



20T2060

Tecnologia de Biopolímeros

Profa. Talita M. Lacerda
talitalacerda@usp.br

PROGRAMAÇÃO DA DISCIPLINA

| Data | Atividade | Data | Atividade |
|-------------|--|----------------|----------------------------|
| 09/Setembro | Contextualização | 04/Novembro | Apresentação dos problemas |
| 16/Setembro | Polímeros: conceitos básicos | 11/Novembro | Celulose |
| 23/Setembro | Polímeros: conceitos básicos | 18/Novembro | Amido |
| 30/Setembro | Rotas não-fósseis para etileno, propileno, glicerol, etilenoglicol e ác. tereftálico | 25/Novembro | Exopolissacarídeos |
| 07/Octubro | Óleos vegetais | 02/Dezembro | Quitina e quitosana |
| 14/Octubro | Terpenos e terpenóides | 09/Dezembro | Polihidroxicanoatos |
| 21/Octubro | Açúcares e Furanos | 16 de Dezembro | Apresentação das soluções |

monômeros

polímeros

MONÔMEROS EXCLUSIVAMENTE OBTIDOS DE FONTES RENOVÁVEIS

ESTRATÉGIAS

- 1- Monômeros e polímeros convencionalmente obtidos do petróleo
- 2- Monômeros e polímeros inéditos

A PARTIR DA BIOMASSA



VANTAGEM:

Possibilidade de preparar materiais originais, com novas propriedades e aplicações, que *não podem ser obtidos a partir de recursos fósseis.*



ÓLEOS NATURALMENTE DISPONÍVEIS

- Usados pela humanidade há milênios em **revestimentos, tintas, plastificantes, lubrificantes e agroquímicos**

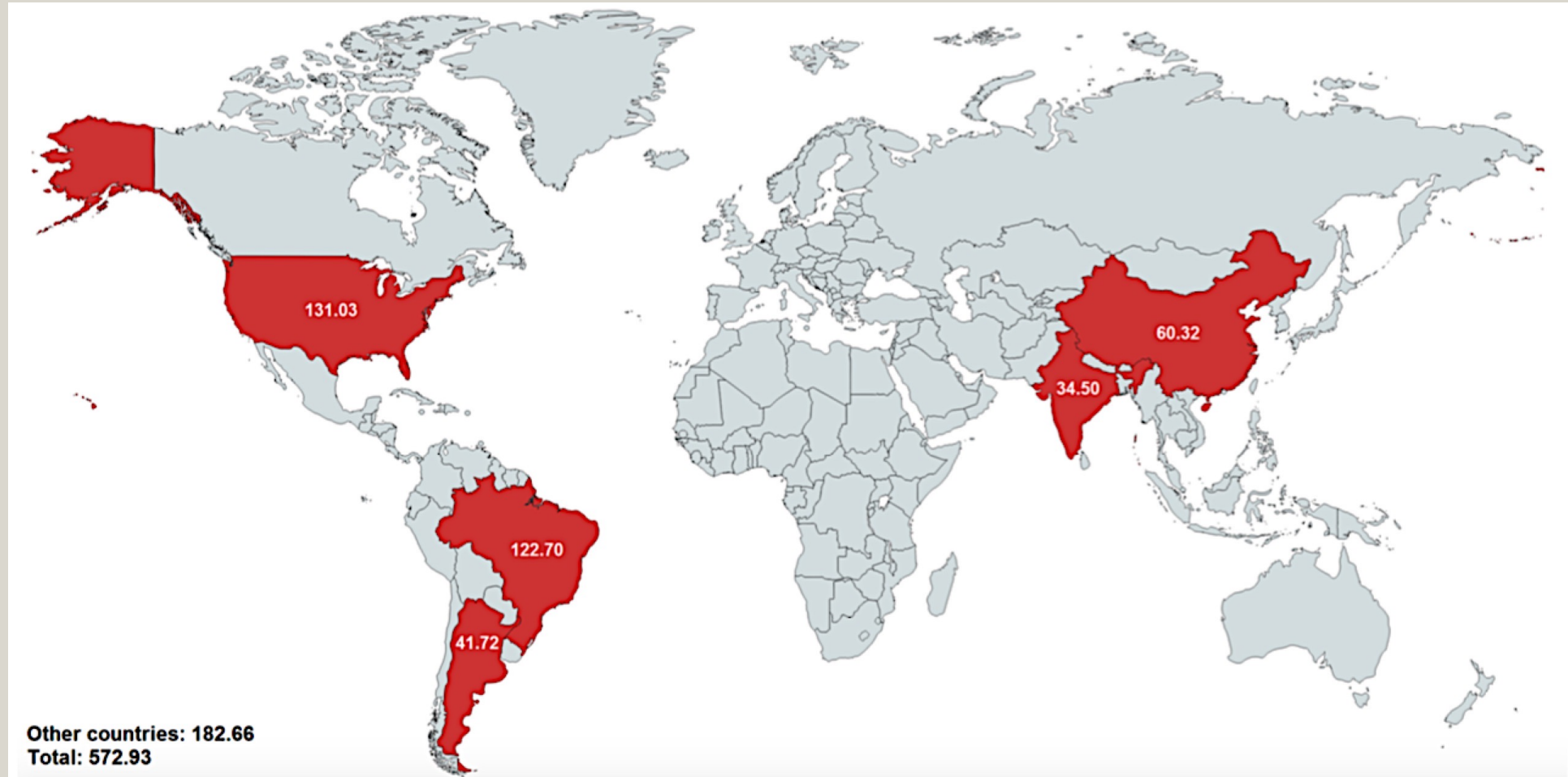
Produção anual: ~530 MT
80% óleos vegetais
20% gorduras animais

Crescimento de 3% ao ano

Apenas 15% dedicados à preparação de insumos químicos e materiais
(85% para fins alimentícios)



Produção em função da agricultura local

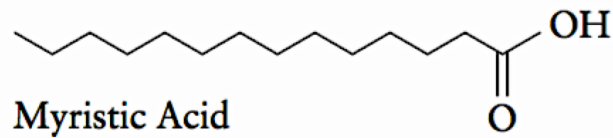
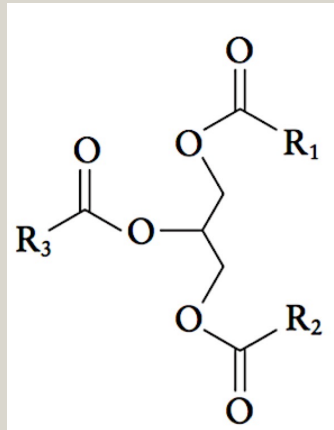
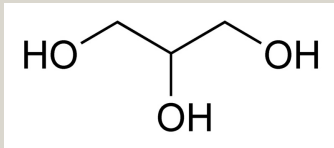


Produção global de óleos vegetais (2017/2018) (Mt)

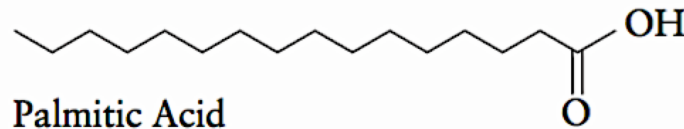
ÓLEOS VEGETAIS: COMPOSIÇÃO

- **Triglicerídeos (triacilglicerídeos)**

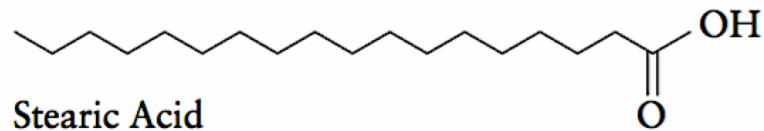
Ácidos graxos livres: raramente encontrados na natureza



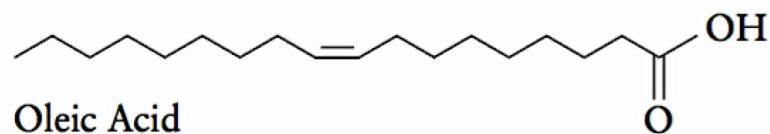
Myristic Acid



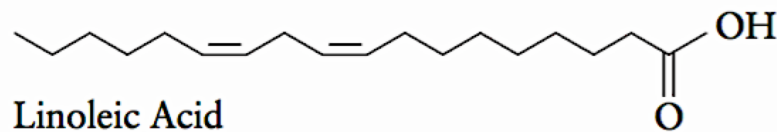
Palmitic Acid



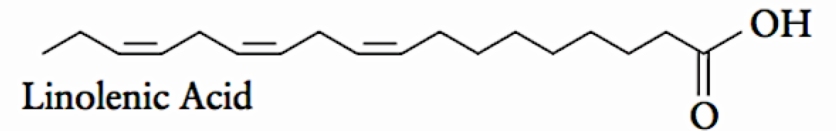
Stearic Acid



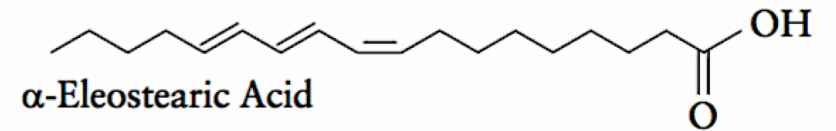
Oleic Acid



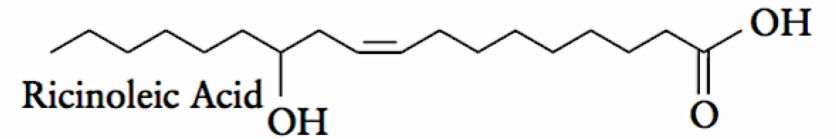
Linoleic Acid



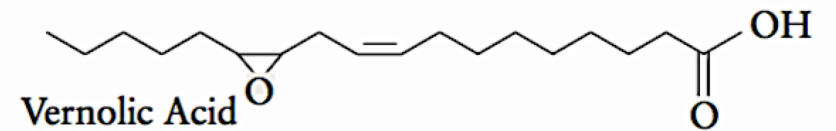
Linolenic Acid



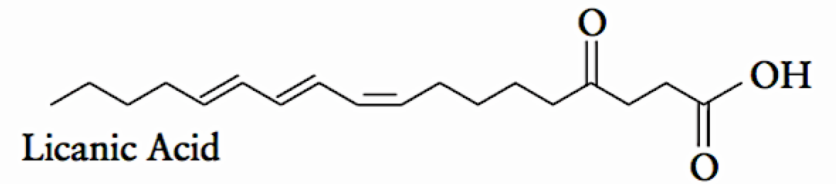
α -Eleostearic Acid



Ricinoleic Acid



Vernolic Acid

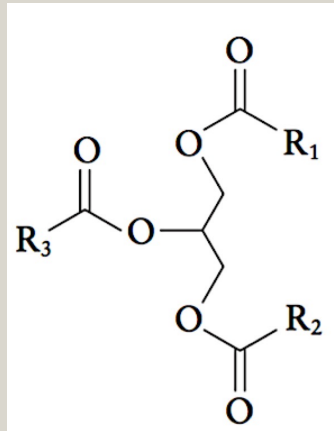
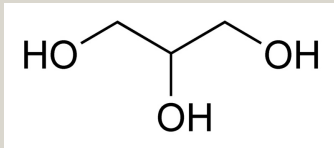


