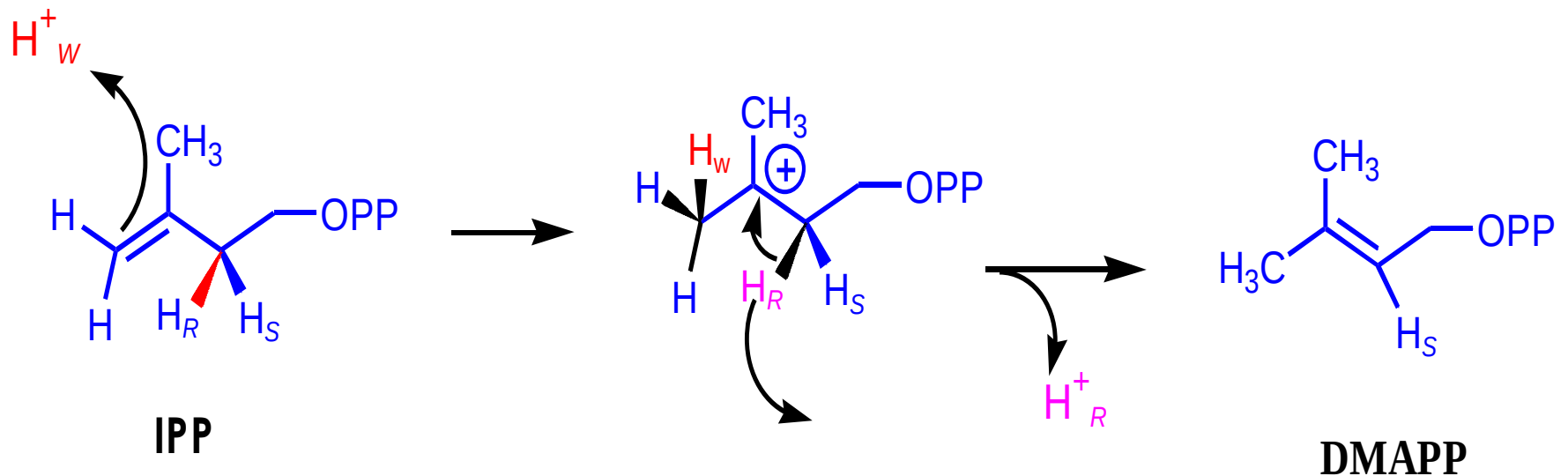
Mentol
(hortelã)

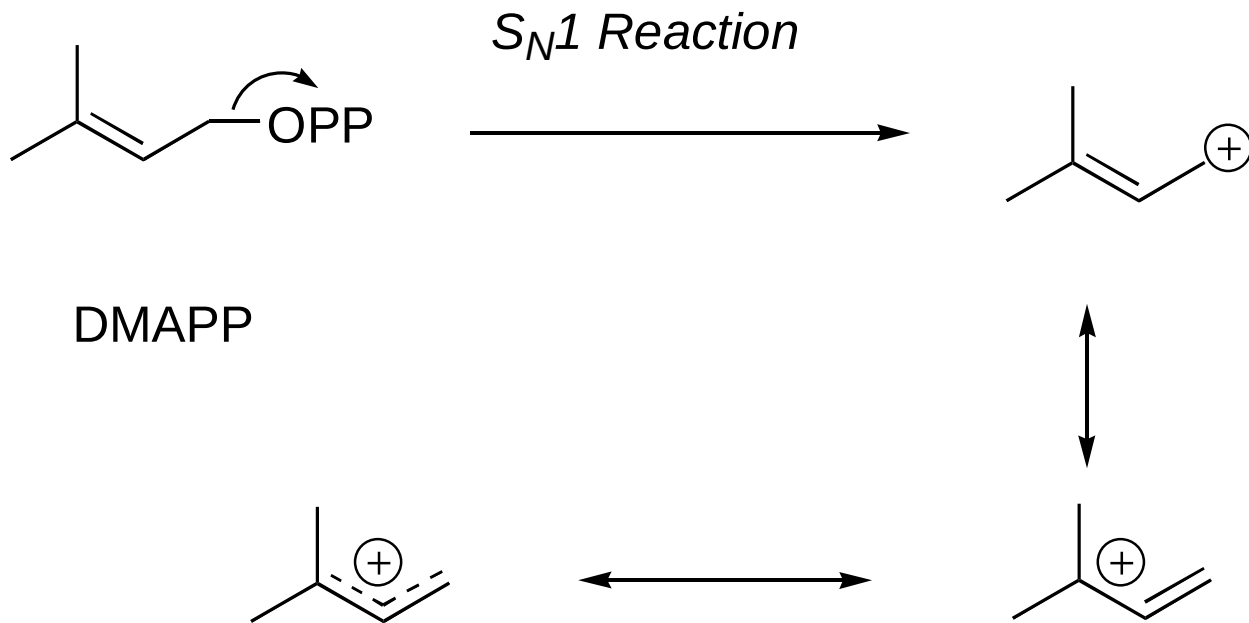


Citral
(capim limão)

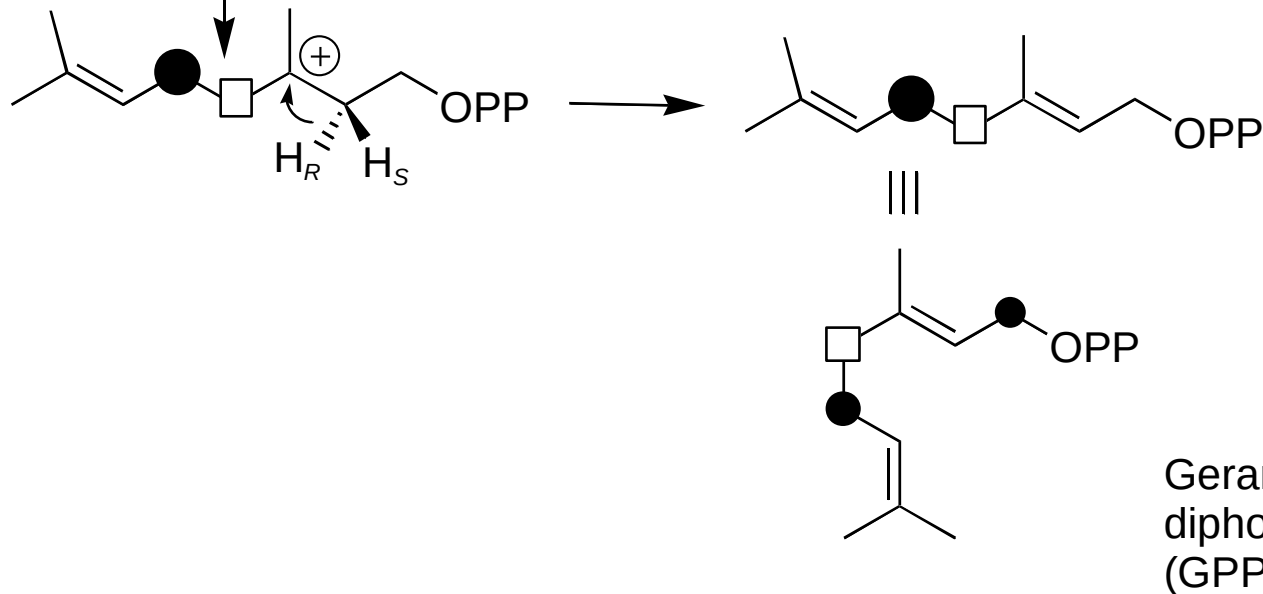
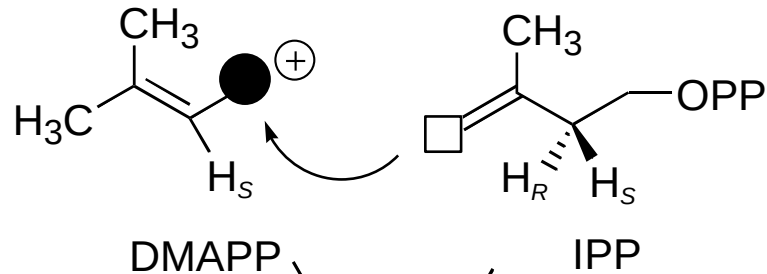
Primeiro passo específico na biossíntese de terpenoides

- isomerização do IPP em DMAPP-



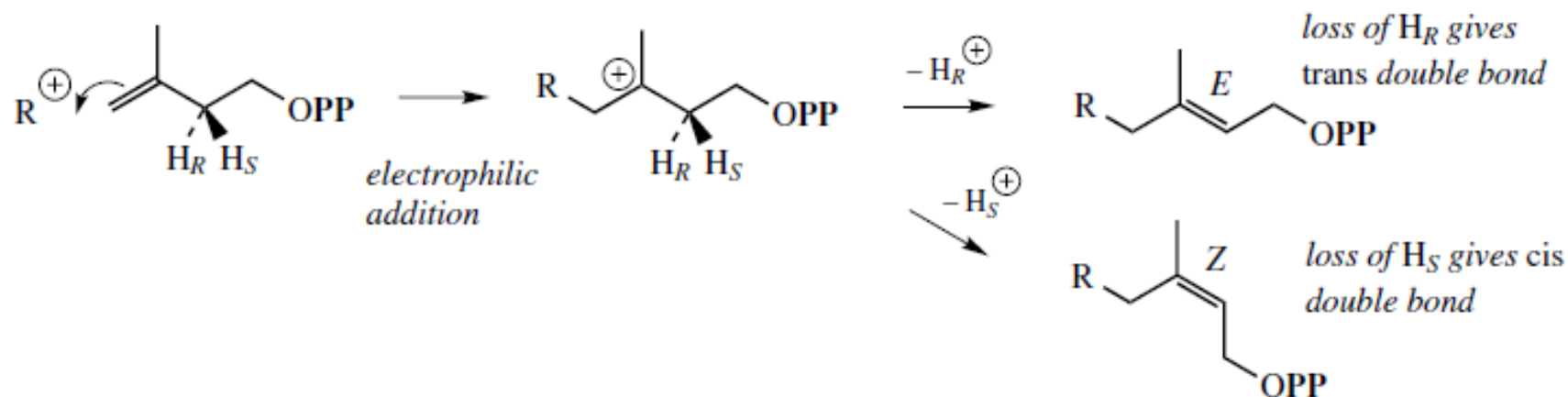


Head-tail condensation



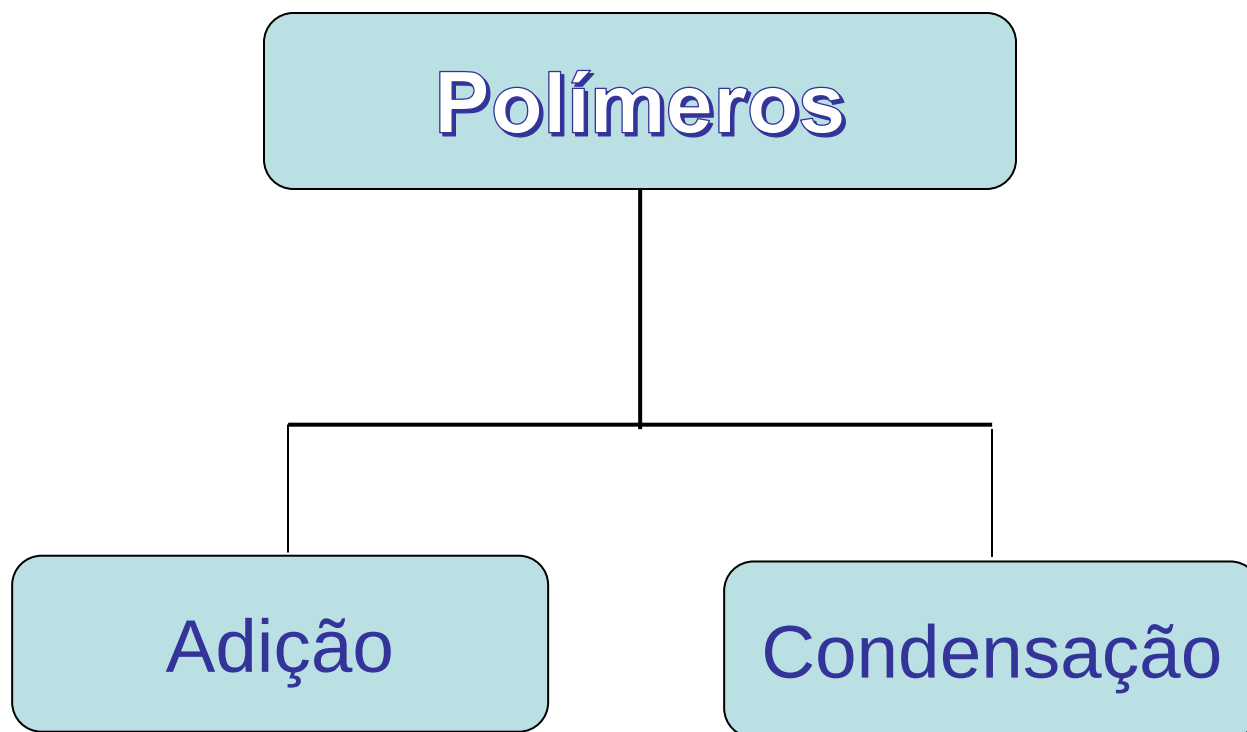
✓ Perda do H_R : dá origem ao produto *E*, ou *trans*.

✓ Perda do H_S : dá origem ao produto *Z*, ou *cis*



No caso da borracha a polimerização emprega um grupo (R) de cadeia pequena *E* (até 20 C) para o crescimento da cadeia *Z*

Classificação dos Polímeros



Conforme o tipo de polimerização

Abordagens Gerais para Síntese de Polímeros

- **1. Adição Crescimento da cadeia**

Polimerização de Monômeros de Vinila

Polimerização de abertura do anel

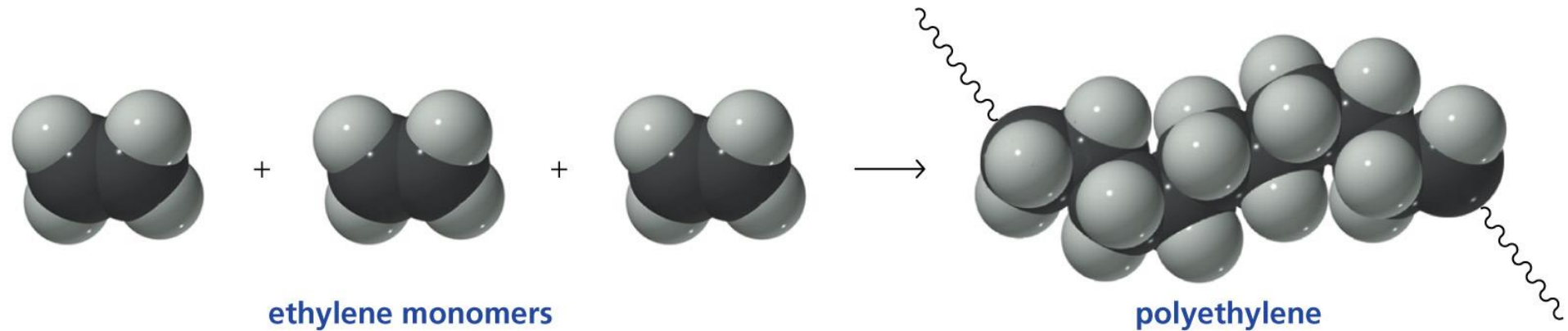
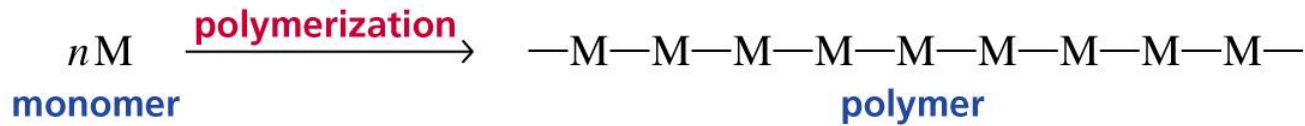
Heterocíclicos