Licanic Acid

ÓLEOS VEGETAIS: COMPOSIÇÃO

- **Triglicerídeos (triacilglicerídeos)**

Ácidos graxos livres: raramente encontrados na natureza



| | | |
|-----------------------|-------|-------|
| <p>Myristic Acid</p> | | |
| <p>Palmitic Acid</p> | 11,4% | 14,2% |
| <p>Stearic Acid</p> | 4,2% | 3,4% |
| <p>Oleic Acid</p> | 25,3% | 71,1% |
| <p>Linoleic Acid</p> | 50,6% | 6,8% |
| <p>Linolenic Acid</p> | 8,2% | 1,4% |

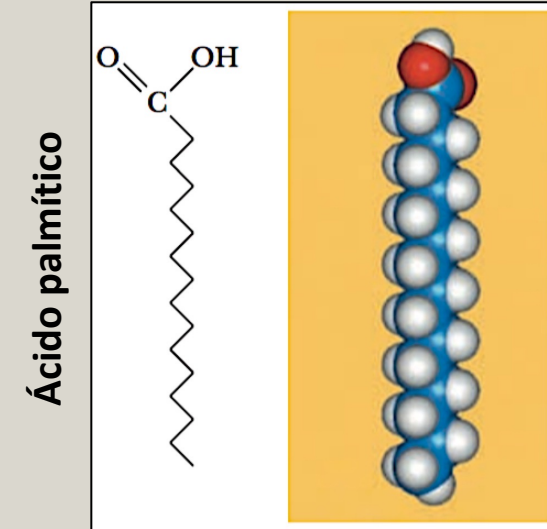
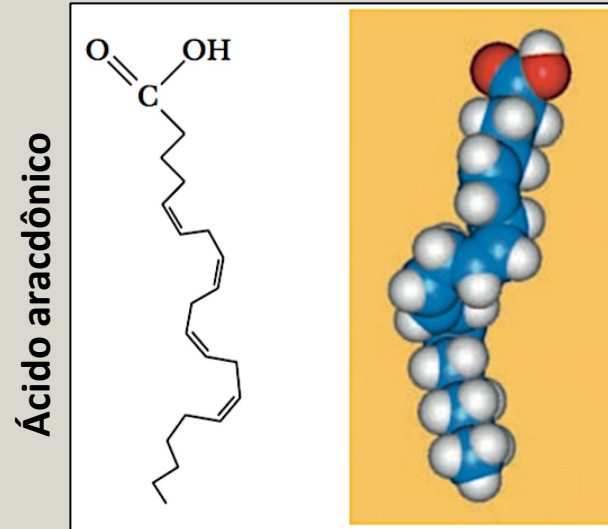
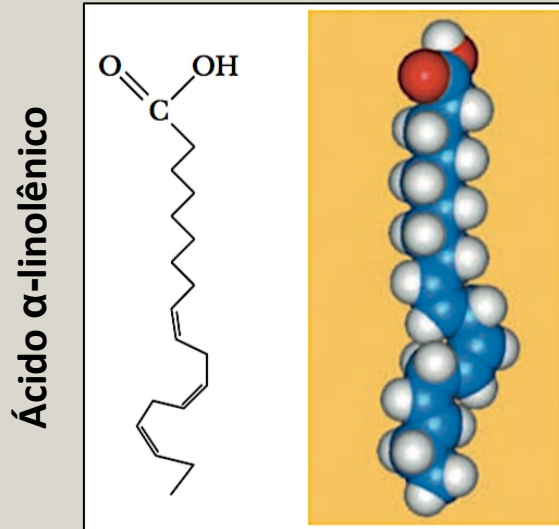
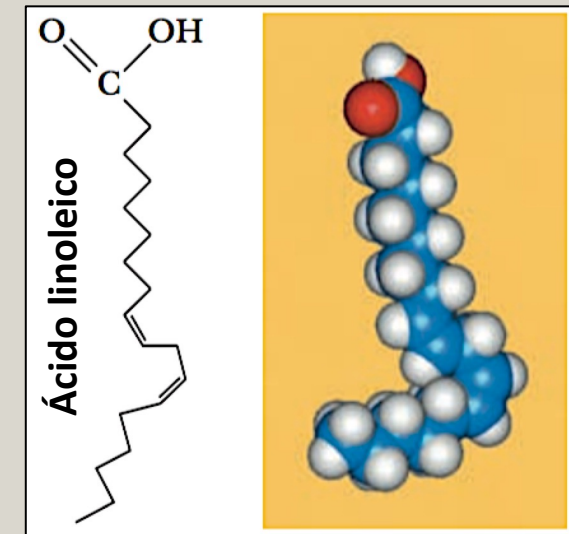
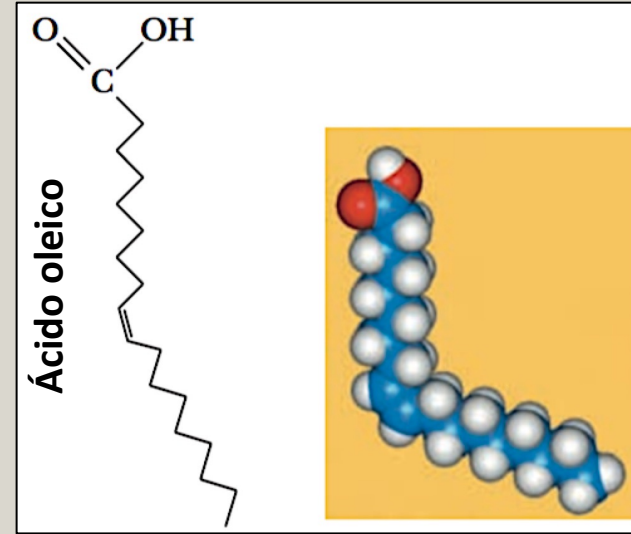
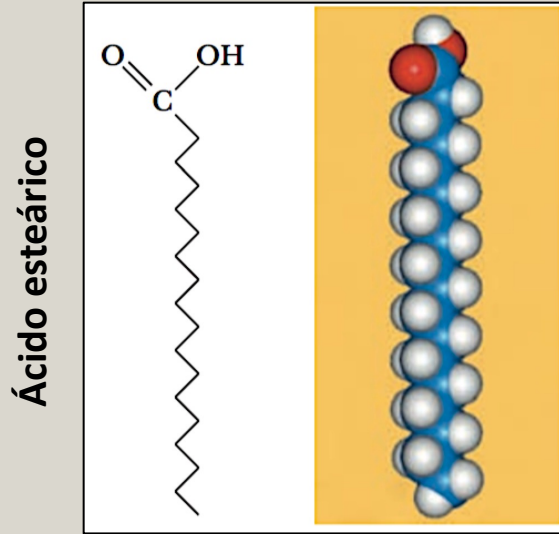
SOJA

OLIVA

ÓLEOS VEGETAIS: COMPOSIÇÃO

- **Ácidos graxos** em organismos vivos

Cadeias carbônicas lineares e número par de carbonos



ÓLEOS VEGETAIS: COMPOSIÇÃO

- **Duplas ligações**

*Podem ocorrer naturalmente nas conformações **cis** e **trans***
*Em geral: **ausência de conjugação***

- **Notação**

Número de carbonos e de insaturações

| Acid | Number of Carbon Atoms | Degree of Unsaturation* | Melting Point (°C) |
|-------------|------------------------|----------------------------|--------------------|
| Palmitoleic | 16 | 16:1— Δ^9 | -0.5 |
| Oleic | 18 | 18:1— Δ^9 | 16 |
| Linoleic | 18 | 18:2— $\Delta^{9,12}$ | -5 |
| Linolenic | 18 | 18:3— $\Delta^{9,12,15}$ | -11 |
| Arachidonic | 20 | 20:4— $\Delta^{5,8,11,14}$ | -50 |

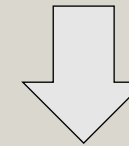
*Quanto maior o grau de insaturação, menor o ponto de fusão
(óleo → gordura: hidrogenação)*

- **Óleos vegetais comuns**

Teor variável de diferentes ácidos graxos

| Oil | Fatty-acid motif | | | | | Average number of double bonds per triglyceride |
|--------------|------------------|---------|-------|----------|-----------|---|
| | Palmitic | Stearic | Oleic | Linoleic | Linolenic | |
| Canola | 4.1 | 1.8 | 60.9 | 21 | 8.8 | 3.9 |
| Corn | 10.9 | 2 | 25.4 | 59.6 | 1.2 | 4.5 |
| Cottonseed | 21.6 | 2.6 | 18.6 | 54.4 | 0.7 | 3.9 |
| Linseed | 5.5 | 3.5 | 19.1 | 15.3 | 56.6 | 6.6 |
| Olive | 13.7 | 2.5 | 71.1 | 10 | 0.6 | 2.8 |
| Soybean | 11 | 4 | 23.4 | 53.3 | 7.8 | 4.6 |
| Tung | - | 4 | 8 | 4 | - | 7.5 |
| Castor | 1.5 | 0.5 | 5 | 4 | 0.5 | 3 |
| Palm | 39 | 5 | 45 | 9 | - | - |
| Oiticica | 6 | 4 | 8 | 8 | - | - |
| Rapeseed | 4 | 2 | 56 | 26 | 10 | - |
| Refined tall | 4 | 3 | 46 | 35 | 12 | - |
| Sunflower | 6 | 4 | 42 | 47 | 1 | - |

Propriedades
**físicas e
químicas**



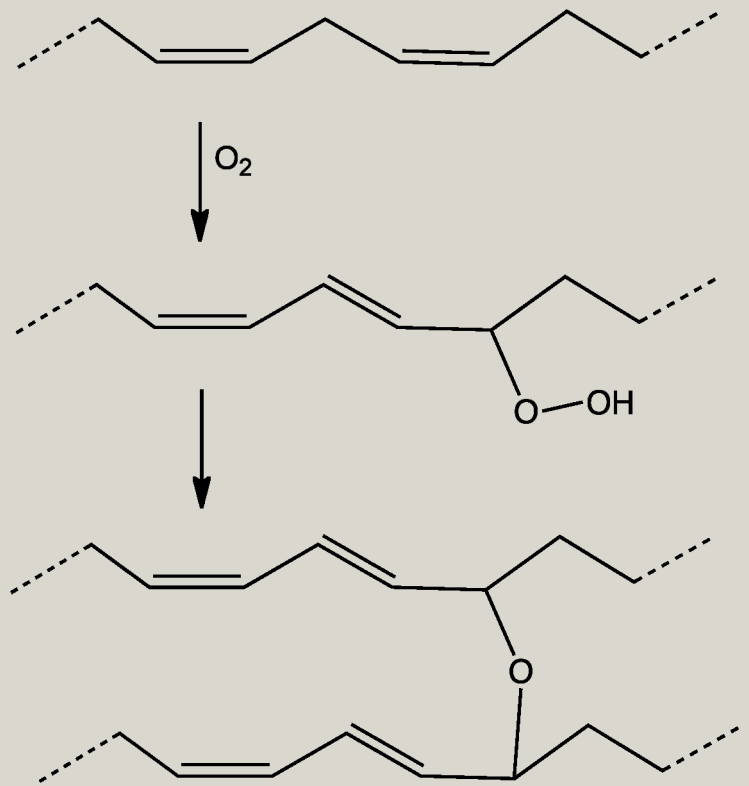
Diretamente
relacionadas à
composição em
ácidos graxos