Metátese (Dupla troca) de Olefinas
Cíclicas

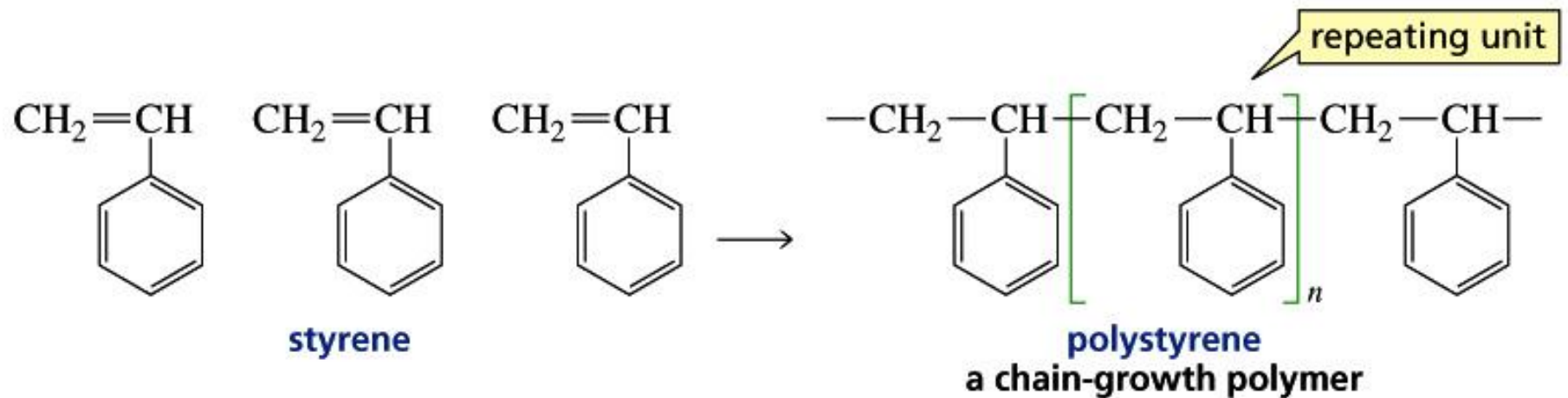
- 2. Condensação Crescimento em etapas**

Polimerização de Monômeros A-B ou AA/BB

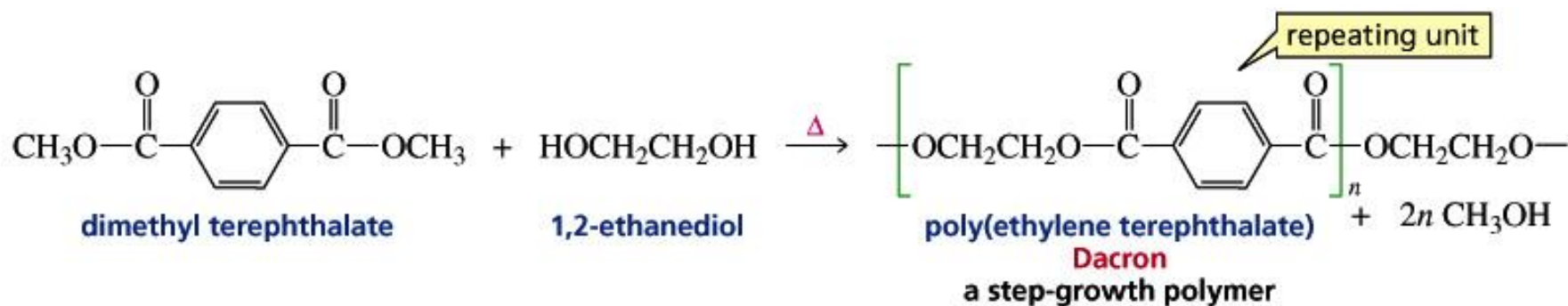
Um polímero é uma molécula grande que se forma pela união de unidades de moléculas pequenas chamadas monômeros



Polímeros de crescimento em cadeia, também conhecidos como polímeros de adição, são feitos por reações em cadeia



Polímeros de crescimento em passos, também chamados de condensação polímeros, são feitos pela combinação de duas moléculas eliminando uma molécula pequena.



Polímeros de crescimento de cadeia

Polímeros de adição são formados por um desses três mecanismos:

polimerização radicalar

polimerização catiônica

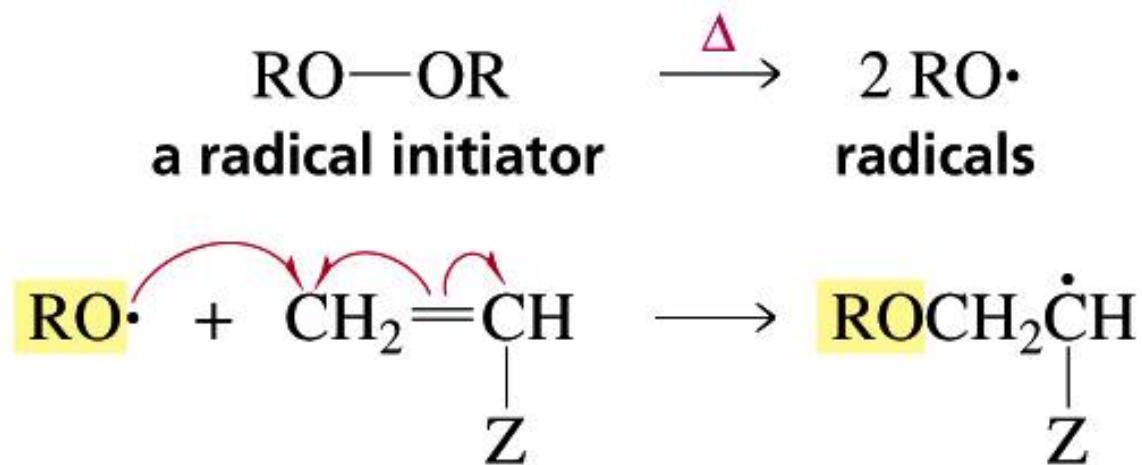
polimerização aniônica

Table 28.1 Some Important Chain-Growth Polymers and Their Uses

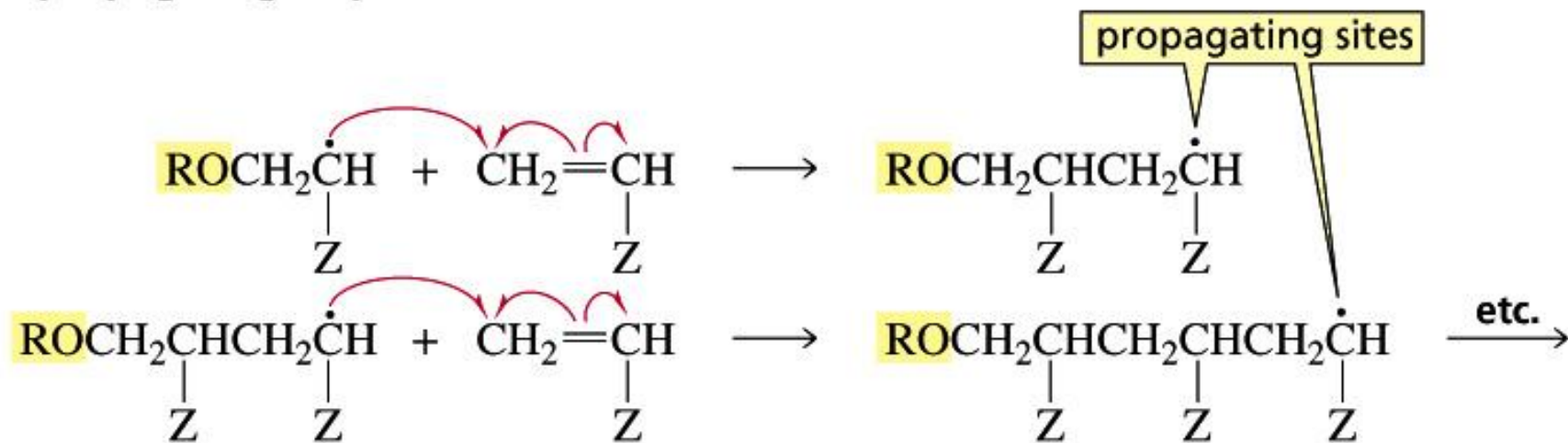
Monomer	Repeating unit	Polymer name	Uses
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	polyethylene	film, toys, bottles, plastic bags
$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	poly(vinyl chloride)	“squeeze” bottles, pipe, siding, flooring
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	polypropylene	molded caps, margarine tubs, indoor/outdoor carpeting, upholstery
$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$ 	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$ 	polystyrene	packaging, toys, clear cups, egg cartons, hot drink cups
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	poly(tetrafluoroethylene) Teflon [®]	nonsticking surfaces, liners, cable insulation
$\text{CH}_2=\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}}-$	poly(acrylonitrile) Orlon [®] , Acrilan [®]	rugs, blankets, yarn, apparel, simulated fur
$\text{CH}_2=\underset{\text{COCH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$ 	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$ 	poly(methyl methacrylate) Plexiglas [®] , Lucite [®]	lighting fixtures, signs, solar panels, skylights
$\text{CH}_2=\underset{\text{OCCH}_3}{\text{CH}}$ 	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OCCH}_3}{\text{CH}}-$ 	poly(vinyl acetate)	latex paints, adhesives

Polimerização Radical

chain-initiating steps

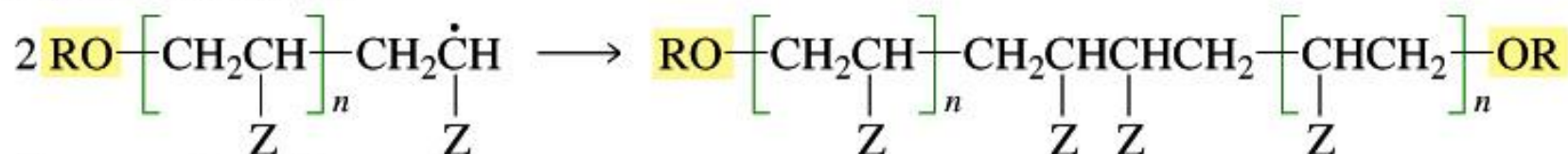


chain-propagating steps

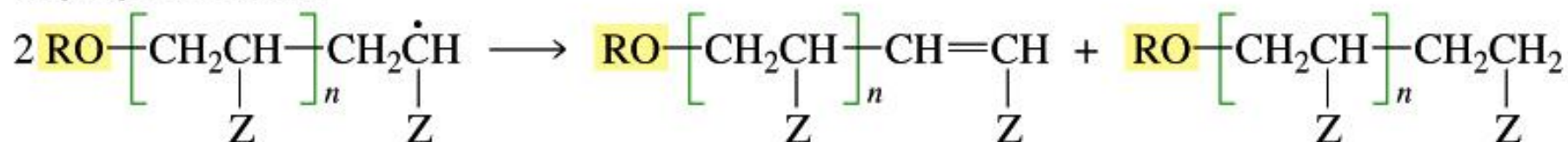


methods to terminate the chain

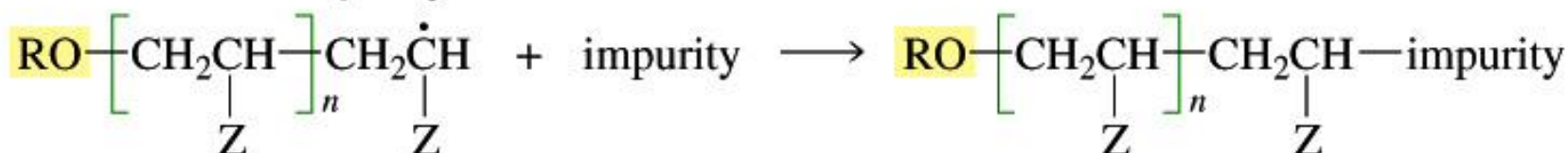
chain combination



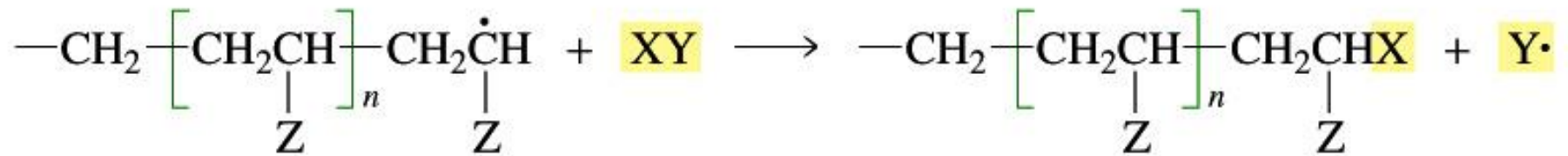
disproportionation



reaction with an impurity

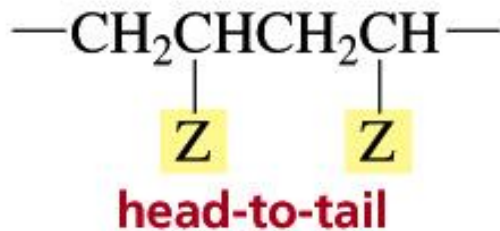
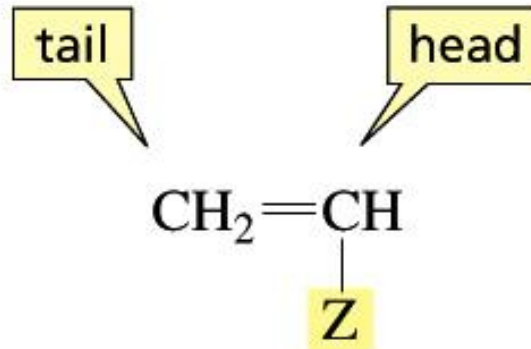


A massa molar do polímero pode ser controlada por um processo conhecido como transferência de cadeia



Polimerização de crescimento em cadeia de etilenos monossustituídos exibe uma preferência marcante para cabeça-cauda

Adição



Adição cabeça-cauda de um etileno substituído resulta em um polímero em que todos os outros carbonos carrega um substituto



A adição cabeça-a-cauda é favorecida por razões estéricas.

Grupos que estabilizam radicais também favorecem a adição cabeça-a-cauda

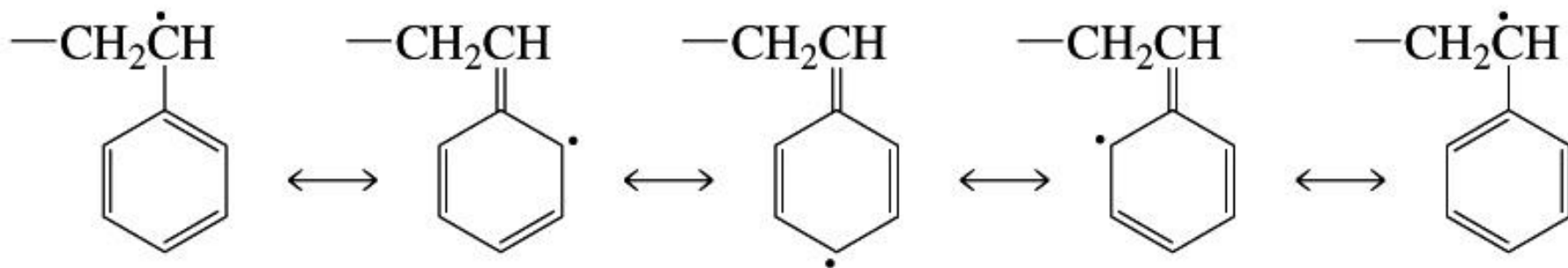
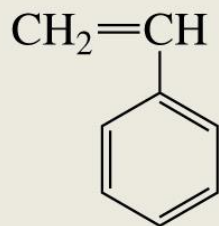
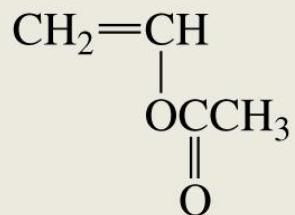


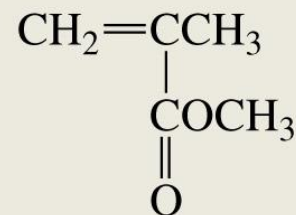
Table 28.2 Examples of Alkenes That Undergo Radical Polymerization



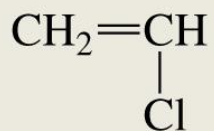
styrene



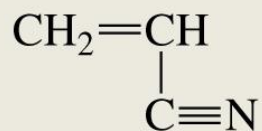
vinyl acetate



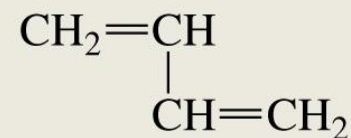
methyl methacrylate



vinyl chloride

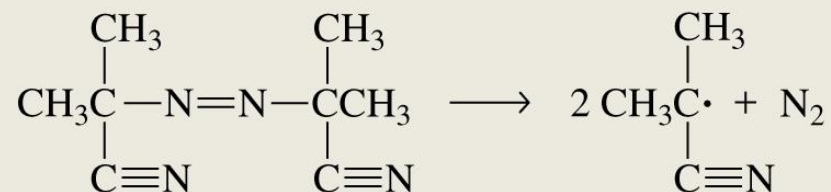
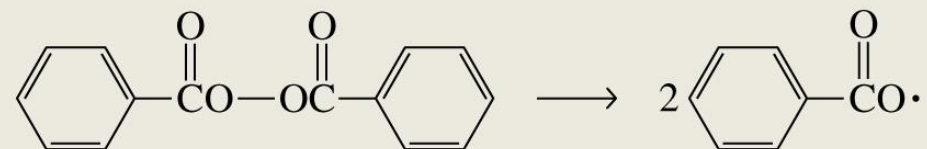
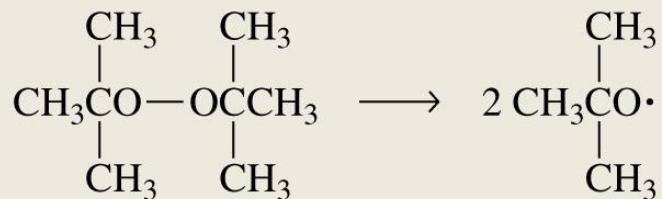
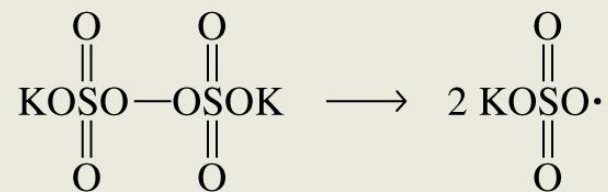
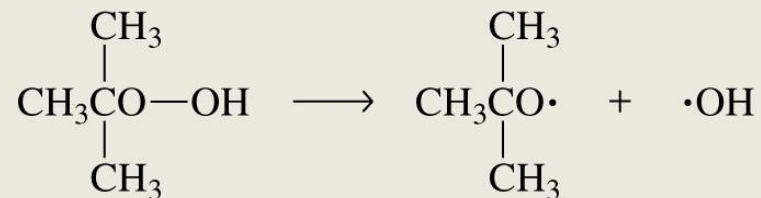


acrylonitrile

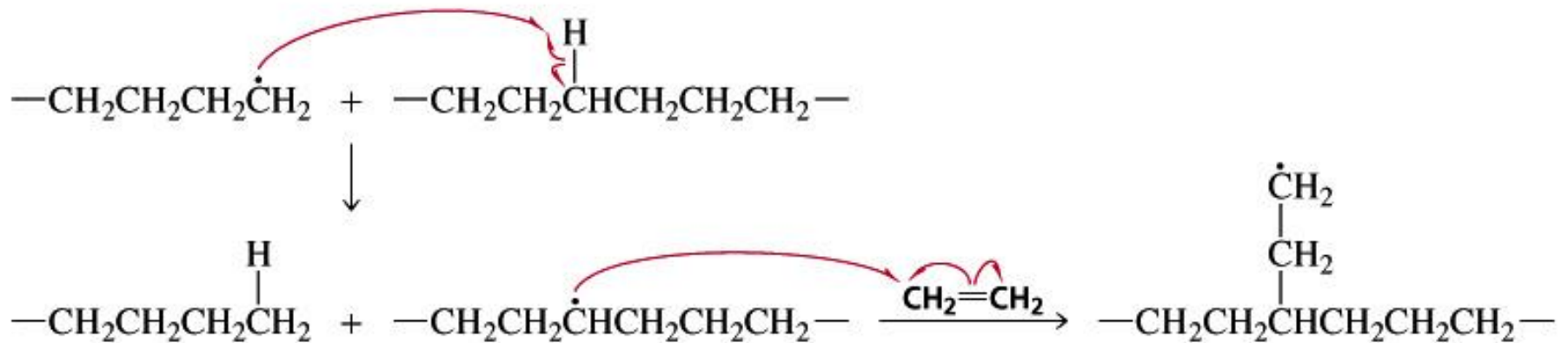


1,3-butadiene

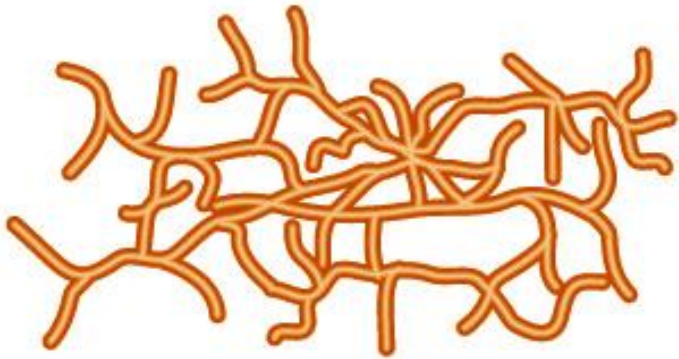
Table 28.3 Some Radical Initiators



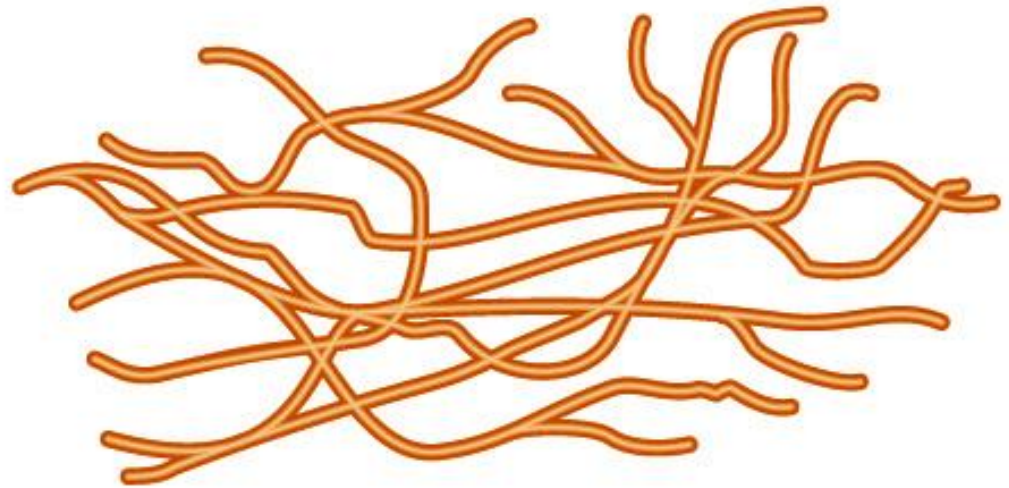
Ramificação da Cadeia do Polímero



Polímeros ramificados são mais flexíveis



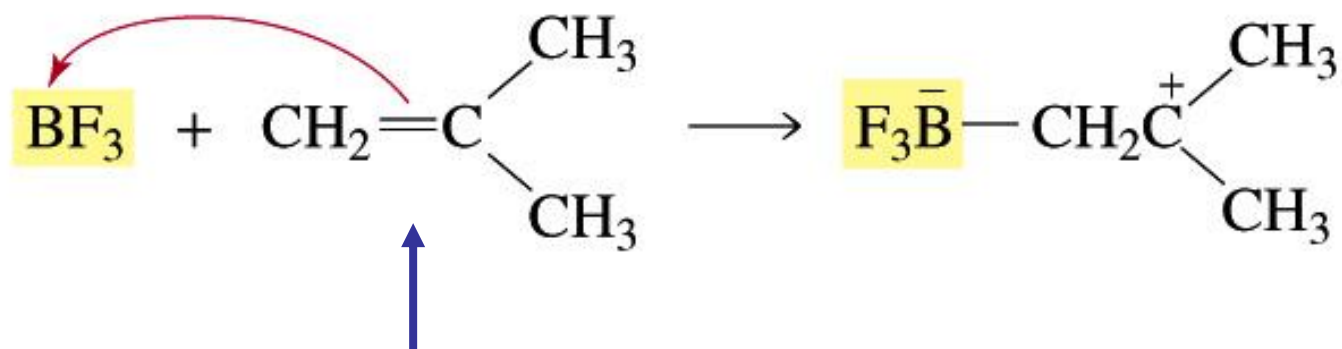
chain with short branches



chain with long branches

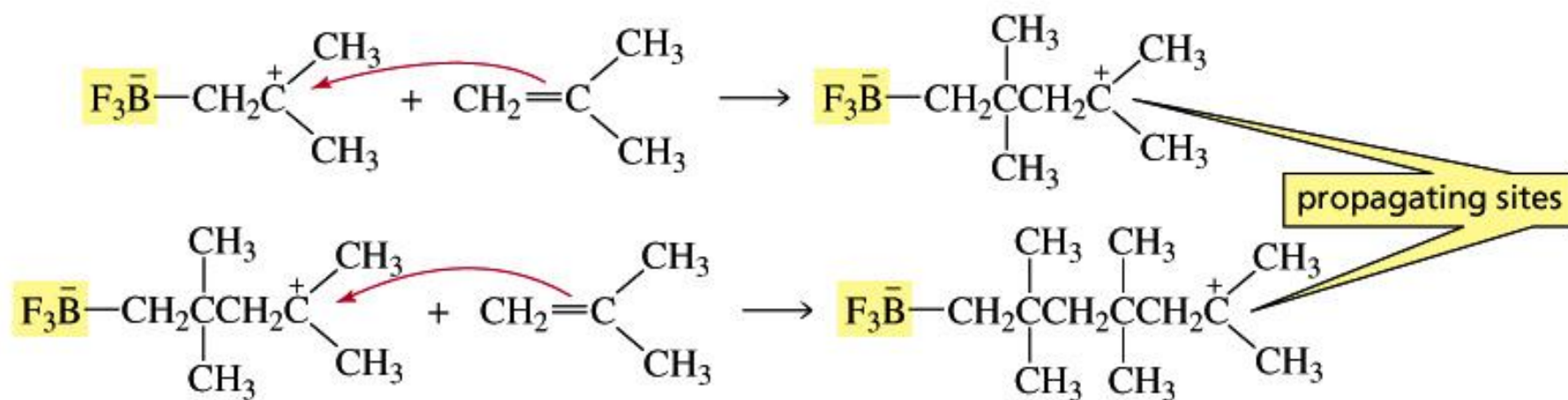
Polimerização catiônica

chain-initiating step

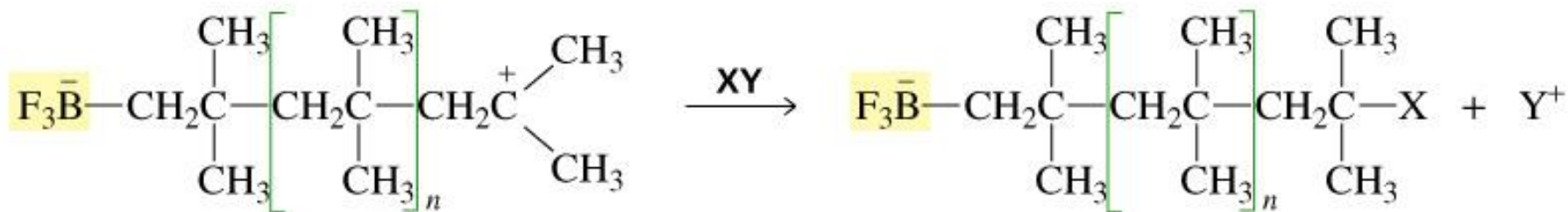
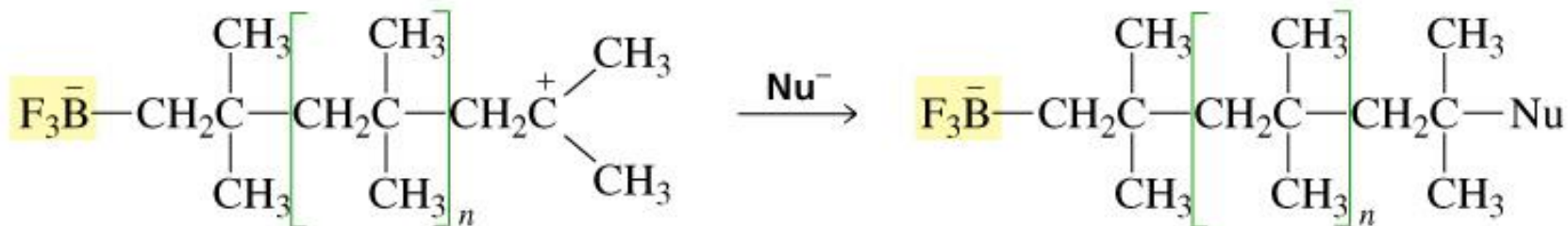
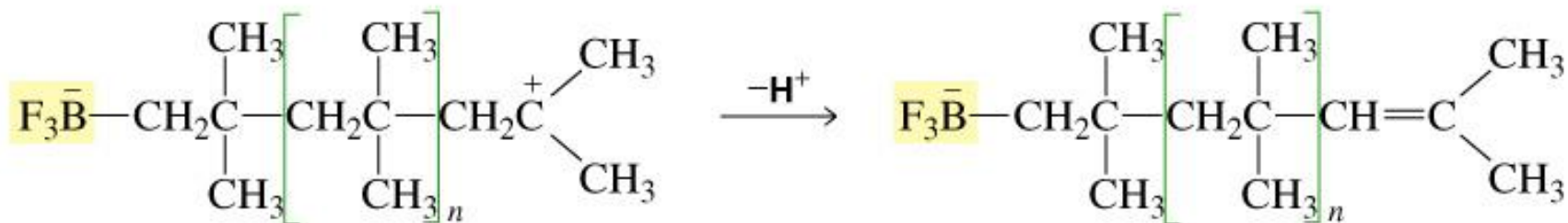


o monômero do alceno
reage com um eletrófilo

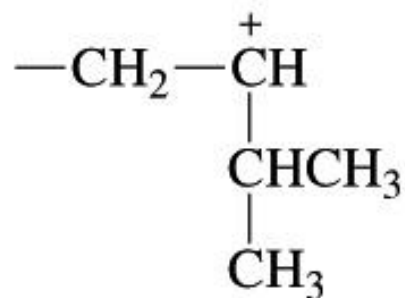
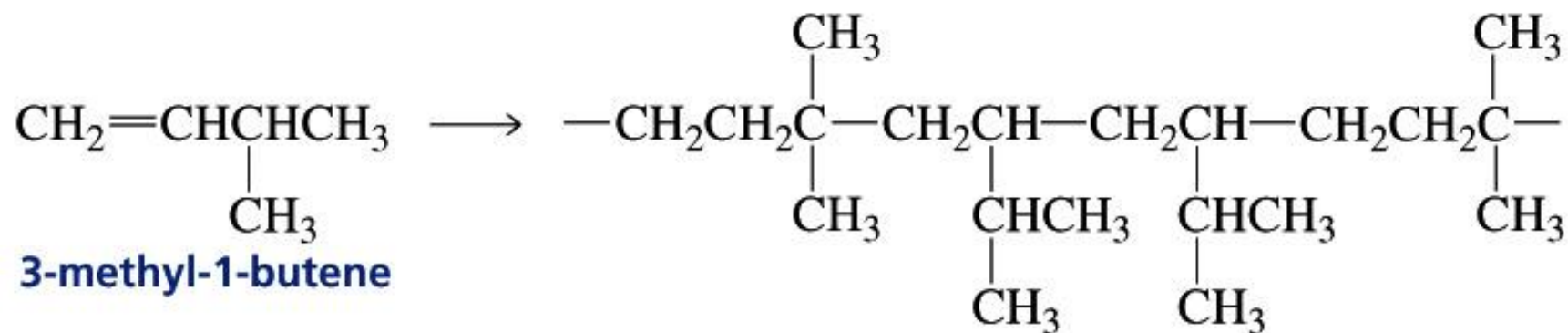
chain-propagating steps