ÓLEOS VEGETAIS:
COMPOSIÇÃO

ÓLEOS VEGETAIS: grau de insaturação

- **Grau de insaturação = siccatividade**

Óleos vegetais insaturados são suscetíveis a reações radiculares de óxido-polimerização



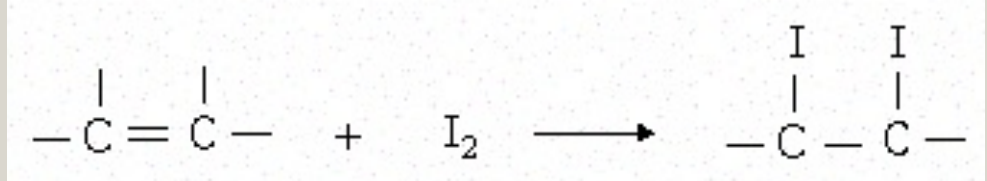
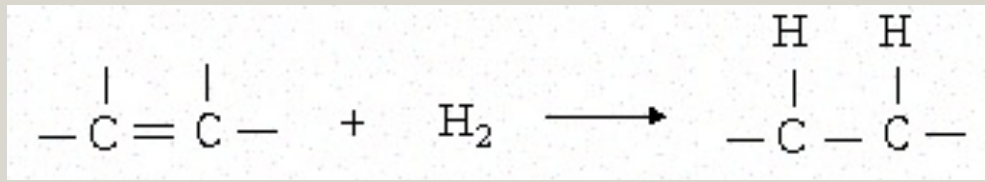
“Índice de iodo”

Classificação em relação ao índice de Iodo:

Óleo secante ($IV > 130$)

Óleo semi-secante ($130 > IV > 90$)

Óleo não-secante ($IV < 90$)



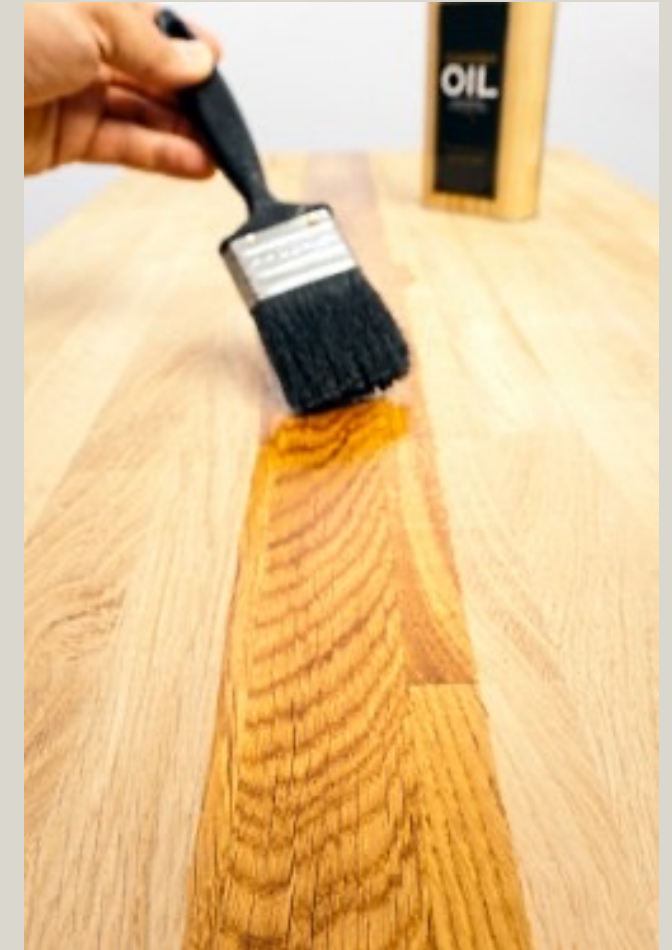
ÓLEOS VEGETAIS: grau de insaturação

- **Grau de insaturação: índice de iodo**

Informações sobre o **grau de insaturação** de óleos vegetais de diferentes origens

| Fatty acid (number of carbon atoms) | Iodine value | |
|---|--------------|--------------|
| | Acid | Triglyceride |
| Palmitoleic (C16) | 99.8 | 95 |
| Oleic (C18) | 89.9 | 86 |
| Linoleic (C18) | 181 | 173.2 |
| Linolenic (C18) and α -eleostearic | 273.5 | 261.6 |
| Ricinoleic (C18) | 85.1 | 81.6 |
| Licanic (C18) | 261 | 258.6 |

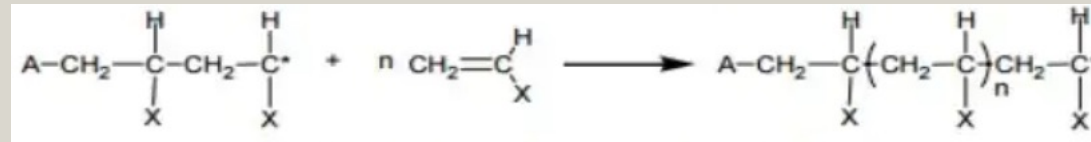
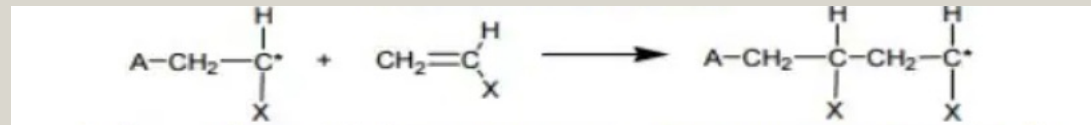
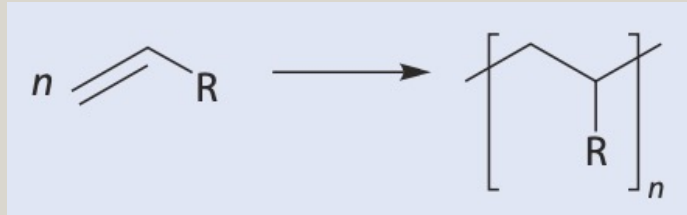
Suscetibilidade de diferentes óleos “secarem” quando expostos ao ar



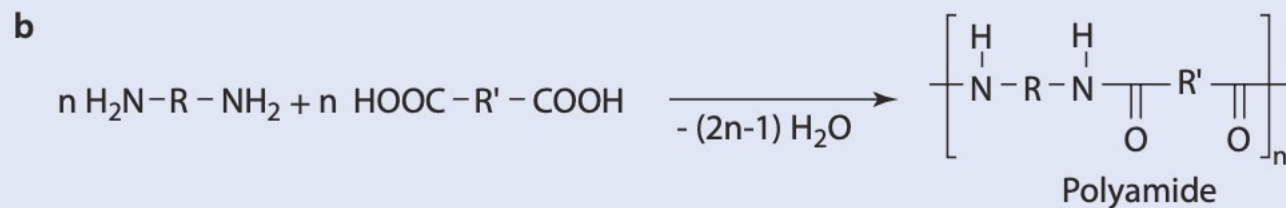
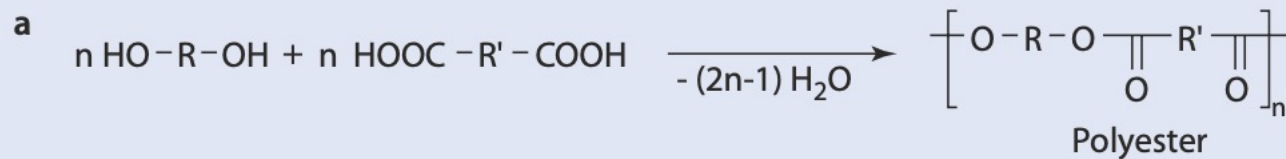
MONÔMEROS DERIVADOS DE ÓLEOS VEGETAIS