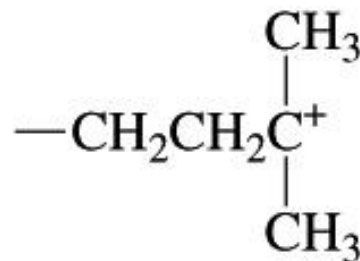
chain-terminating steps



Os carbocátions intermediários formados durante a polimerização podem sofrer rearranjos



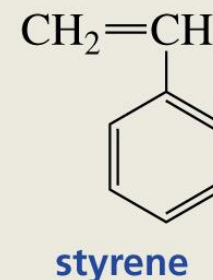
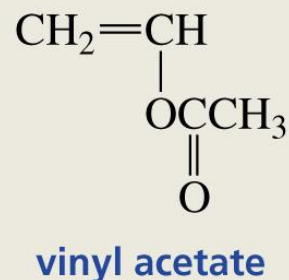
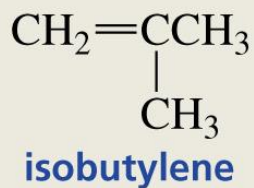
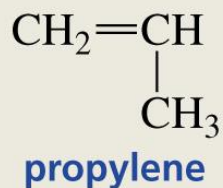
unrearranged propagating site



rearranged propagating site

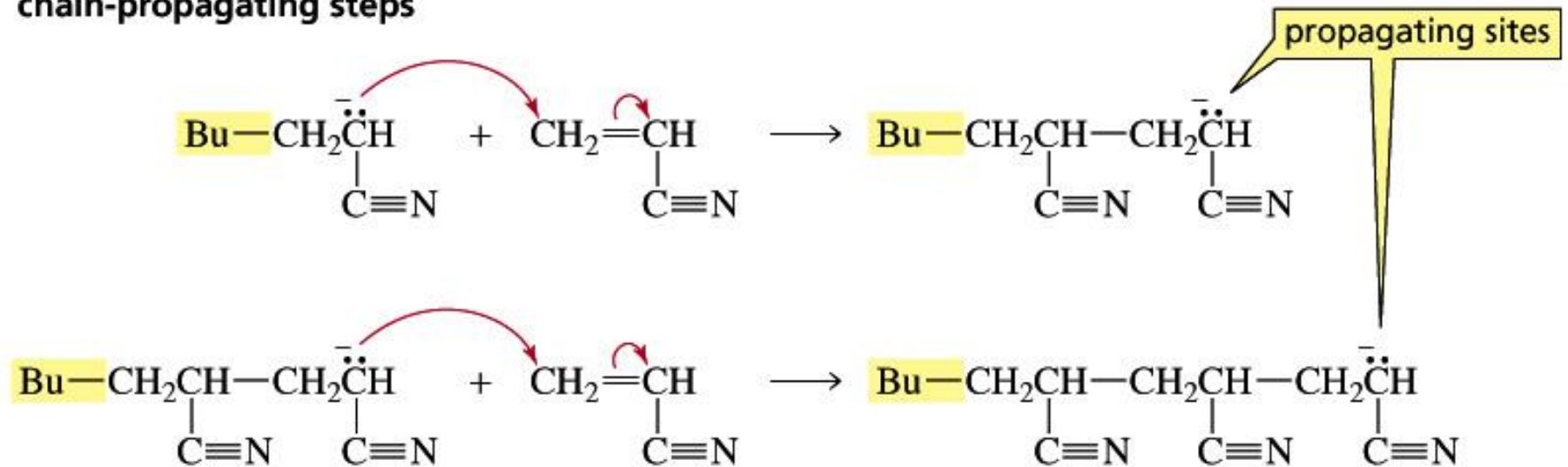
Monômeros que são mais suscetíveis de sofrer uma polimerização catiônica são aqueles com substituintes doadores de elétrons

Table 28.4 **Examples of Alkenes That Undergo Cationic Polymerization**



Polimerização Aniônica

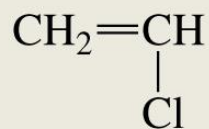
chain-propagating steps



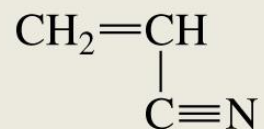
Cadeias não terminadas são chamadas polímeros vivos

As cadeias permanecem ativas até serem inativadas.

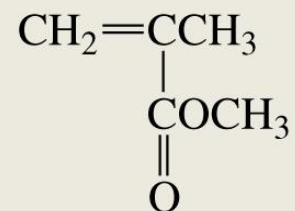
Table 28.5 Examples of Alkenes That Undergo Anionic Polymerization



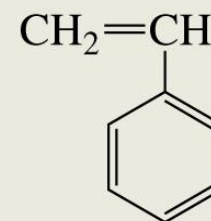
vinyl chloride



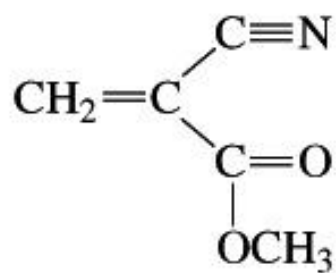
acrylonitrile



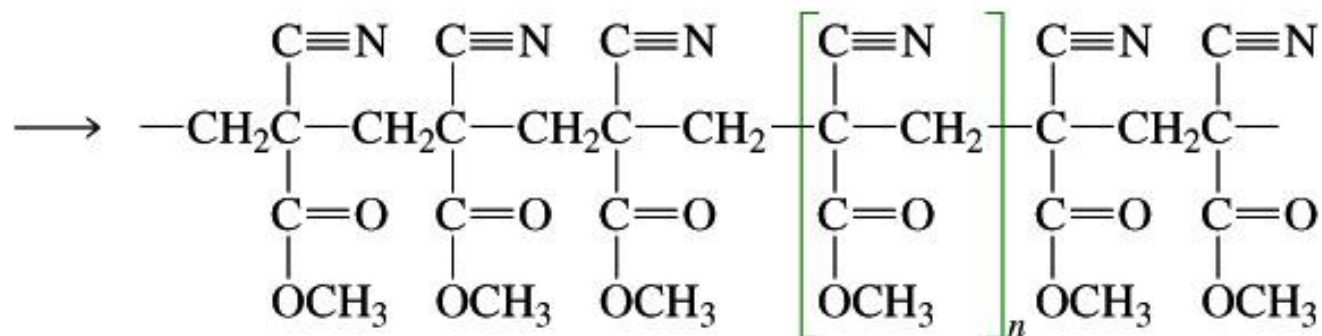
methyl methacrylate



styrene

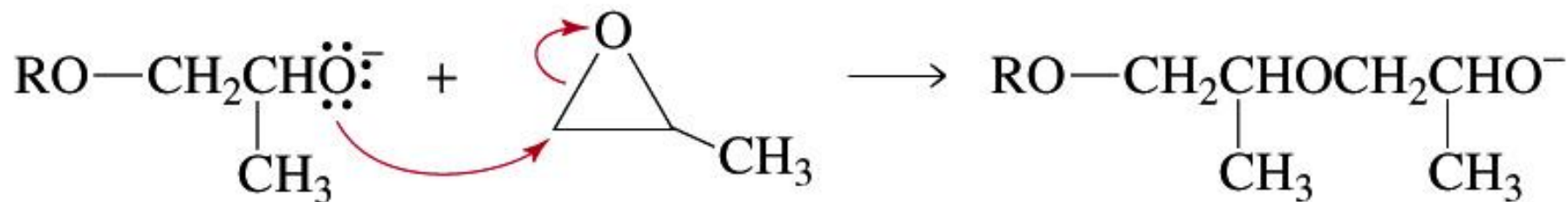
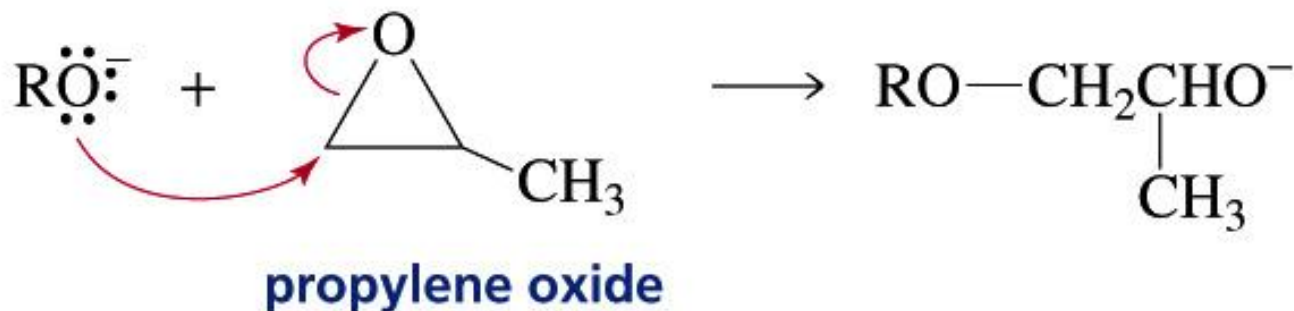


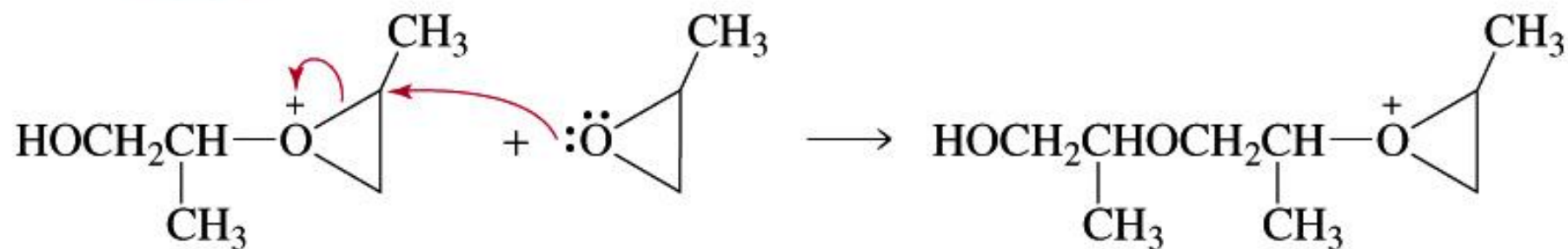
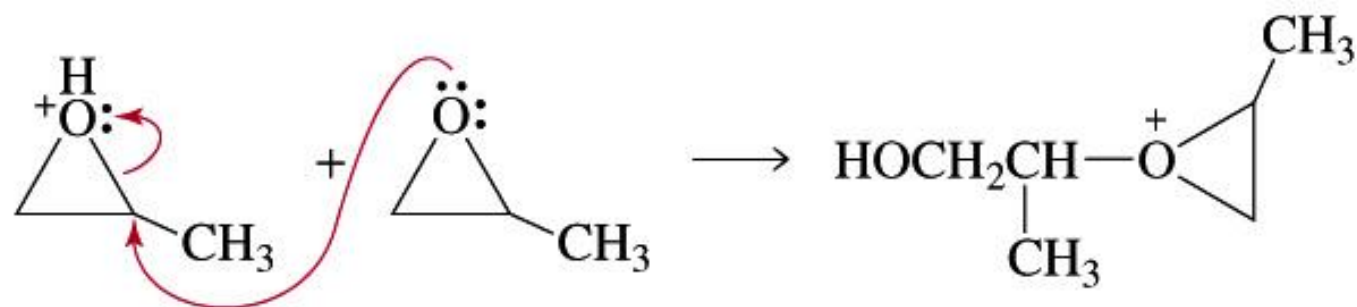
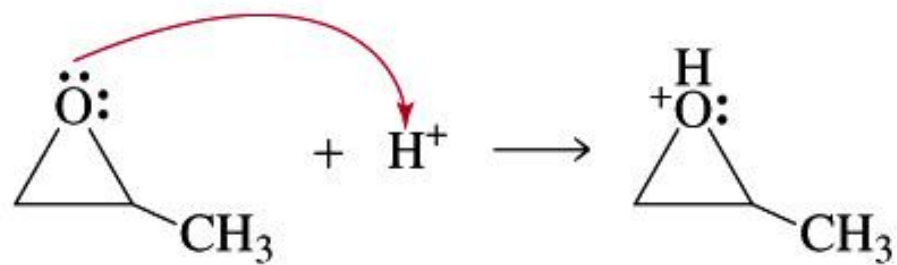
methyl α -cyanoacrylate



Super Glue

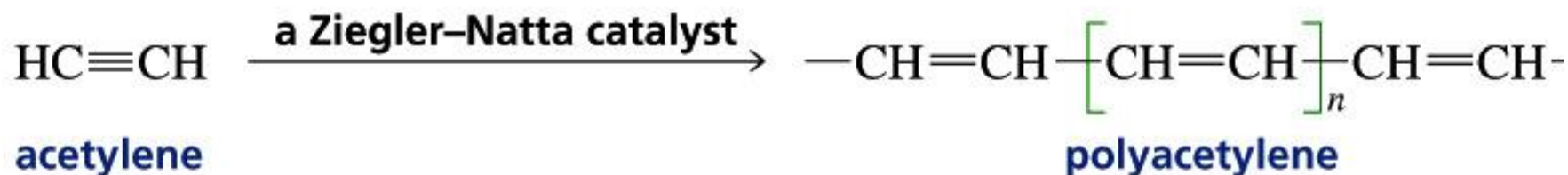
Polimerização de abertura de anel





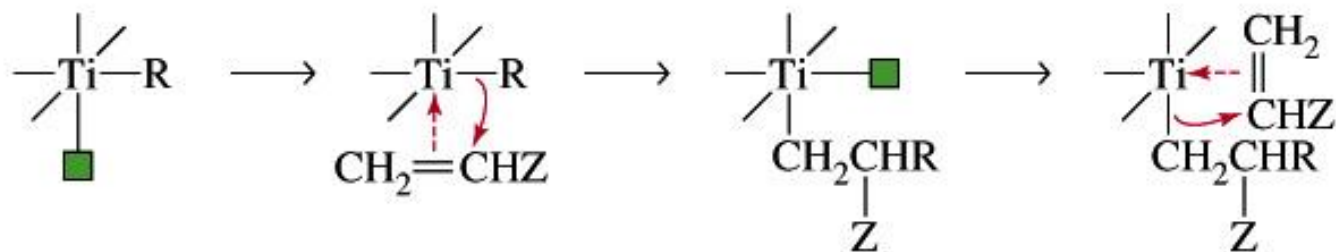
Polímeros longos e sem ramificações podem ser preparados usando um catalisador de alumínio-titânio (catalisador Ziegler-Natta).