- **Mecanismos de polimerização**

Polimerização em cadeia

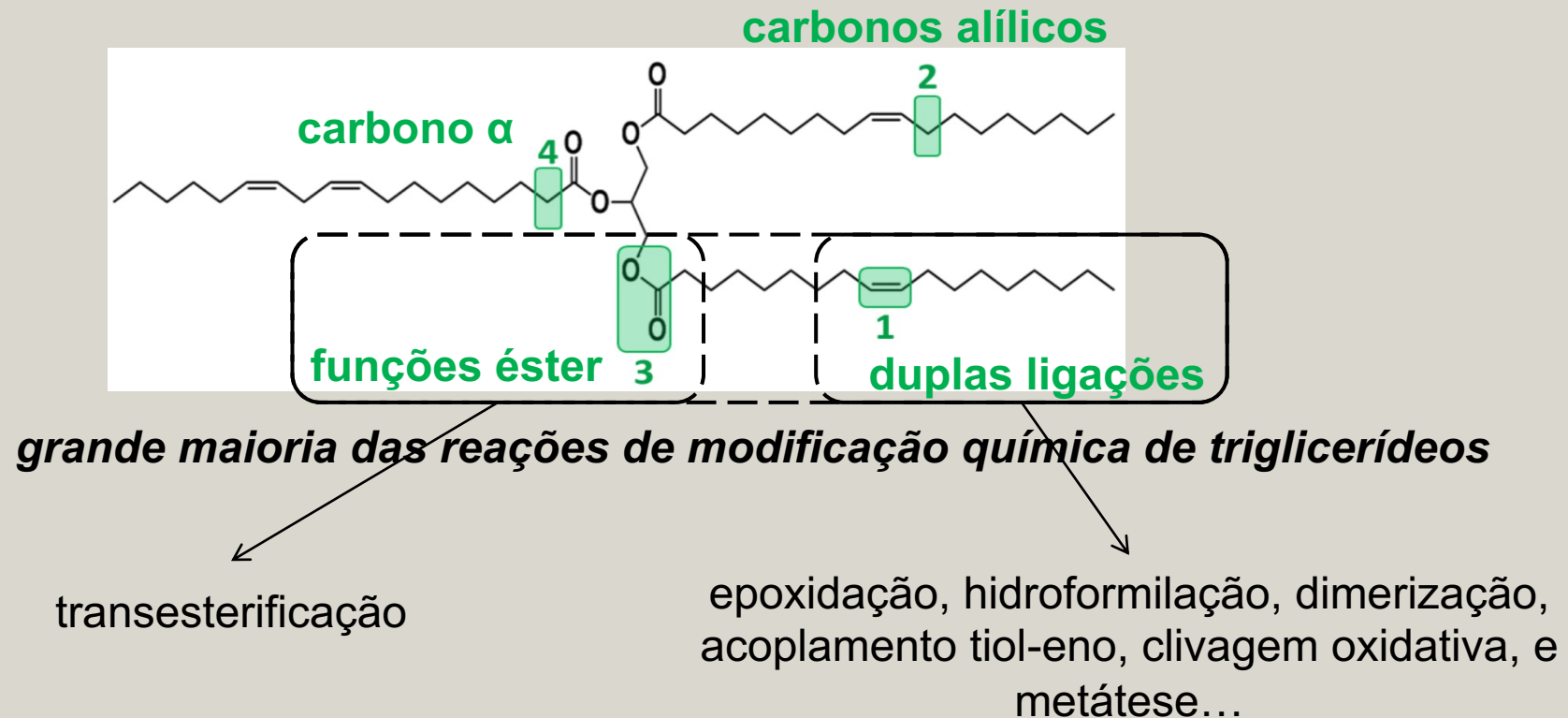


Polimerização em etapas



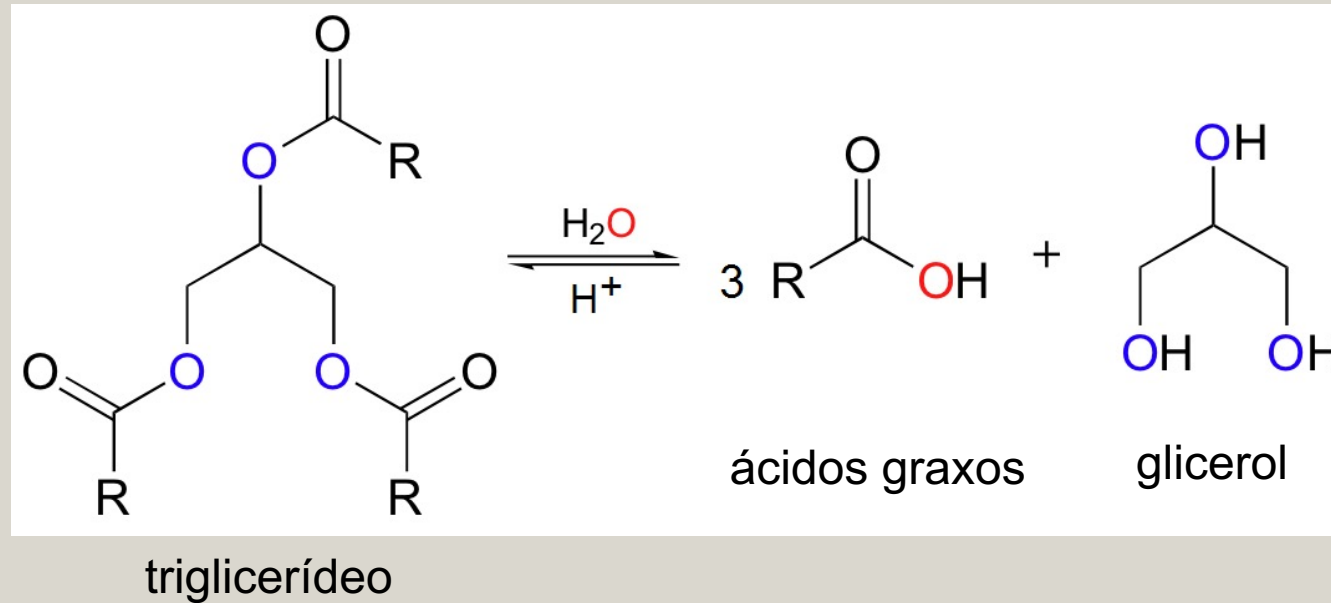
- **Múltiplos sítios para funcionalização**

Modificações químicas: ampliam possibilidades de aplicação na preparação de novos materiais poliméricos



- **Reação de hidrólise em meio ácido**

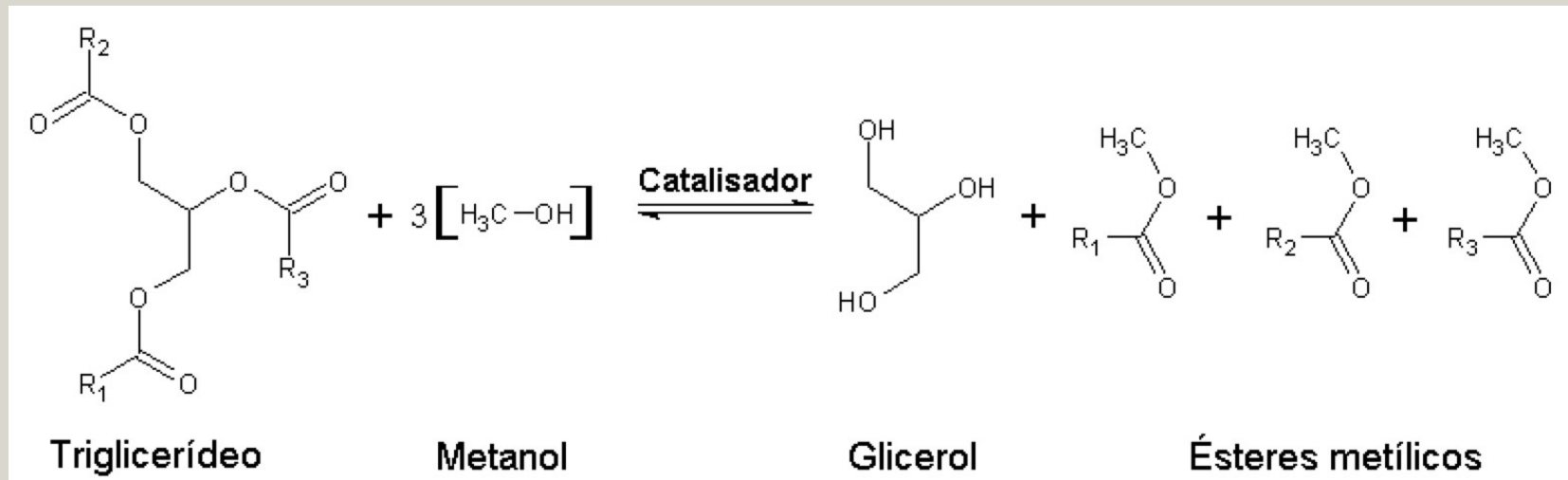
Triglicerídeos são convertidos a ácidos graxos mais glicerol



Ácidos graxos são amplamente utilizados como monômeros em reações de polimerização

- **Reação de transesterificação**

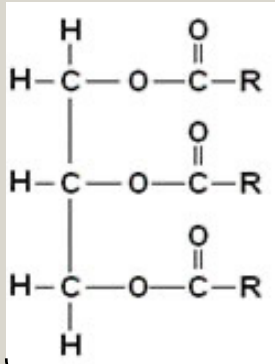
Triglicerídeos são convertidos a ésteres metílicos mais glicerol



Ésteres metílicos de ácidos graxos são amplamente utilizados como monômeros em reações de polimerização

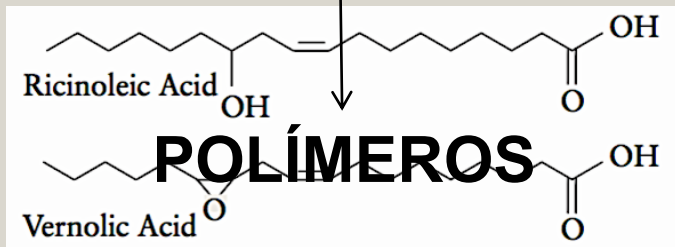
POLÍMEROS DERIVADOS DE ÓLEOS VEGETAIS

Duas estratégias



POLIMERIZAÇÃO DIRETA DE TRIGLICERÍDEOS

exploração das **duplas ligações** ou de **outros grupos funcionais** naturalmente presentes

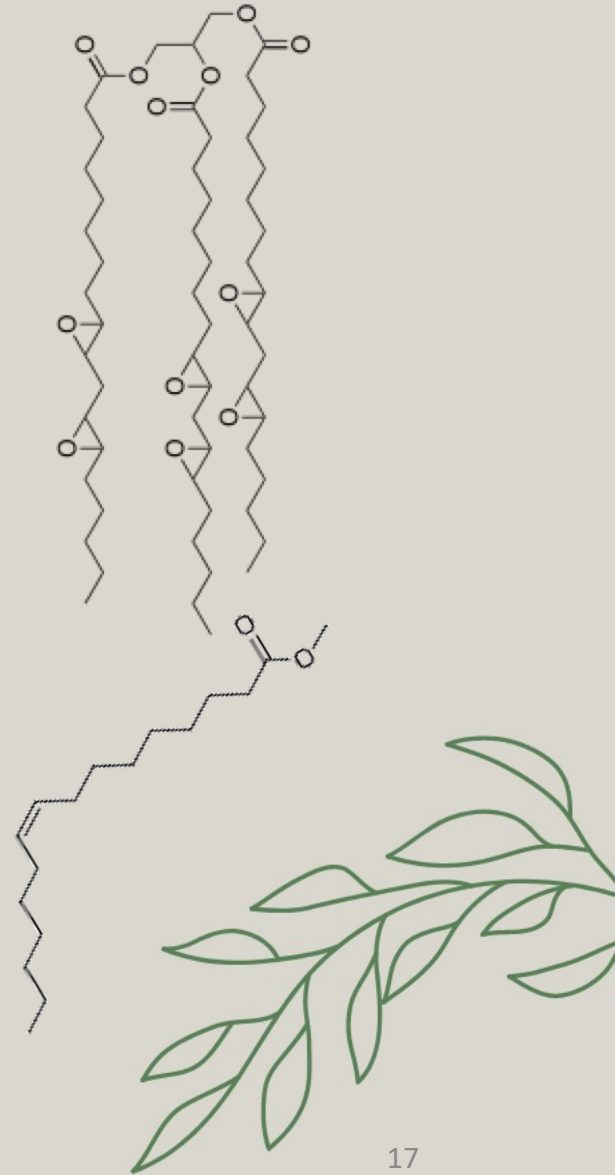


MODIFICAÇÃO QUÍMICA E POLIMERIZAÇÃO POSTERIOR

exploração das **duplas ligações** ou de **outros grupos funcionais** naturalmente presentes