O mais comum para poli-(alcenos) $(\text{Et})_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_4$

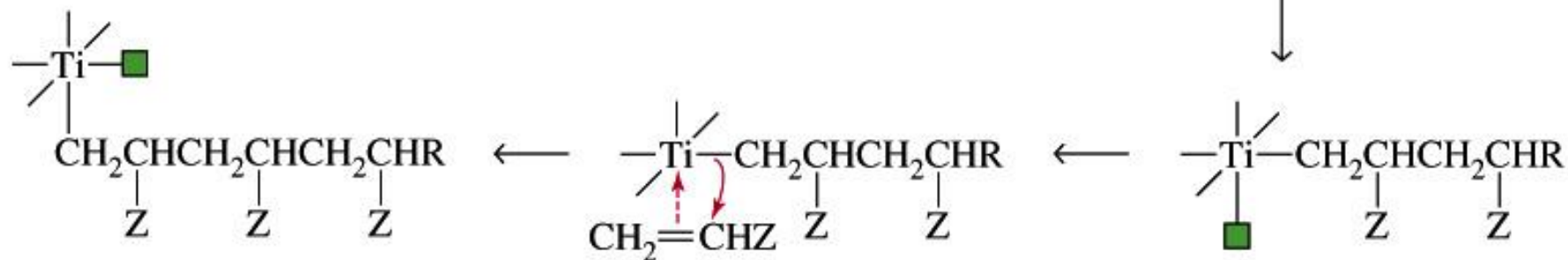


Ziegler-Natta (Coordenada por Metais)

- Controle estereoquímico
- Produtos polidispersos
- Composições e Sequências Estatísticas
- Conjunto limitado de monômeros úteis, ou seja, olefinas
- Catalisadores de um único sítio ativo

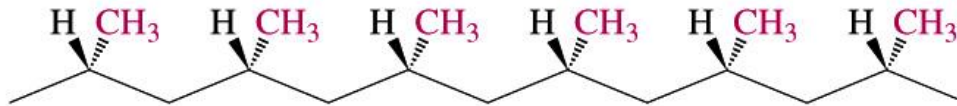


$\blacksquare$ = an open coordination site



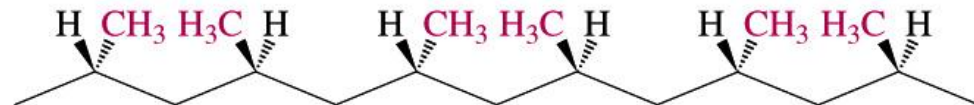
Estereoquímica da Polimerização

isotactic configuration (same side)

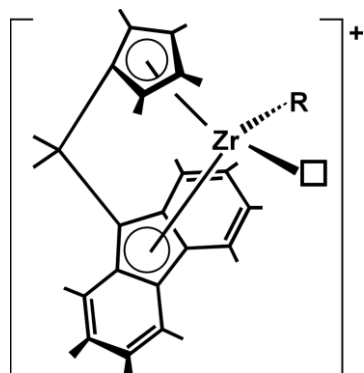
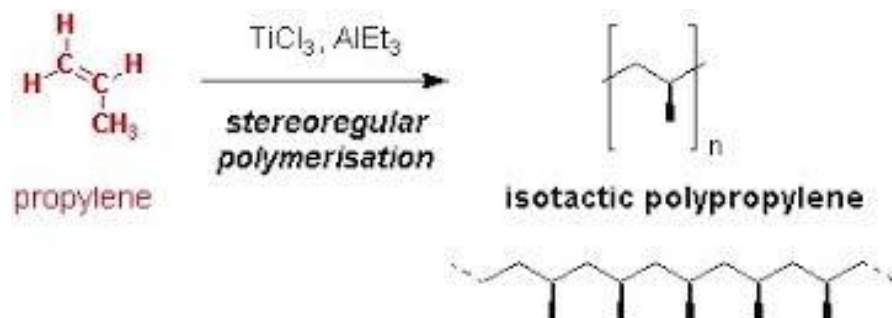


substituintes do mesmo lado

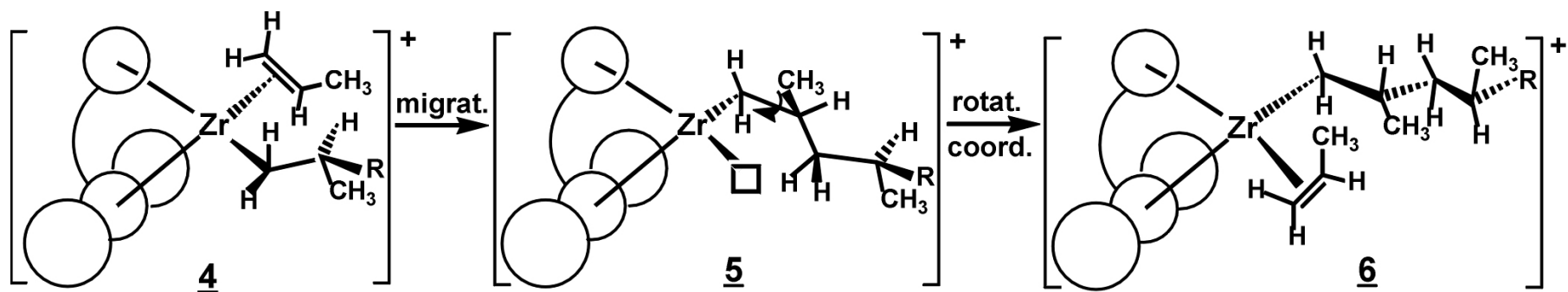
syndiotactic configuration (both sides)



substituintes regularmente alternados em ambos os lados

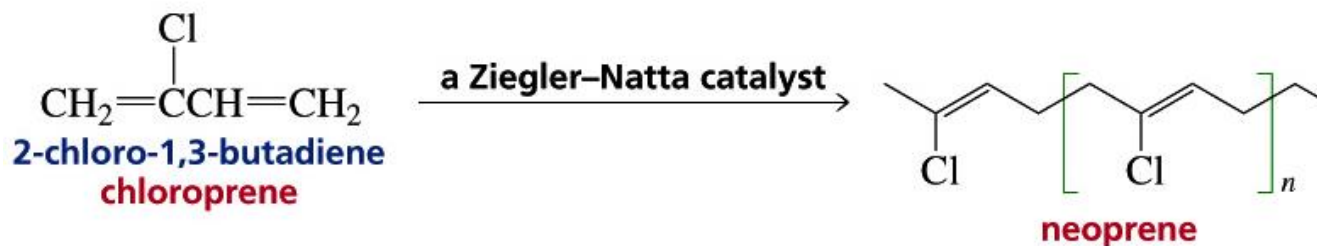
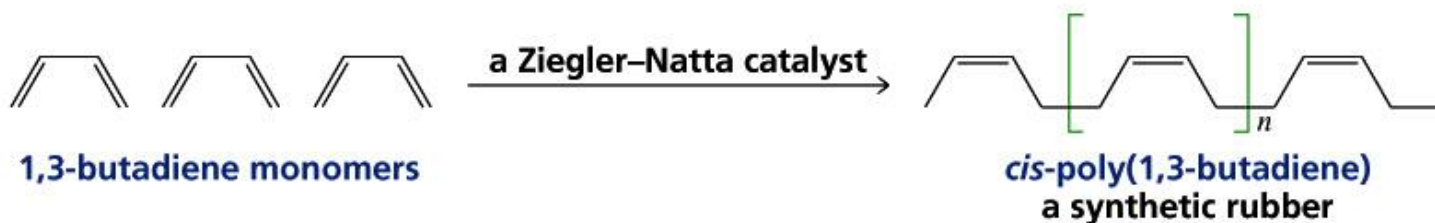


Catalisador de ciclopentadienila-fluorenil-Zr em ponte



Polímero sindiotático

Síntese de Borracha Sintética



Polímeros de Condensação

O produto resultante da polimerização de diferentes monômeros também é chamado de copolímero

Table 28.6 Some Examples of Copolymers and Their Uses

Monomer	Copolymer name	Uses
$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$ vinyl chloride	Saran	film for wrapping food
$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CCl}}$ vinylidene chloride		
$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$ styrene	SAN	dishwasher-safe objects, vacuum cleaner parts
$\text{CH}_2=\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}}$ acrylonitrile		
$\text{CH}_2=\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}}$ acrylonitrile	ABS	bumpers, crash helmets, telephones, luggage
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}}$ 1,3-butadiene		
$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$ styrene	butyl rubber	inner tubes, balls, inflatable sporting goods
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CCH}_3}$ isobutylene		
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CHC}=\text{CH}_2}$ isoprene		

Quatro tipos de copolímeros

an alternating copolymer

AB**A**B**A**B**A**B**A**B**A**B**A**B**A**B**A**B**A**

a block copolymer

AAAAABBBBBAAAAABBBBBAAA

a random copolymer

AABABABBABAABBABABBBAAAB

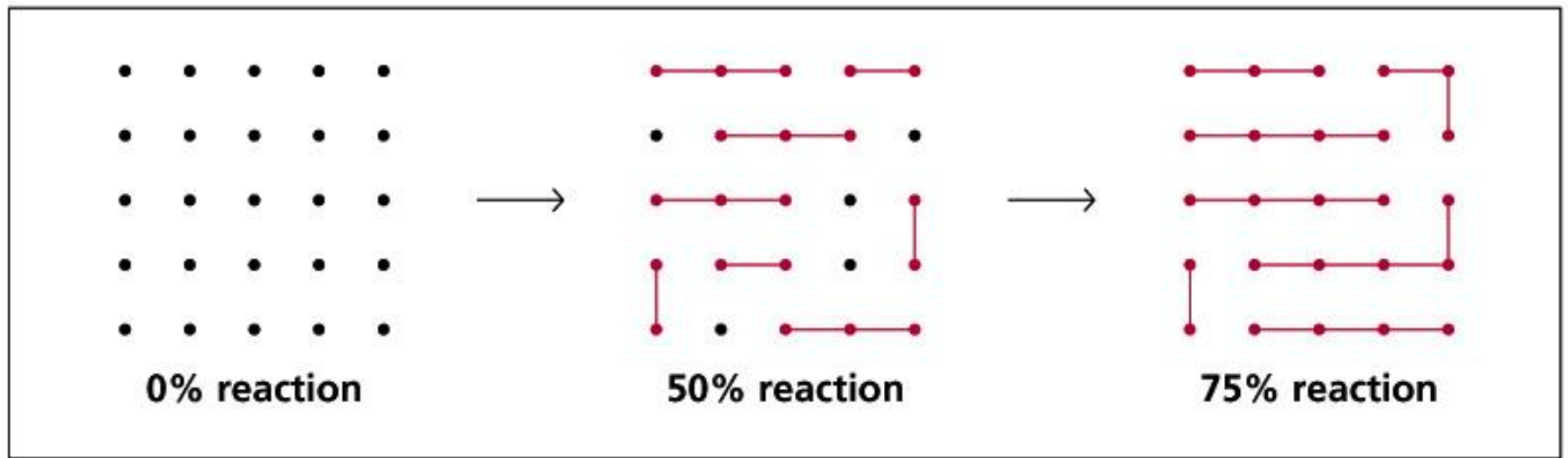
a graft copolymer

AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA

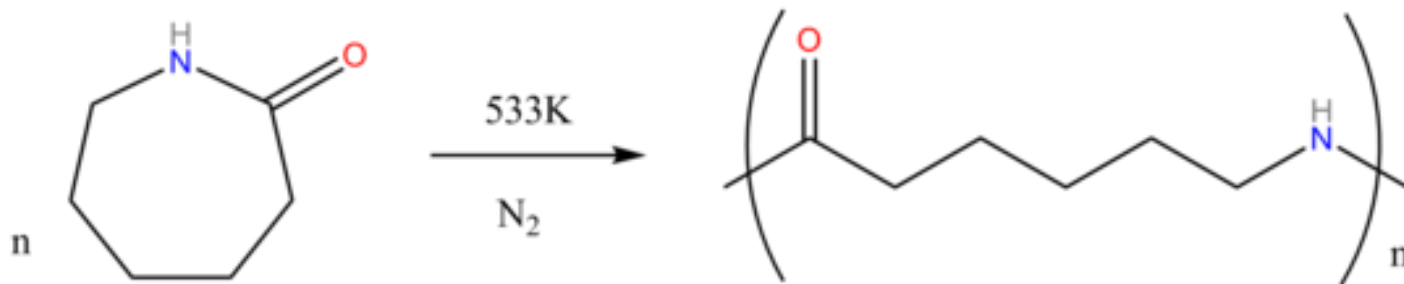
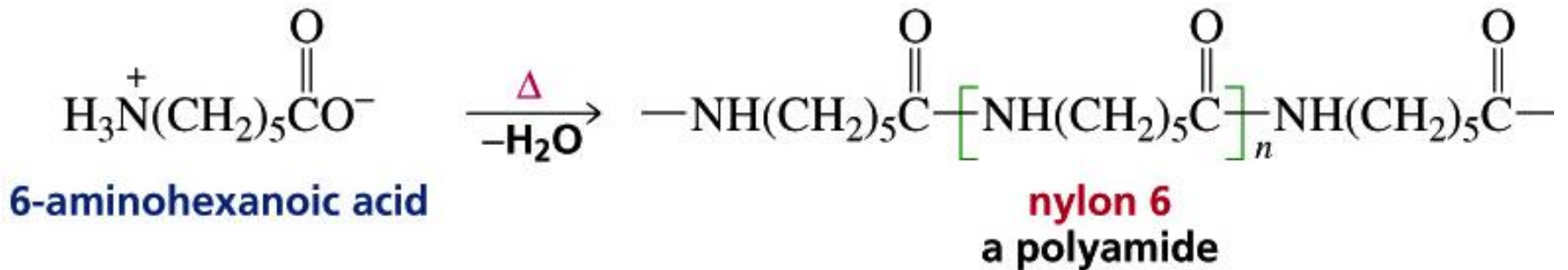
B
B
B
B
B
BВ
В
В
В
В

В
В
В
В
В

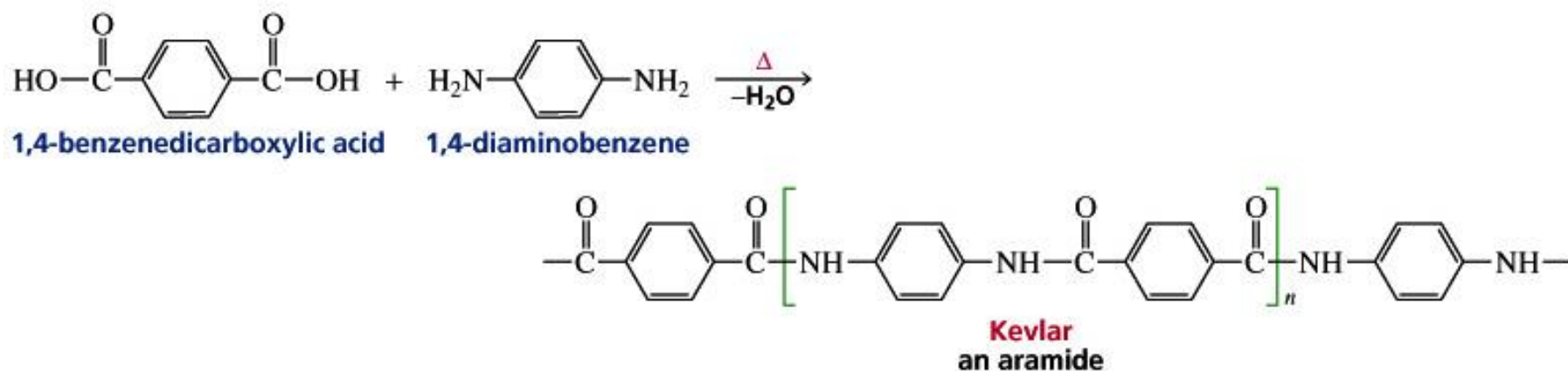
Progresso de uma polimerização de step-growth

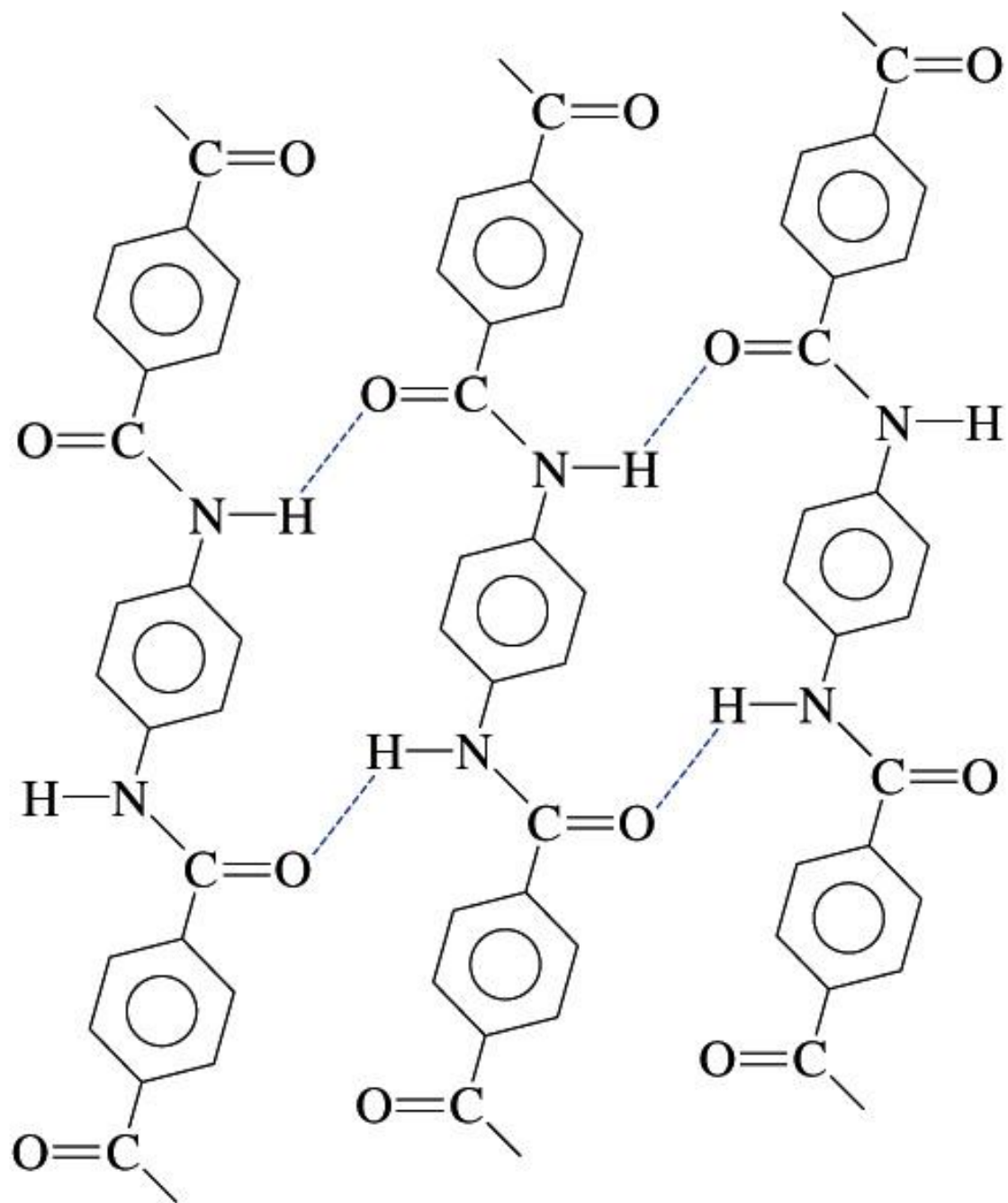


Nylon 6 é um exemplo de um polímero de crescimento de passos formado por um monômero, poli-(caprolactama), com dois diferentes grupos funcionais

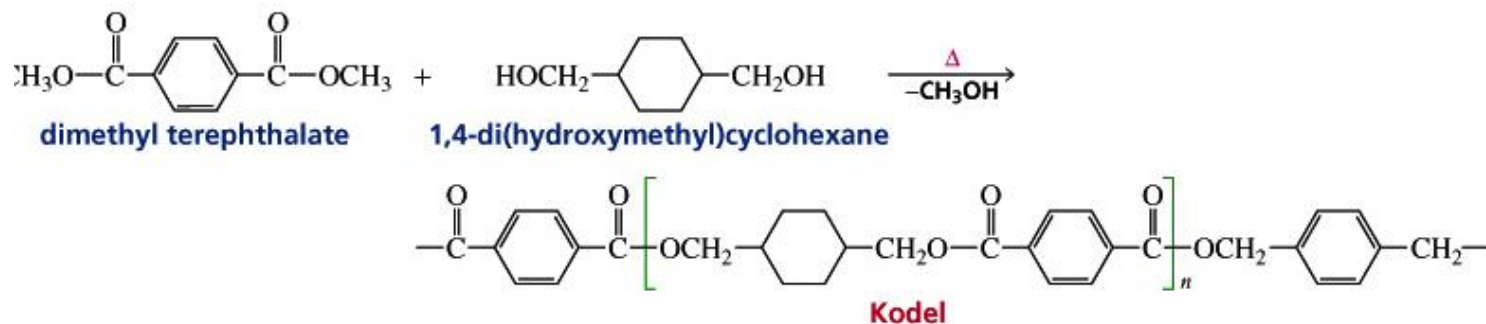
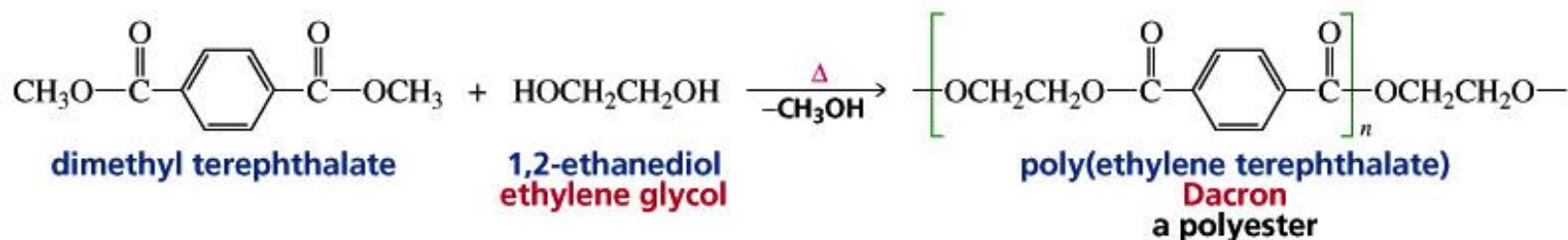


A incorporação de anéis aromáticos em polímeros melhora a resistência dos polímeros

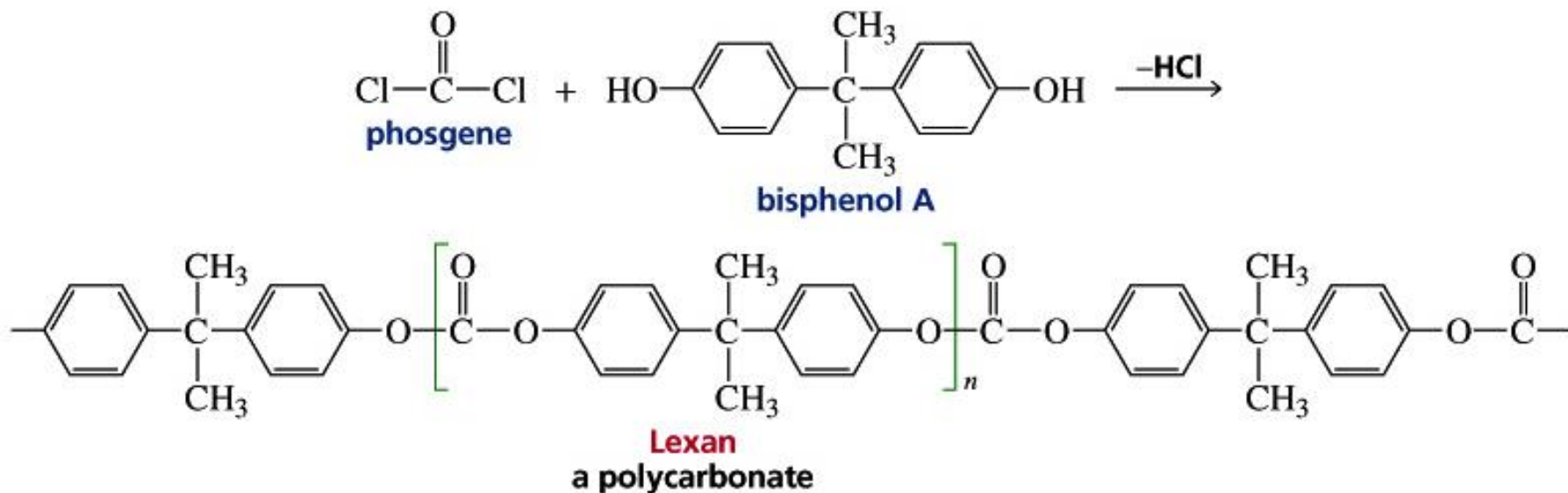




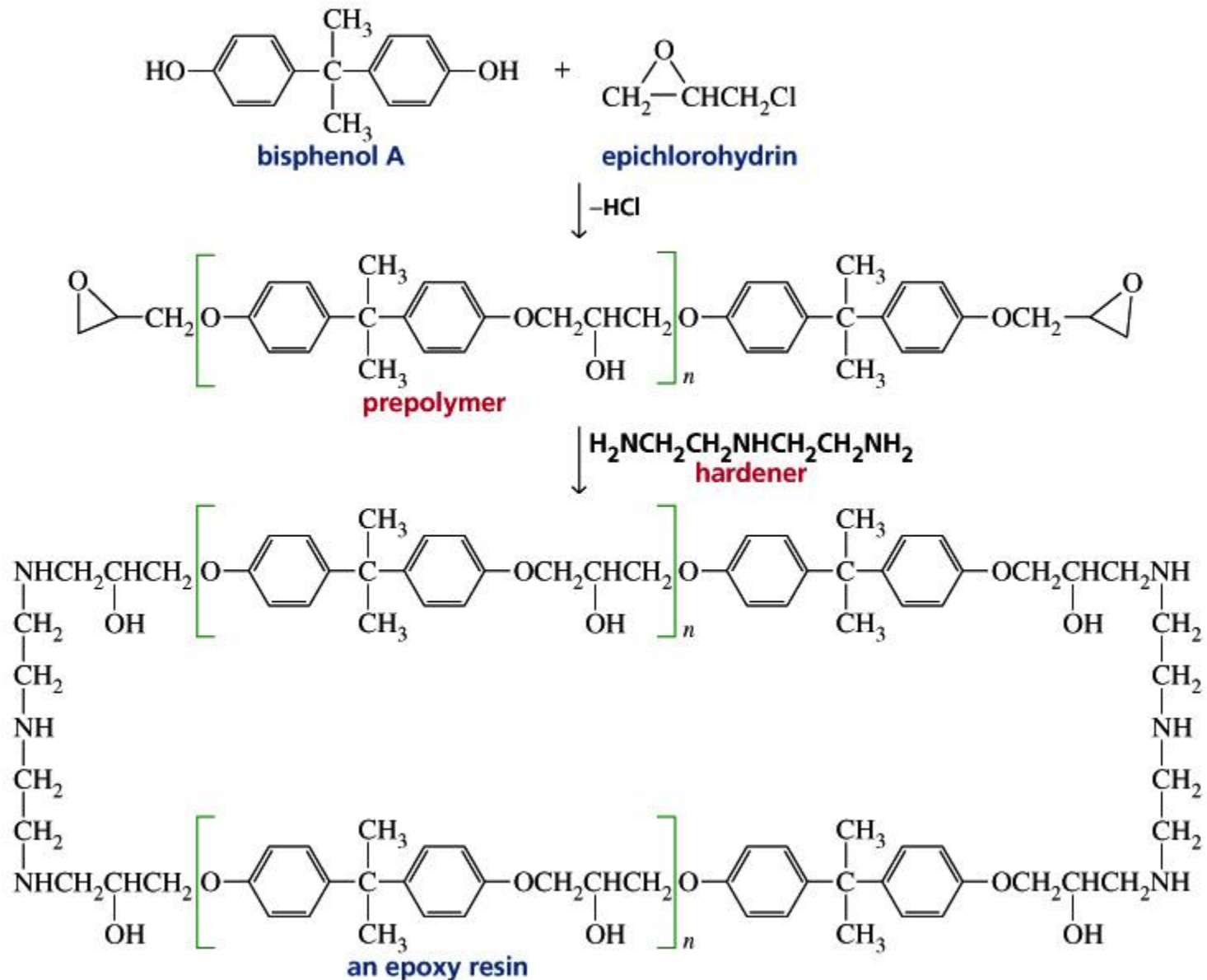
Poliésteres são polímeros de crescimento de passo em que as unidades dos monômeros são unidas por grupos éster



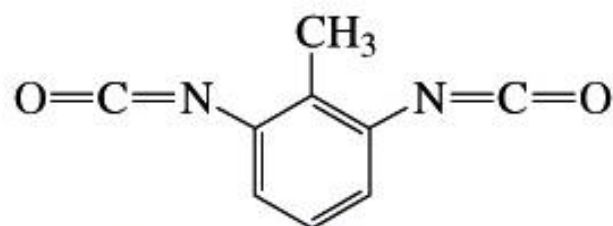
Poliésteres com dois grupos éster ligados ao mesmo carbono são conhecidos como policarbonatos (derivados do ácido carbônico)



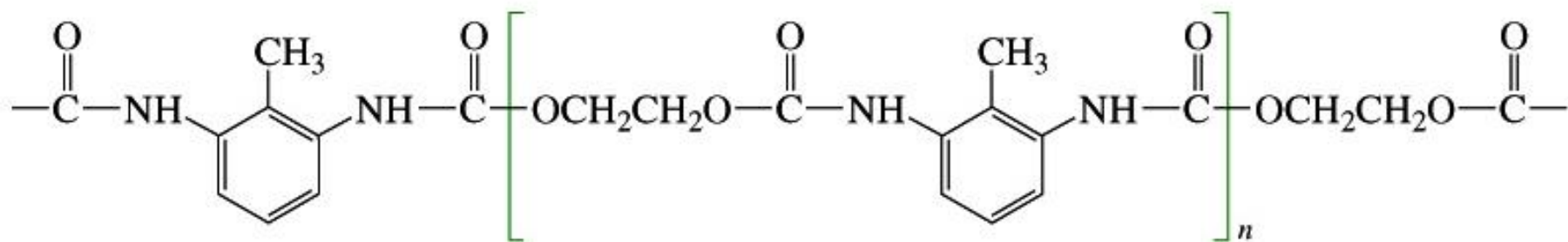
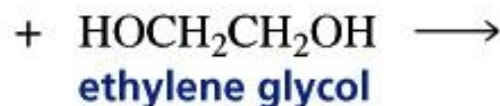
Resinas epóxi são os adesivos mais forte conhecidos