MONÔMEROS

POLÍMEROS

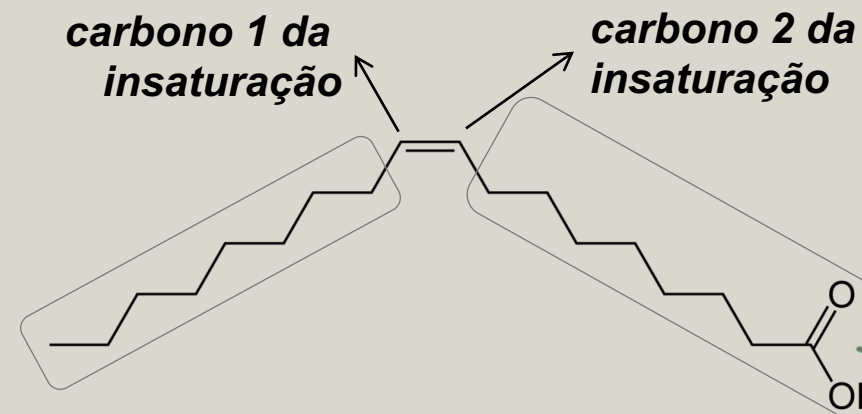
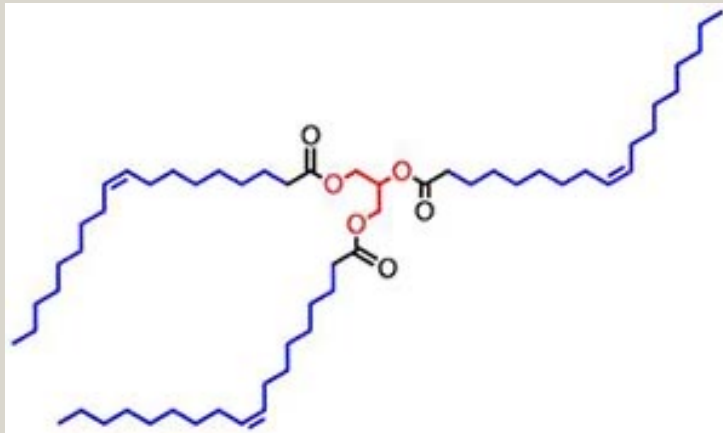


- **Óleos vegetais não-modificados**

Monômeros polifuncionais: polímeros são ramificados ou entrecruzados

Mas...

Duplas ligações são do tipo **1,2-disubstituídas**: mecanismos clássicos de homopolimerização de adição não levam a altos valores de conversão e massa molecular média



- **A partir de óleos vegetais não-modificados**

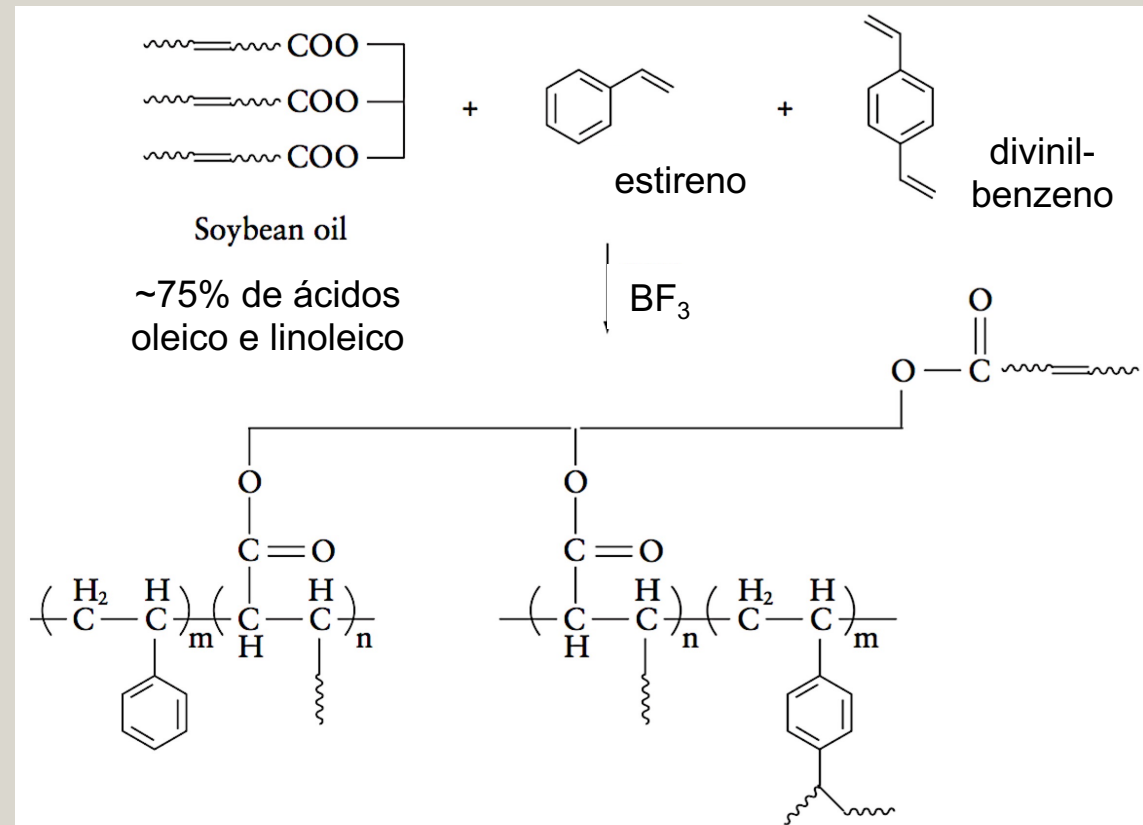
Mecanismos clássicos de homopolimerização de adição não levam a altos valores de conversão e massa molecular média

ALTERNATIVA



copolimerização com monômeros mais reativos

COPOLÍMEROS
ENTRECRUZADOS
RÍGIDOS COM **ALTA T_g**
(contribuição do estireno)



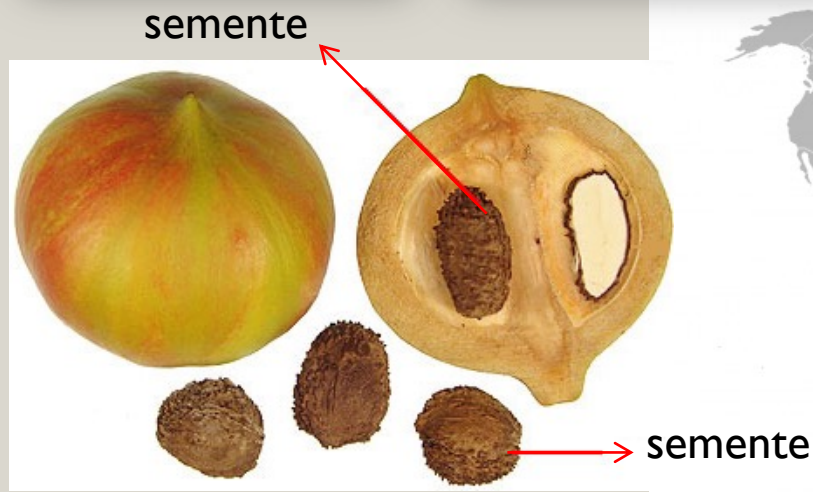
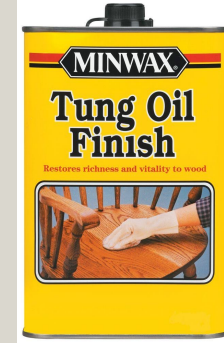
*Exceção: óleos com **duplas ligações conjugadas; estabilização do C****

POLÍMEROS DERIVADOS DE ÓLEOS VEGETAIS



Angiosperma do gênero *Vernicia*
(*V. fordii*)

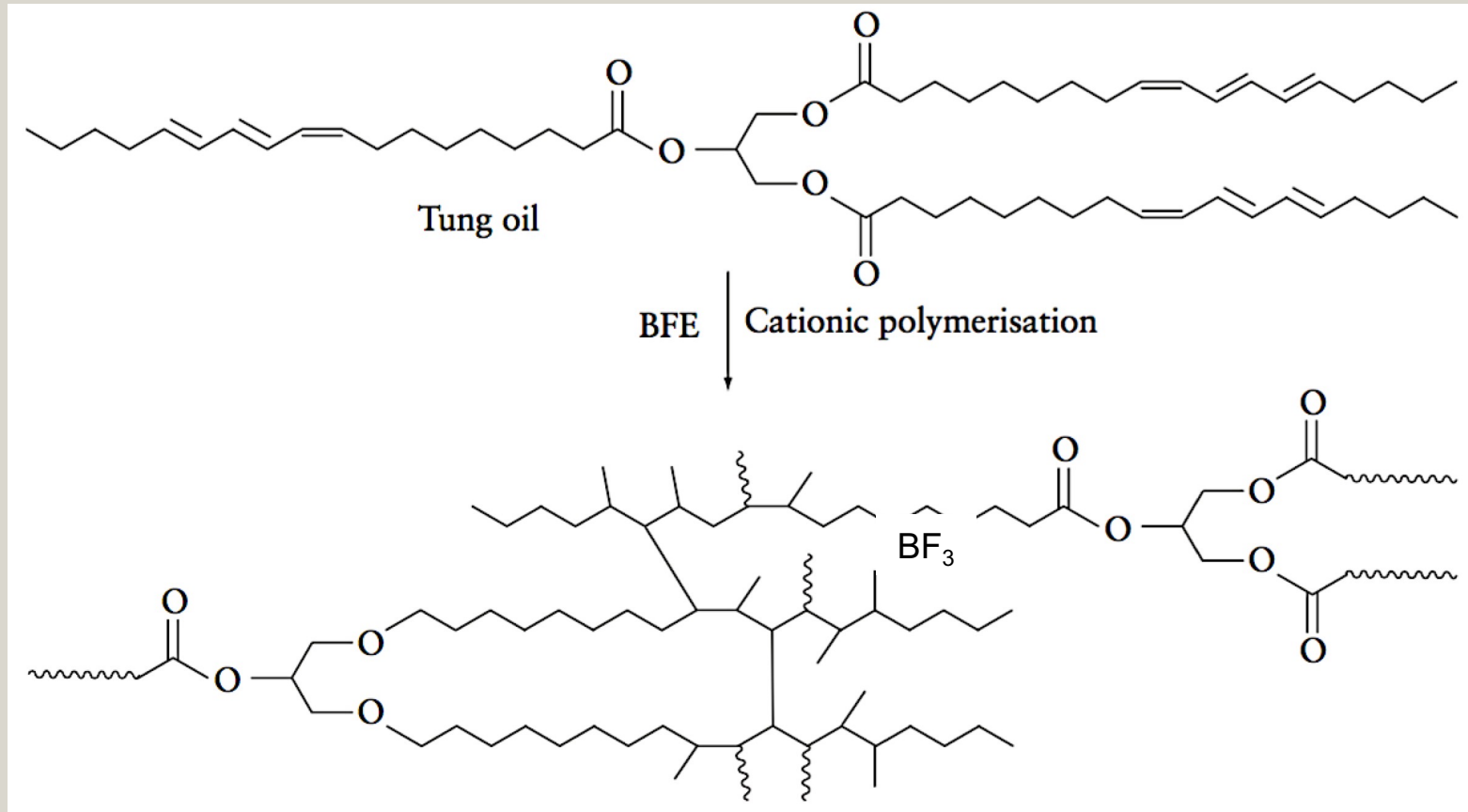
Semente: **óleo sicativo** é
extraído e usado há
milênios para
recobrimento de
superfícies