Um uretano (carbamato) é um composto que tem um grupo OR e um grupo NHR ligados ao mesmo composto de carboxílico



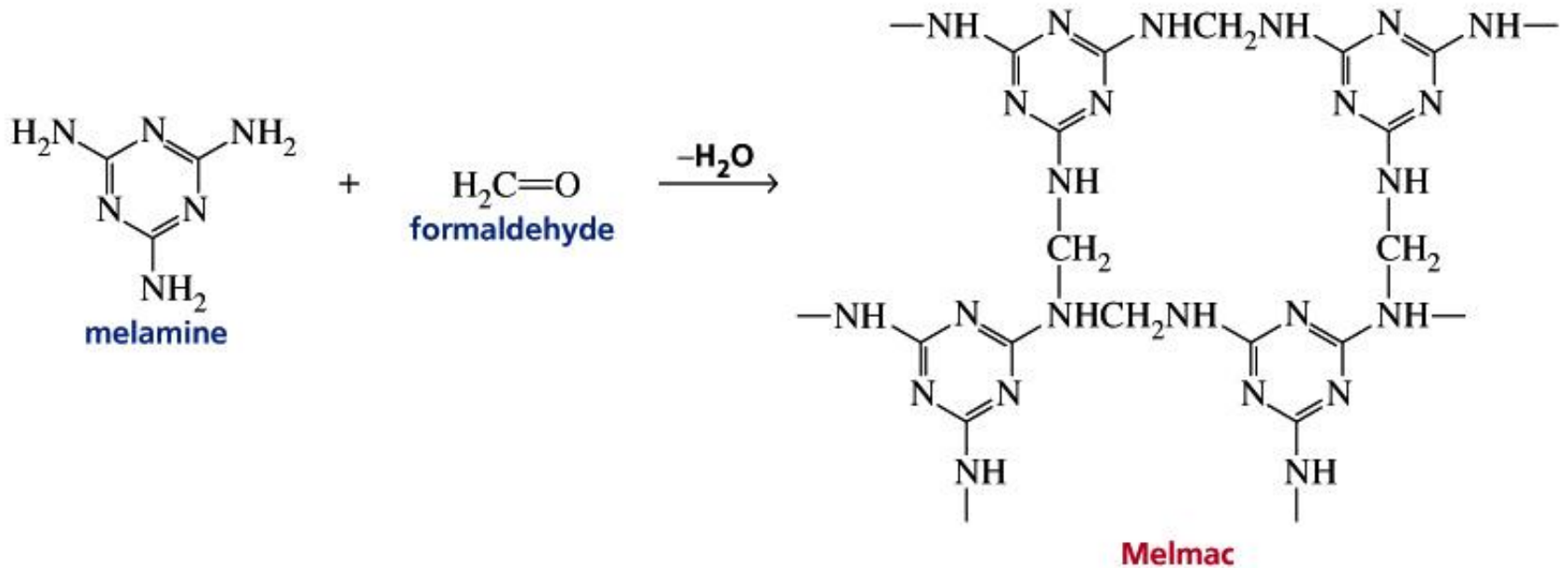
toluene-2,6-diisocyanate



a polyurethane

Polímeros Termofixos

Materiais muito fortes e rígidos podem ser obtidos por cross-linking



A composite image of Earth from space, showing the curvature of the planet with blue oceans and green landmasses. A bright sun is positioned above the horizon, creating a strong lens flare effect with multiple concentric circles and radiating lines. The background is a deep black space with a few distant stars.

Consciência Ambiental Polímeros Verdes

Giant Pollution Mass at Sea

When an oceanic garbage patch the size of Texas dumps some of its treasures along the West Coast this summer, By Marsha

Wa

YOU

... which is
by the High
to check natural
...
nmen

Environment

'World Environment Week'
began on a positive note

AFTERNOON DISPATCH & COURIER • TUESDAY, JUNE 8, 2003

- ▲ Para superar os problemas devido aos resíduos plásticos.
- ▲ Substituir polímeros não degradáveis à base de petróleo por plásticos biodegradáveis.
- ▲ Introduzir bioplásticos a partir de recursos renováveis no mercado.

**Plastic Litter and
Cleanup Costs Approach a
Billion Dollars ...**

Texas sized trash mass floating in the North Pacific Ocean. An "eyes-on" report ...
Charles Moore/ Natural History v.112, n.9,
Nov. 2003

NORTH PACIFIC GYRE

BIOPOLÍMEROS: CLASSIFICAÇÃO

Baseado em recursos
Renováveis

Sintetizado
via Microbiana

- Polímero PLA
- (Do Milho)
- Plásticos
- celulósicos
- Plásticos à
- base de soja
- Plásticos de amido

- **Poli-hidróxi alcanóates (PHAs)**
- **Poli-hidróxibutirate co-valerate (PHBV)**

Sintético
Petroquímica

-
- Poliéster alifático
- Poliésteres alifáticos-aromáticos
- Poliésteramidas
- Álcoois polivinílicos
-

Fontes Mistas
(Petro-Bio)

- **Sorona**
- **Poliuretano**
- **Biobasado**
-
- **Epóxi**
- **Biobaseado**
-
- **Misturas etc**
-

“Biobased” & Biodegradável

Plásticos “biobased”

O foco principal está na "origem da vida" ou de onde veio o carbono (ASTM D6866). Usa medição de conteúdo ^{14}C .

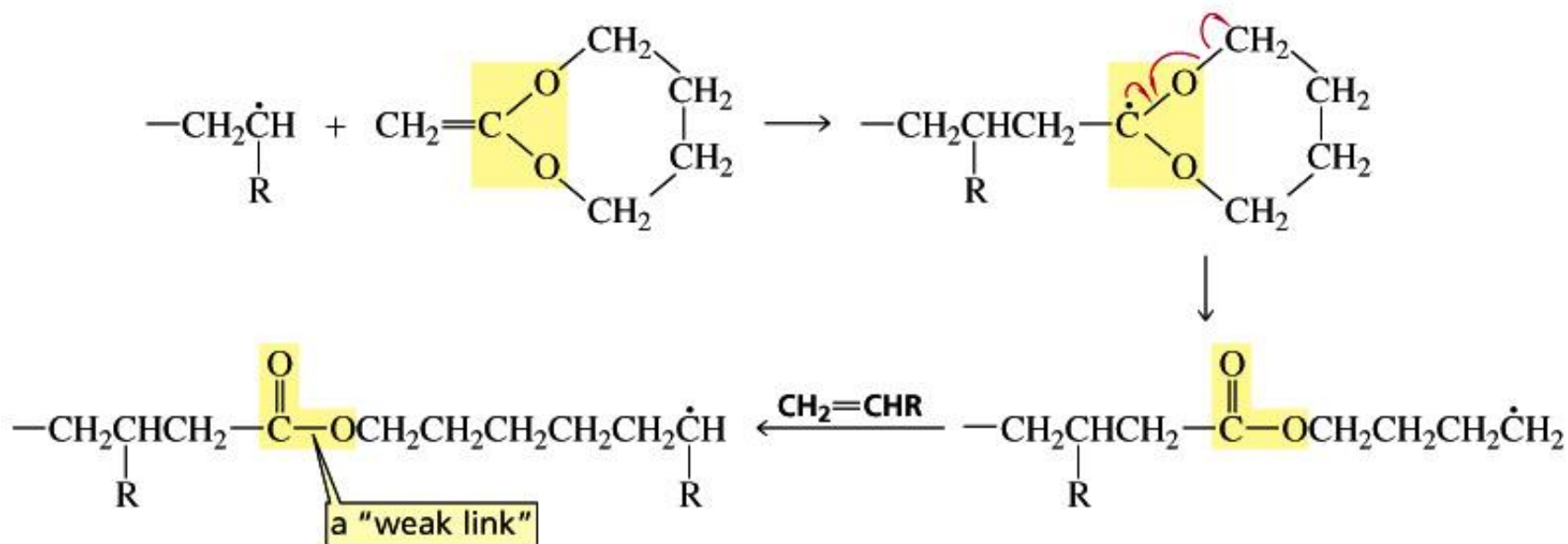
Plásticos biodegradáveis (compostáveis)

O foco está no "fim da vida ou eliminação".
Independente dos Padrões de Fonte de Carbono
EN 13432 e ASTM D6400.

Essas duas classes, no entanto, não são mutuamente exclusivas.

Polímeros biodegradáveis

Esses polímeros podem ser divididos em pequenos segmentos por reações enzimáticas



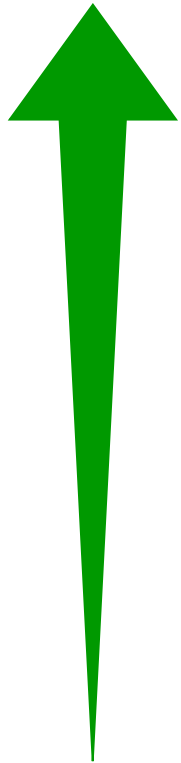


Degradação por luz e térmica do polietileno de sacolas feitas com polietileno padrão (inferior) e polietileno biodegradável (superior). As imagens mostram (da esquerda para a direita) em 0, 30 e 55 dias de exposição.

Quanto tempo leva para degradar?

Trapos de algodão	de 1 a 5 meses
Papel	2-5 meses
Corda	3-14 meses
Cascas de laranja	6 meses
lã	de 1 a 5 anos
Bitucas de cigarro	de 1 a 12 anos
Caixas de papel revestidas de plástico	5 anos
Sacos plásticos	de 10 a 20 anos
Tecido de nylon	de 30 a 40 anos
Latas de alumínio	de 80 a 100 anos
Anéis de plástico 6-pack	450 anos
Garrafas de vidro	1 milhão de anos
Garrafas plásticas	podem nunca ser

7 Grupos Emergentes de Polímeros de origem Biológica:



- Amido
 - PLA (Poli-(ácido láctico))
 - Outros poliésteres (PTT, PBT, PBS, etc.)
 - PHA (hidróxialcanatos)
 - PUR (Poliuretanos)
 - Nylon (por exemplo, PA 66, 69, 6)
 - Polímeros celulósicos
- } **Poliésteres**

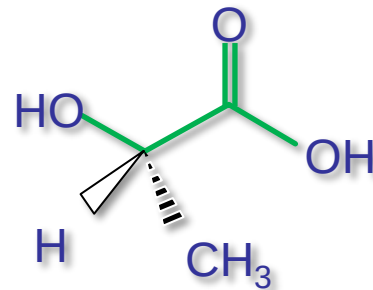
Principais Bioplásticos compostáveis

Amido/PLA/ECOFLEX

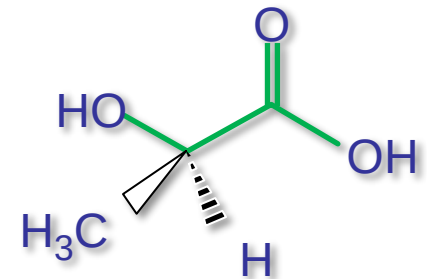


Compostável biológico

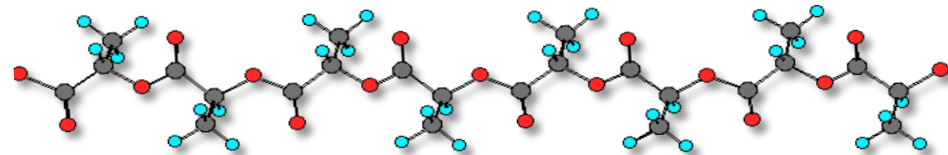
Poli-(ácido láctico) (PLA)



Ácido L-lático

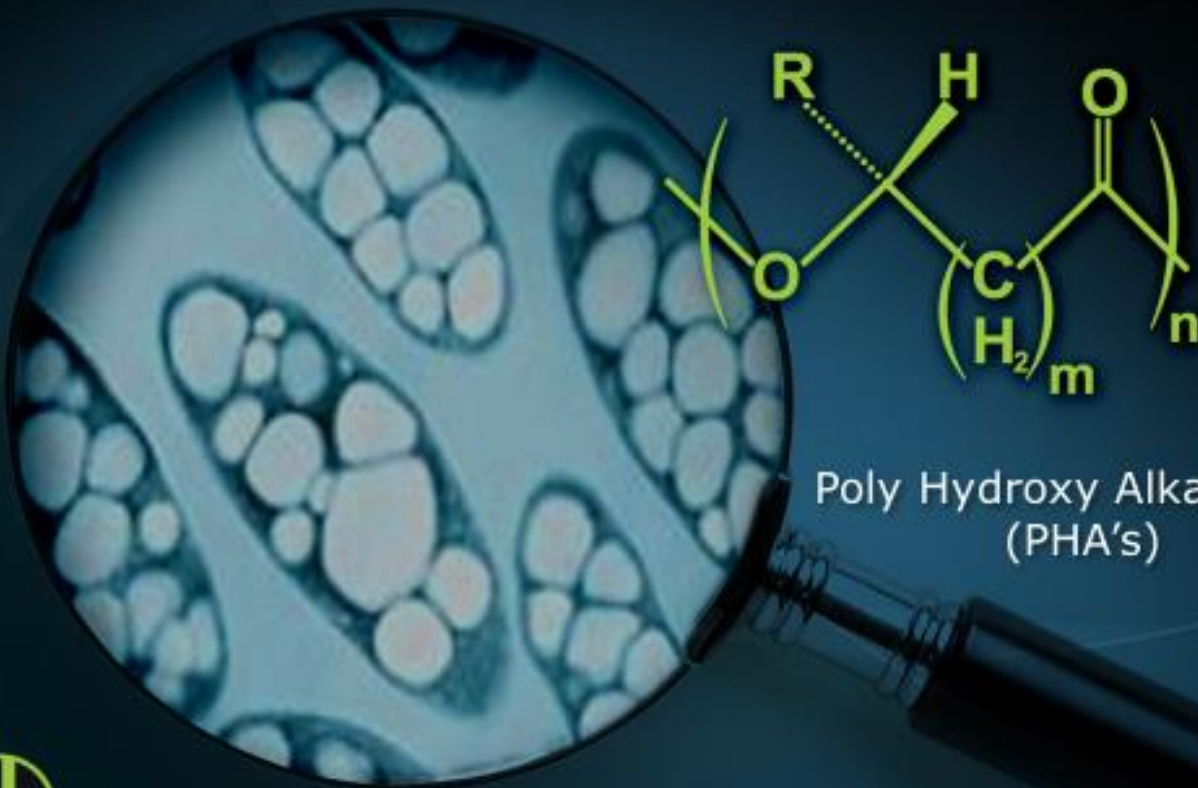


Ácido D-lático
(0.5%)