POLÍMEROS DERIVADOS DE ÓLEOS VEGETAIS

- **Óleos vegetais não-modificados**

Ex. óleo de tungue (~85% ácido α -eleosteárico)





- **Caso especial do óleo de mamona**

~85% de ácido ricinoleico (contém hidroxila que permite que o óleo de mamona seja usado para a síntese de poliésteres e poliuretanas)



Produção mundial (2013)^a: 1800 Mt

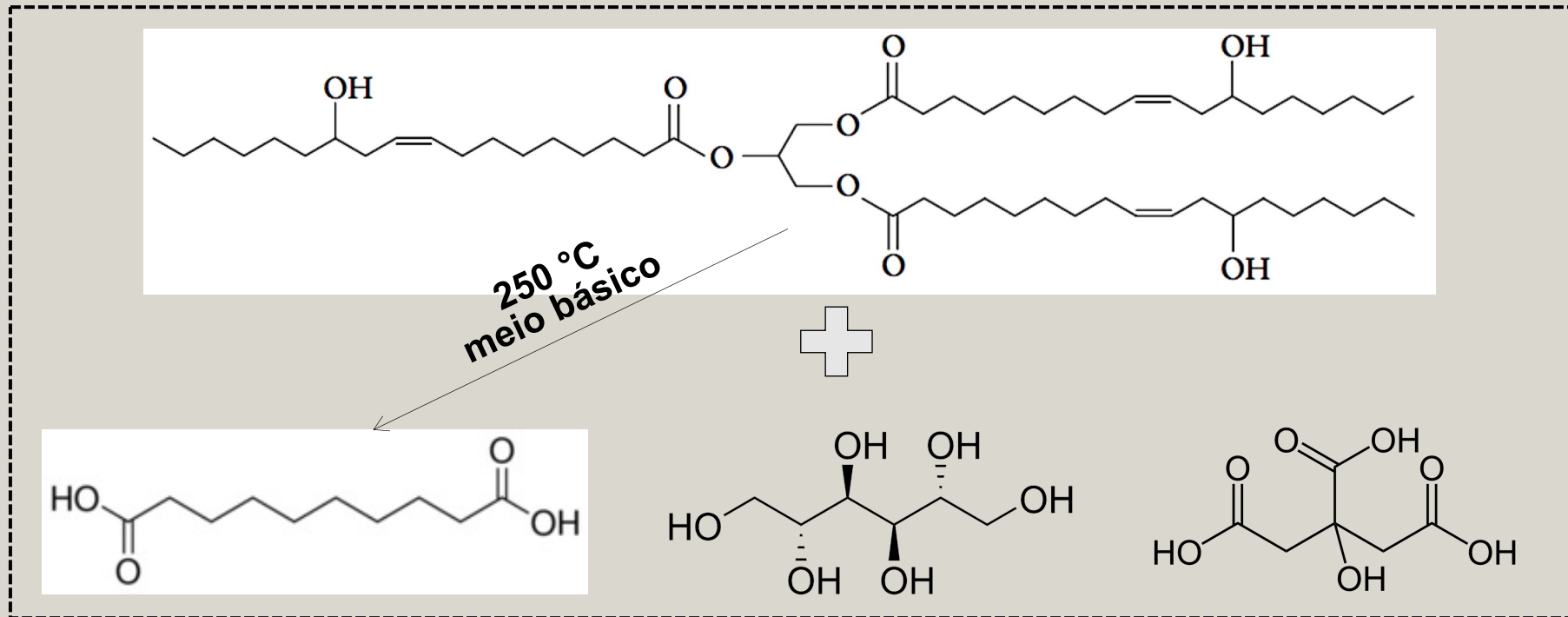


Ricinus communis

^aFood and Agricultural Organization of United Nations: Economic and Social Department: the Statistical Division

POLÍMEROS DERIVADOS DE
ÓLEOS VEGETAIS

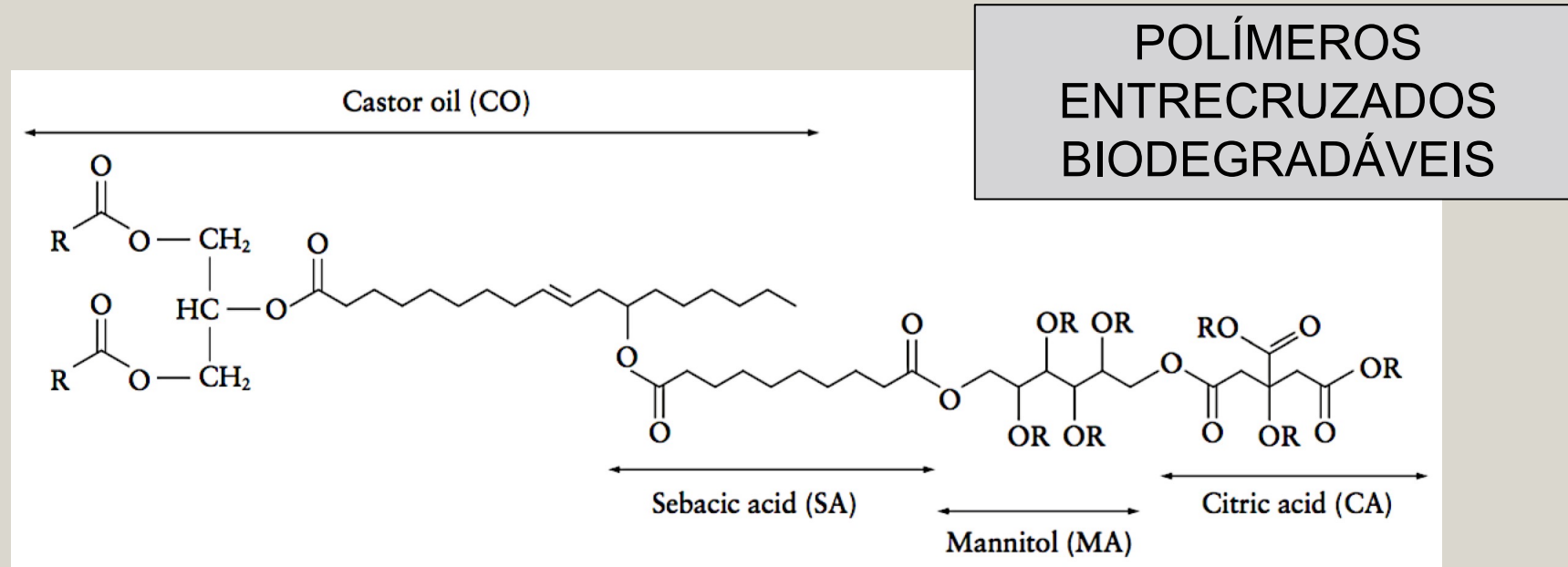
- **Óleo de mamona**
~85% de ácido ricinoleico



COPOLIMERIZAÇÃO (via mecanismo de policondensação)

- **Óleo de mamona**

~85% de ácido ricinoleico

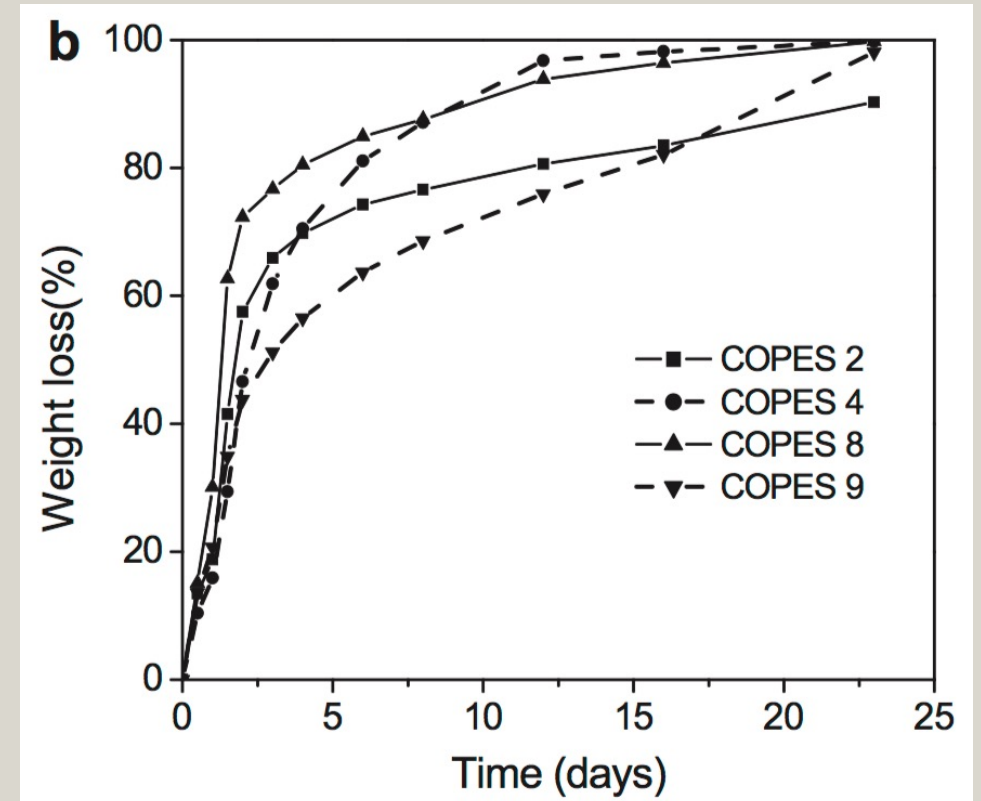
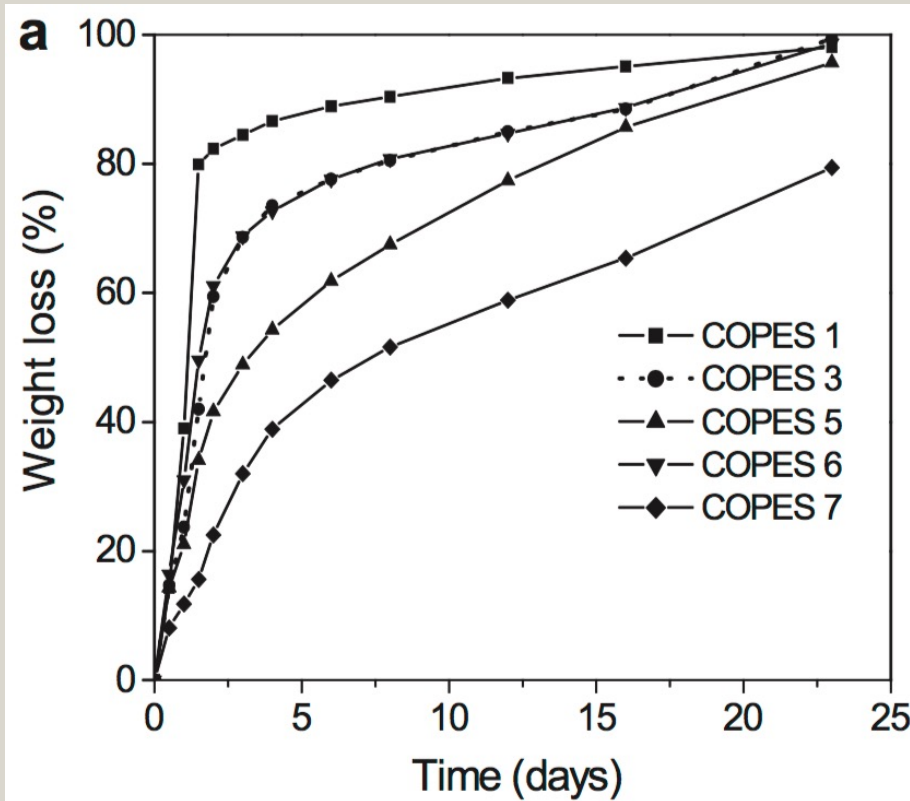


- ✓ Quantidades variáveis de cada monômero
- ✓ Propriedades mecânicas e térmicas
- ✓ Potencial de aplicação em dispositivos biomédicos

- **Óleo de mamona**

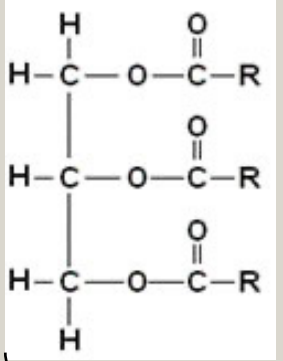
Copolímeros *biodegradáveis* com ácido sebácico, ácido cítrico e manitol

Ensaio em tampão fosfato (pH = 7,4)



POLÍMEROS DERIVADOS DE ÓLEOS VEGETAIS

Duas estratégias



POLIMERIZAÇÃO DIRETA DE TRIGLICERÍDEOS

exploração das **duplas ligações** ou de **outros grupos funcionais** naturalmente presentes

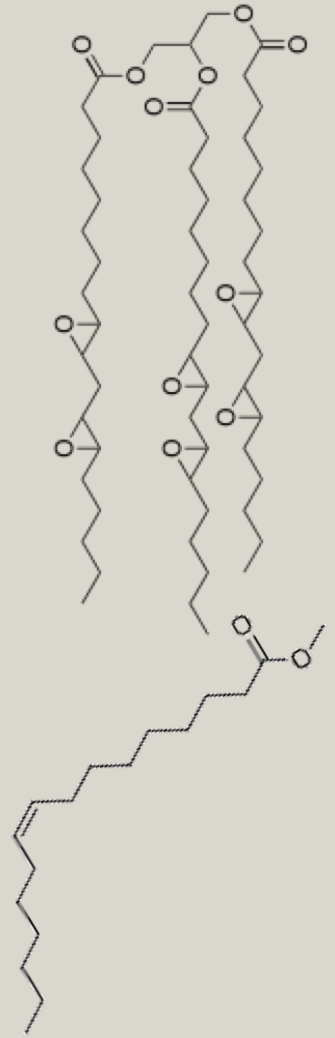
POLÍMEROS

MODIFICAÇÃO QUÍMICA E POLIMERIZAÇÃO POSTERIOR


exploração das **duplas ligações** ou de **outros grupos funcionais** naturalmente presentes

MONÔMEROS

POLÍMEROS



- **1950 (Arkema, França): Poliamida 11**
- **Ácidos graxos insaturados usados como aditivos e componentes na formulação de poliamidas, poliuretanas e compósitos**



PA11 RILSAN® – Poderoso Por Natureza

Uma poliamida de alto desempenho com base biológica, feita a partir de sementes de rícino, a PA11 Rilsan® oferece um grau de versatilidade, segurança e duração extraordinários para aplicações altamente técnicas.


Utilizada amplamente nos mercados mais exigentes, a PA11 Rilsan® combina de forma única propriedades como resistência química, térmica e mecânica e permite um design único e versatilidade de processamento.

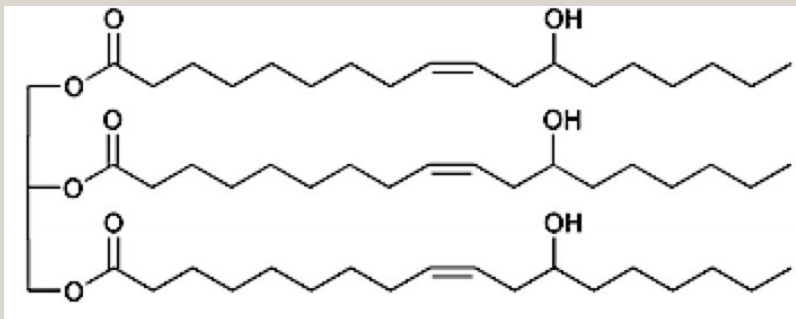
Informações gerais | **Aplicações** | **Portfolio** | **Folhetos de especificações**

Desenvolvido de forma contínua pela Arkema há mais de 50 anos, a PA11 Rilsan® é uma referência no universo de poliamidas de desempenho.