100% Renovável & Compostável

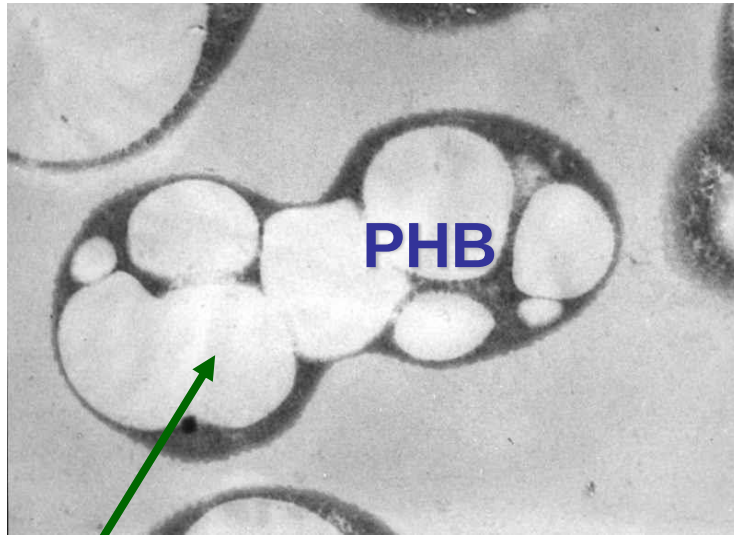
Compostable Bioplastics Second Generation



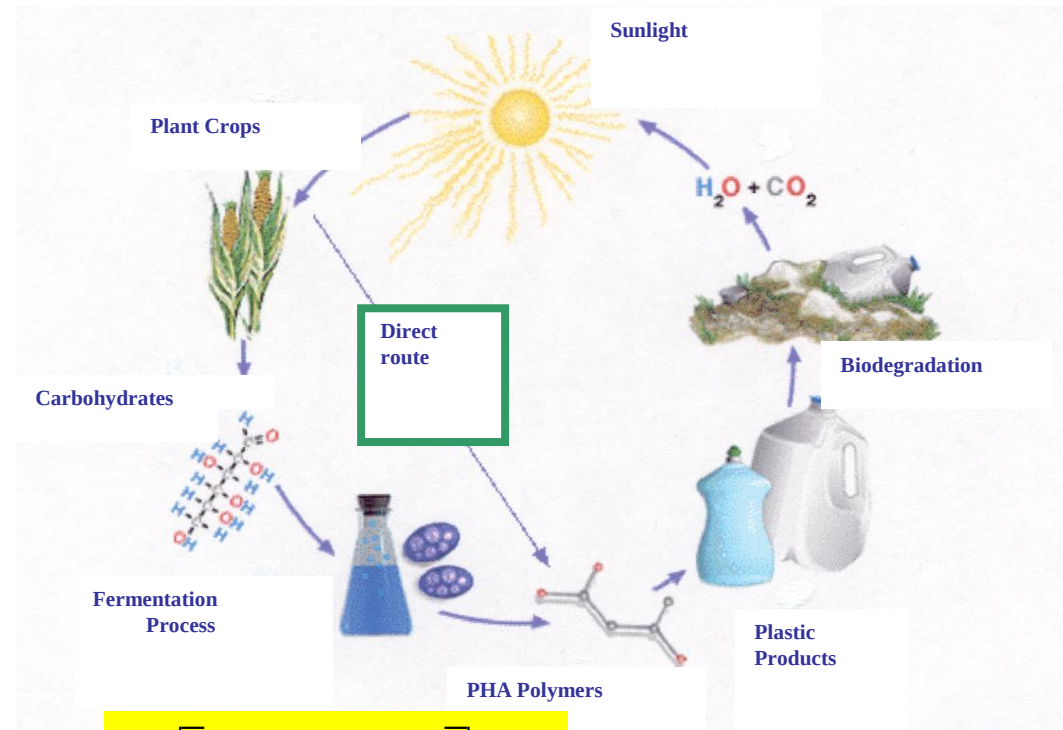
Poly Hydroxy Alkanoates
(PHA's)



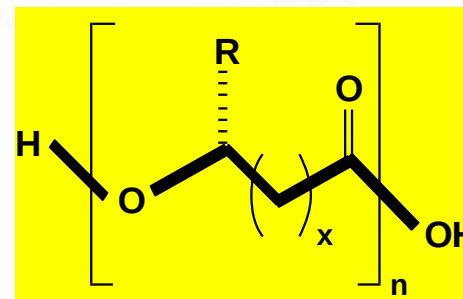
Desenvolvimento de Poliésteres Bacterianos



White patches in microorganism



PHA	R
PHB	- CH ₃
PHV	-CH ₂ CH ₃
PHBV (Biopol®)	- CH ₃ & CH ₂ CH ₃
PHBH _x	-CH ₃ & - CH ₂ CH ₂ CH ₃
PHBO	-CH ₃ & -(CH ₂) ₄ CH ₃

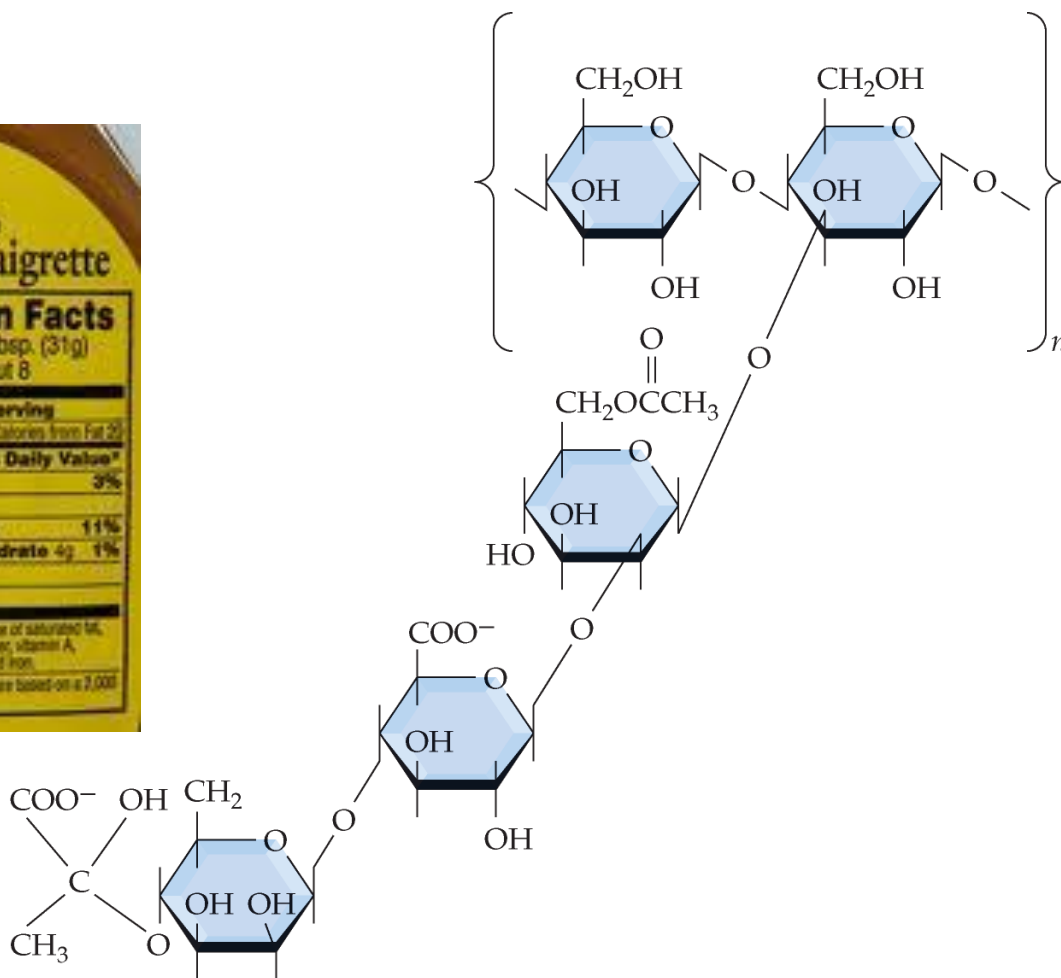


R = Hidrocarboneto
(até C₁₃)
x = 1 a 3 ou mais

Estrutura do PHA

Biopolímeros também são ótimos produtos para microrganismos recombinantes

- Produção de goma xantana em *Xanthomonas compestris* (geneticamente modificada para crescer com soro, um subproduto rico em lactose da produção de queijo)
- Melaninas
- Proteínas adesivas animais (de mexilhões azuis)
- Borracha (da borracha *Hevea brasiliensis*)
- Plásticos biodegradáveis (poli-hidróxialcanoatos)
- Note que em todos esses casos, é preciso clonar as enzimas de codificação de genes para criar ou alterar uma via bioquímica



Estrutura da goma xantana (espinha dorsal de glicose com cadeias laterais de trissacarídeos Man-GluA-Man)

Manipulação dos genes *E. coli lacZ* (codificação β -galactosidase) e *lacY* (codificação de lactose permease) para expressão constitutiva em *Xanthomonas campestris*.

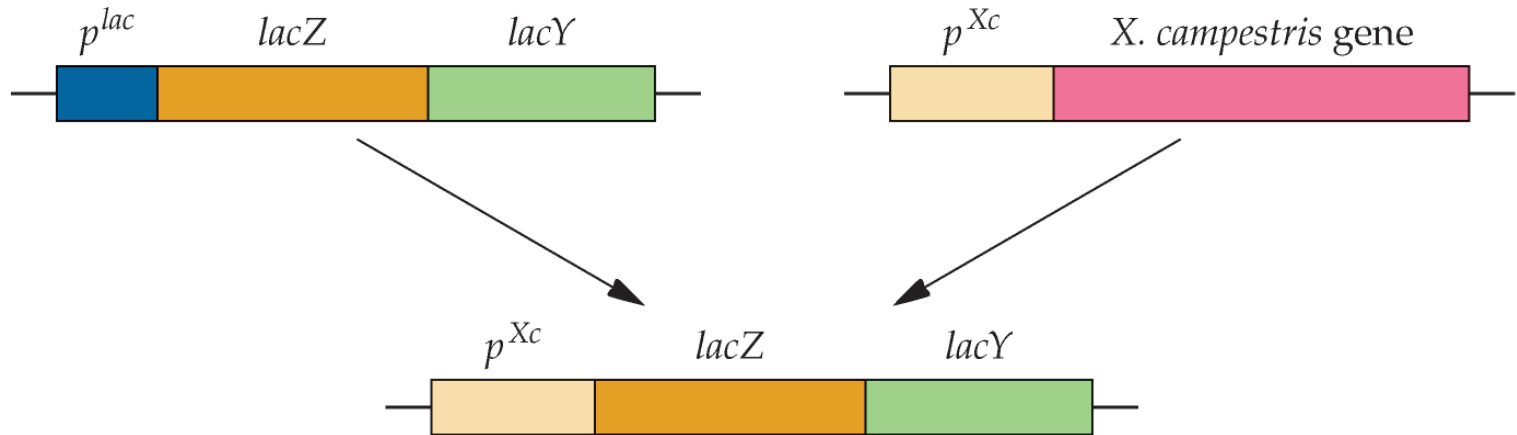


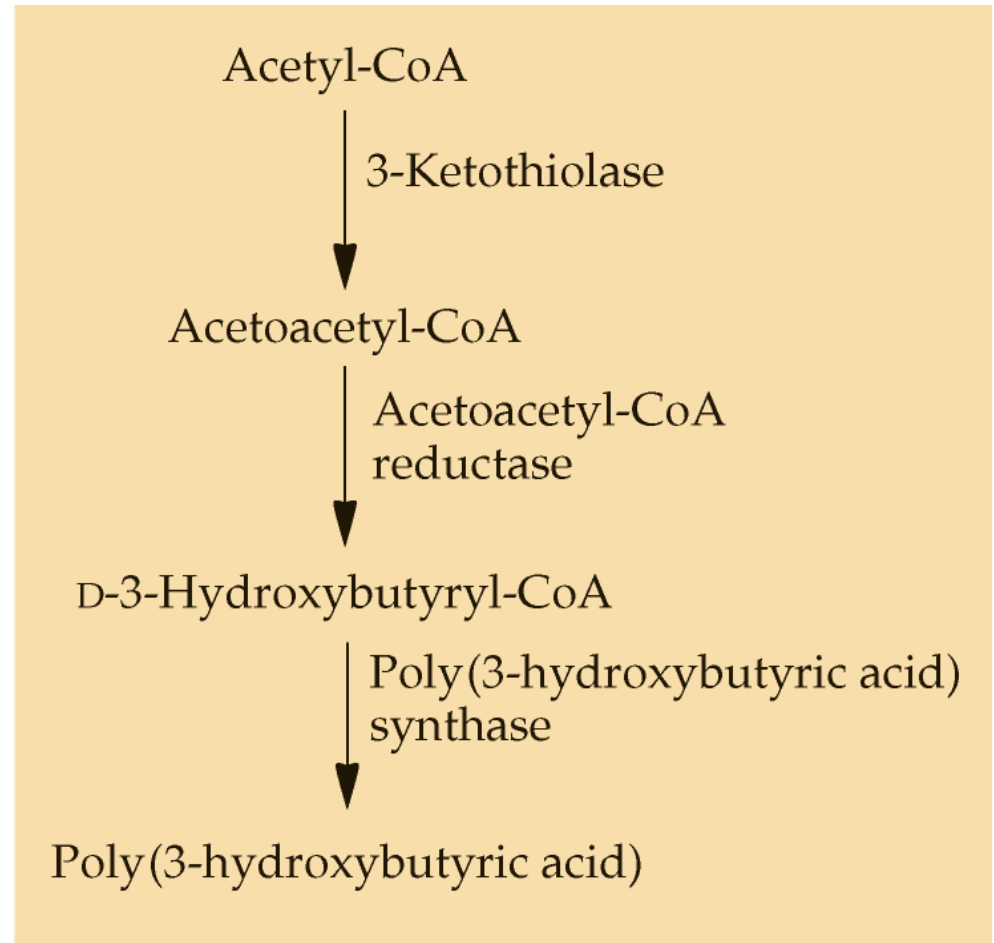
TABLE 13.5 Production of xanthan gum by wild-type and transformed *X. campestris*

<i>X. campestris</i>	Amount of xanthan gum produced ($\mu\text{g/mL}$) with:		
	0.4% Glucose	0.4% Lactose	10% Whey
Wild type	3,530	245	224
Transformant	3,711	3,608	4,241

Adapted from Fu and Tseng, *Appl. Environ. Microbiol.* **56**:919–923, 1990.

The amount of the product is expressed as micrograms per milliliter of culture grown on a minimal medium either 0.4% glucose or 0.4% lactose added or on diluted whey (10%), which contains approximately 0.44% lactose. The transformant carries the *E. coli lacZY* genes on a plasmid.

As enzimas responsáveis pela produção desse plástico biodegradável foram clonadas de *Alcaligenes eutrophus* e transferidas para *E. coli* para aumentar ainda mais o rendimento deste plástico biodegradável.



Outros Bioplásticos Duráveis Estão aparecendo

Polietileno da Cana-de-Açúcar

Nylon 6 de Lisina

PET de Açúcar

Poliuretano usando álcoois à base de soja

Aumento do sinergismo com as Iniciativas de
Biocombustíveis

Cana-de-açúcar para Polietileno

Benefícios Econômicos, Sociais, Ambientais

- **Projeto no Brasil**

- Menos recursos fósseis do que os processos tradicionais de hidrocarbonetos
- Biomassa (bagaço) produz calor, eletricidade e vapor para as usinas de etanol, etileno e polietileno

- **Perfil de Sustentabilidade**

- Produz 1/7º a quantidade de CO₂
- A maioria dos "resíduos" é usada no processo
- Colhendo água da chuva
- Árvores adjacentes a campos reduzem à erosão do solo
- Reciclável usando infraestrutura existente
- Desenvolvimento econômico



Tarefa 4

- Fazer uma pesquisa do processo completo de síntese do polietileno verde.
 - Descrever todo o processo para obtenção do etileno até a formação do polímero
- Analisar o processo e discutir o se de fato é um processo ecológico.
 - Procurar subsídio em artigos, notas técnicas, etc.