Informação sobre o produção

Marca:
Rilsan

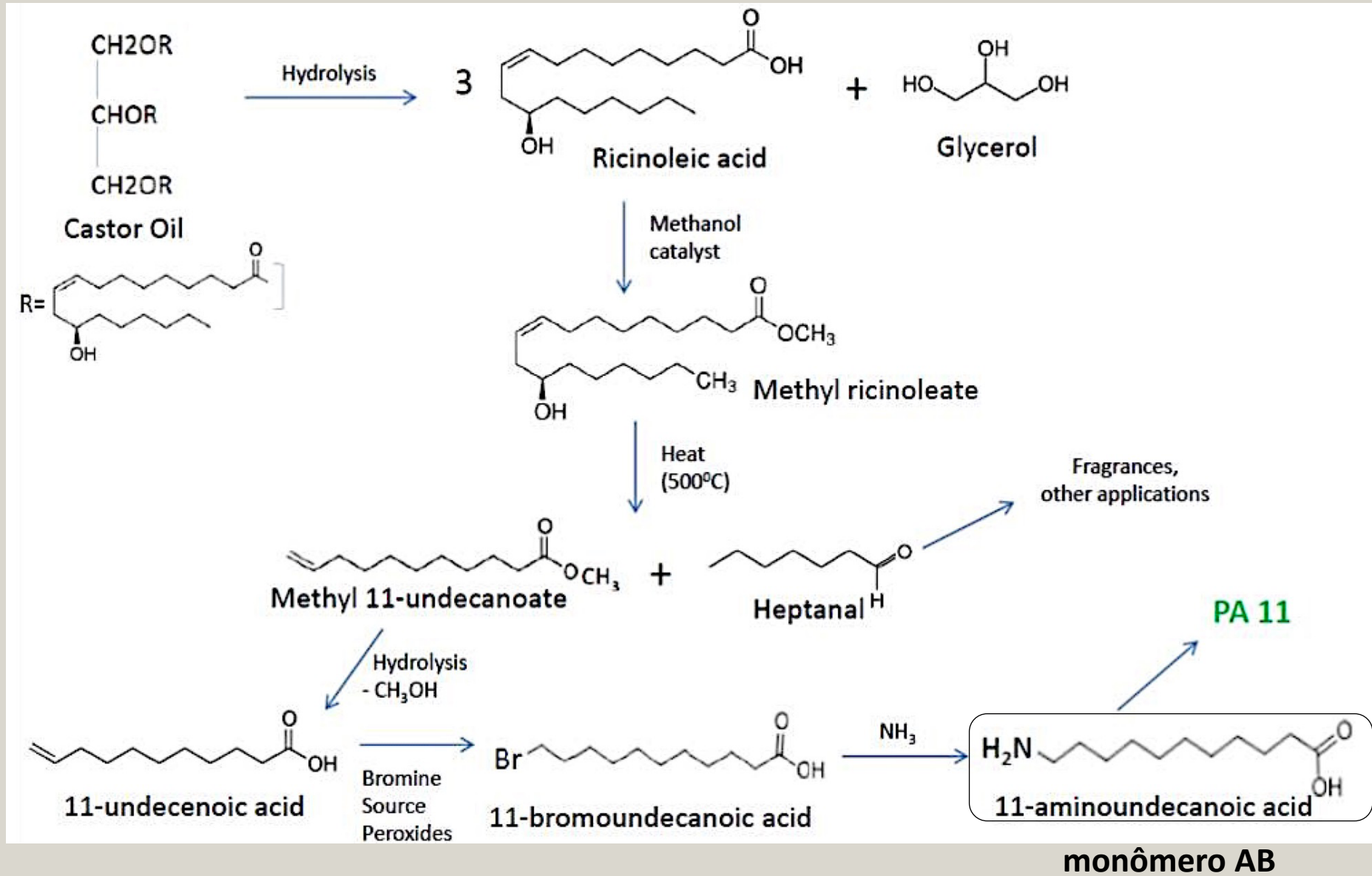




~85% de
ácido
ricinoleico



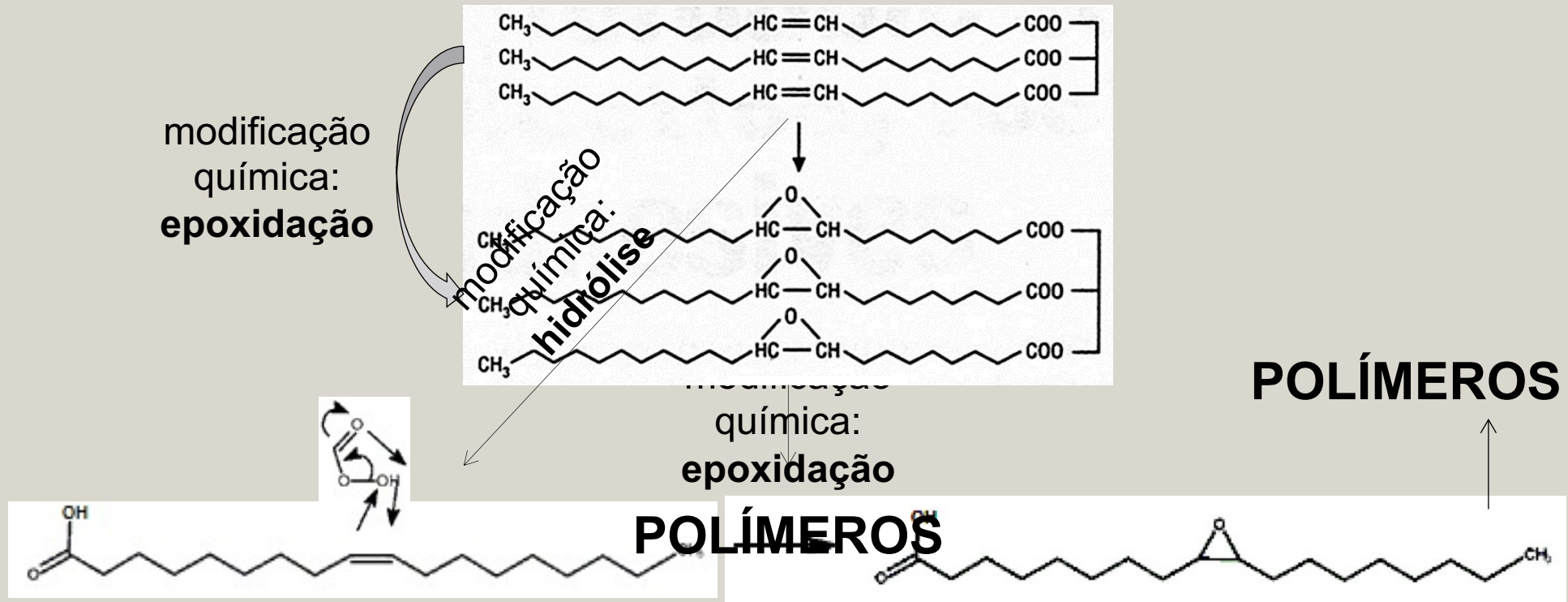
POLÍMEROS DERIVADOS DE ÓLEOS VEGETAIS



POLÍMEROS DERIVADOS DE ÓLEOS VEGETAIS

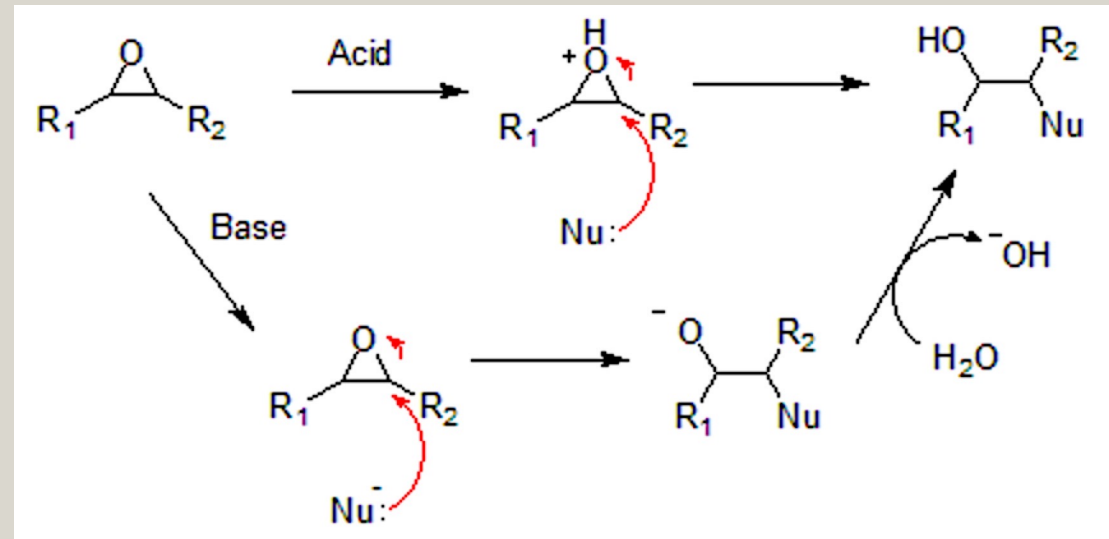
- **Reação de epoxidação**

Insaturações são convertidas a anéis epóxido pela ação de perácidos

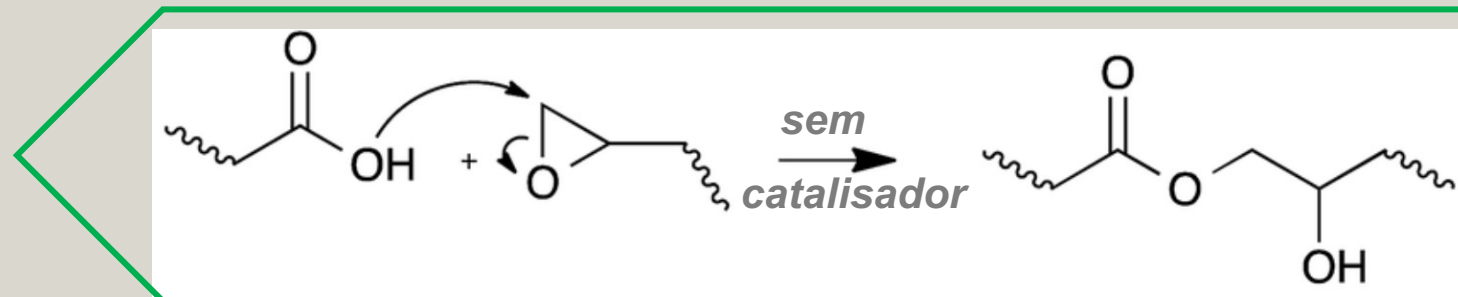


- **Anéis epóxido**

Funcionalizados via **reação de abertura de anel** (meio ácido ou básico)



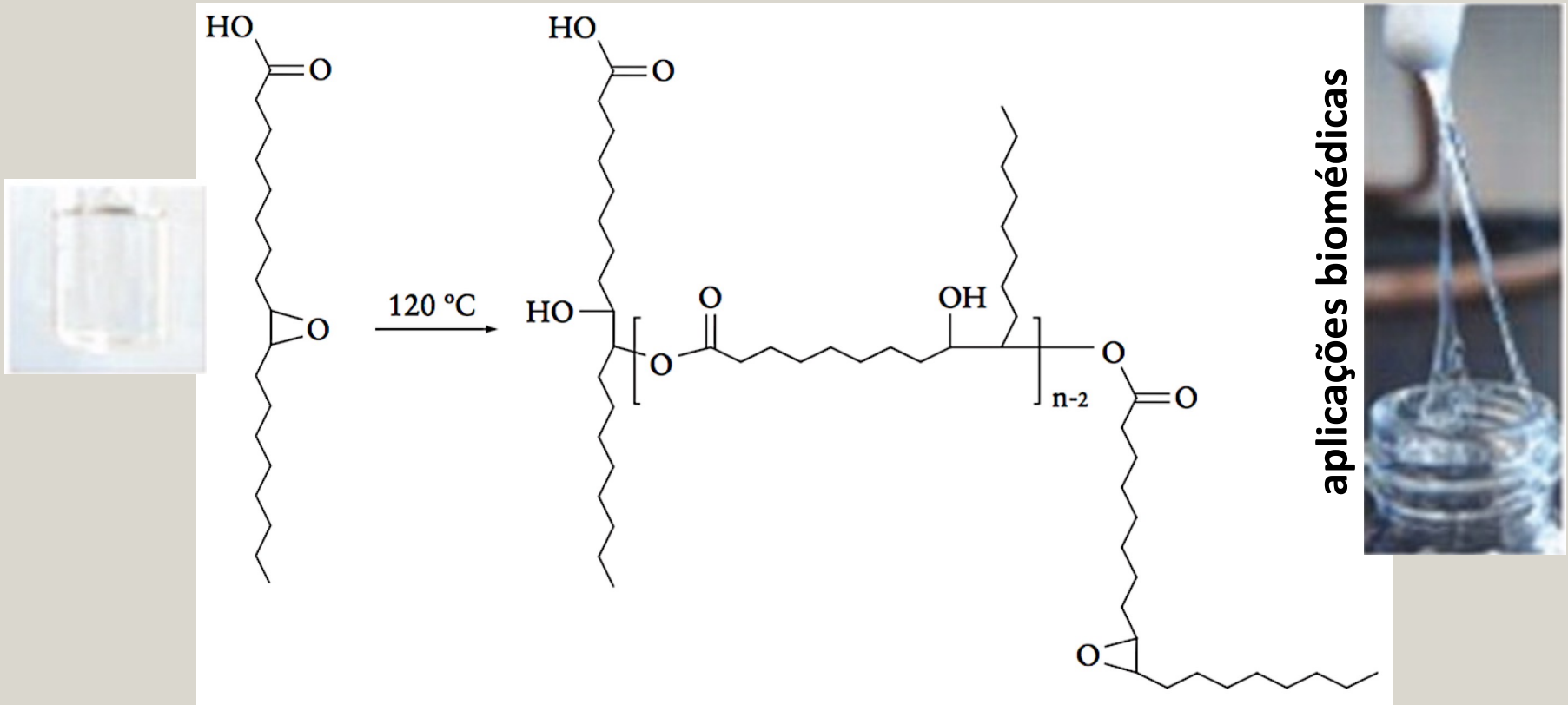
Reação
com ácidos
carboxílicos



POLÍMEROS DERIVADOS DE ÓLEOS VEGETAIS

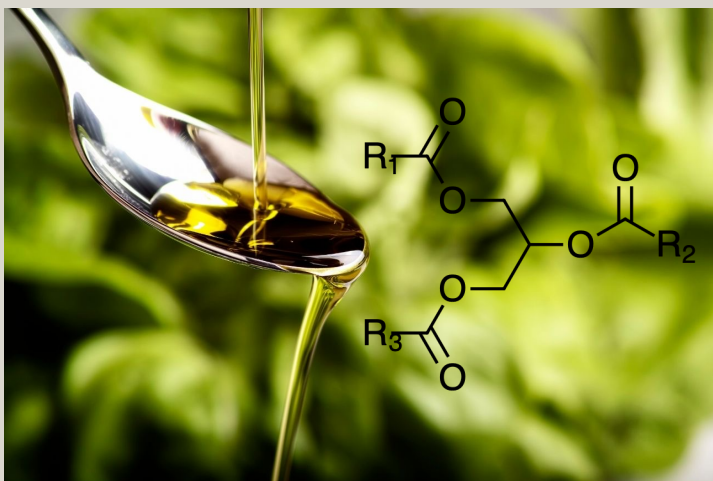
- **Ácido graxo epoxidado**

Preparação de poliéster-poliol (ausência de solvente)



Polímeros lineares com –OH pendentos (sítios de entrecruzamento)

POLÍMEROS DERIVADOS DE ÓLEOS VEGETAIS



vários
mecanismos →

