



20T2060

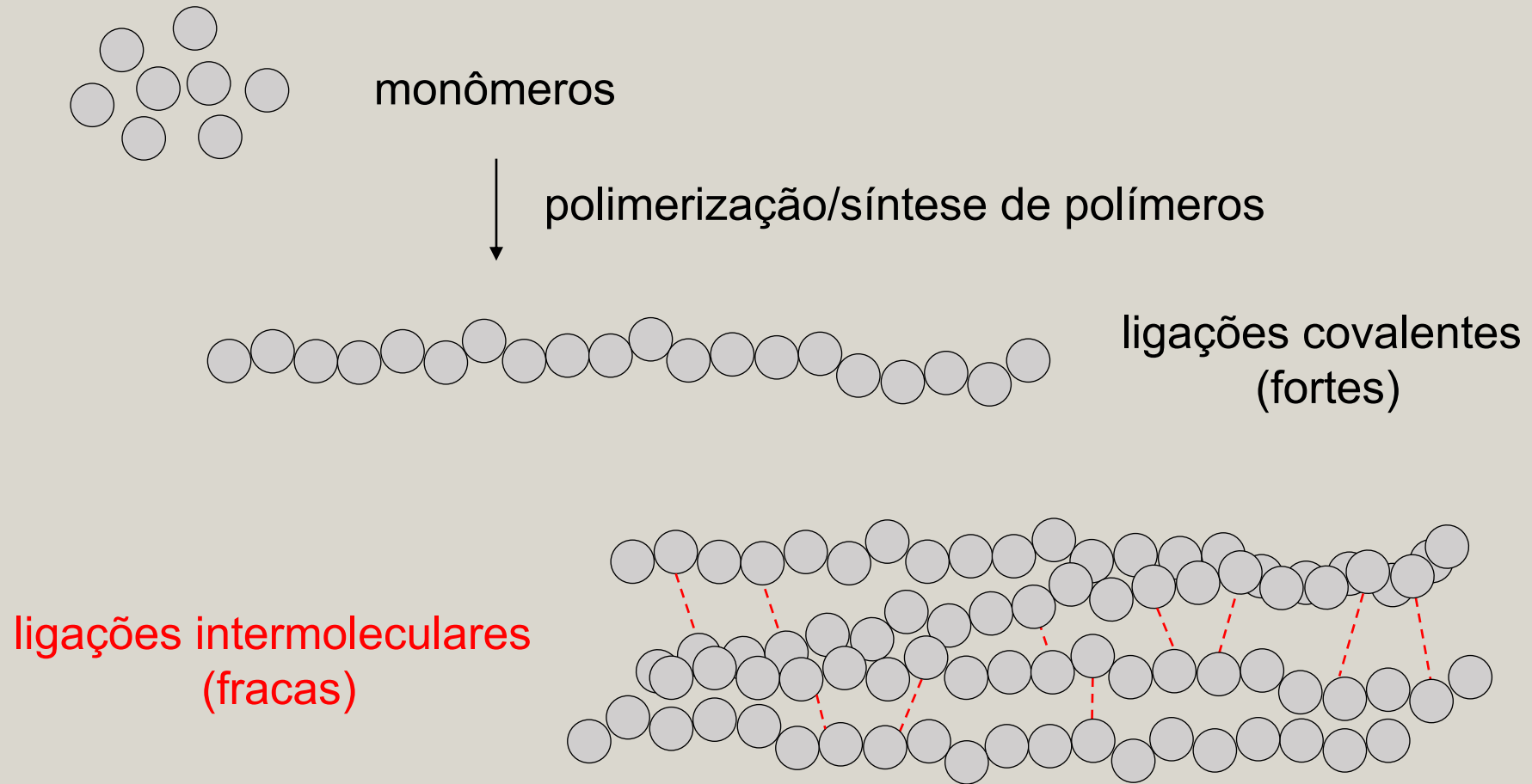
Tecnologia de Biopolímeros

Profa. Talita M. Lacerda
talitalacerda@usp.br

Programação da disciplina

Data	Atividade	Data	Atividade
09/Setembro	Contextualização	28/Outubro	Açúcares e Furanos
16/Setembro	Polímeros: conceitos básicos	04/Novembro	Celulose
23/Setembro	Polímeros: conceitos básicos	11/Novembro	Amido
30/Setembro	Rotas não-fósseis para etileno, propileno, glicerol, etilenoglicol e ác. tereftálico	18/Novembro	Exopolissacarídeos
07/Outubro	Óleos vegetais	25/Novembro	Quitina e quitosana
14/Outubro	CASOS – Parte 1	02/Dezembro	Polihidroxialcanoatos
21/Outubro	Terpenos e terpenóides	09/Dezembro	CASOS – Parte 2

Polímeros



Monômeros *exclusivamente* obtidos de fontes renováveis

ESTRATÉGIAS

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

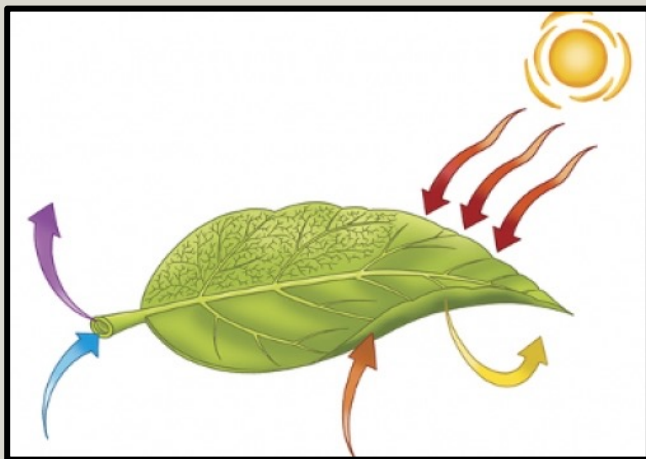
A PARTIR DA BIOMASSA

VANTAGEM:

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

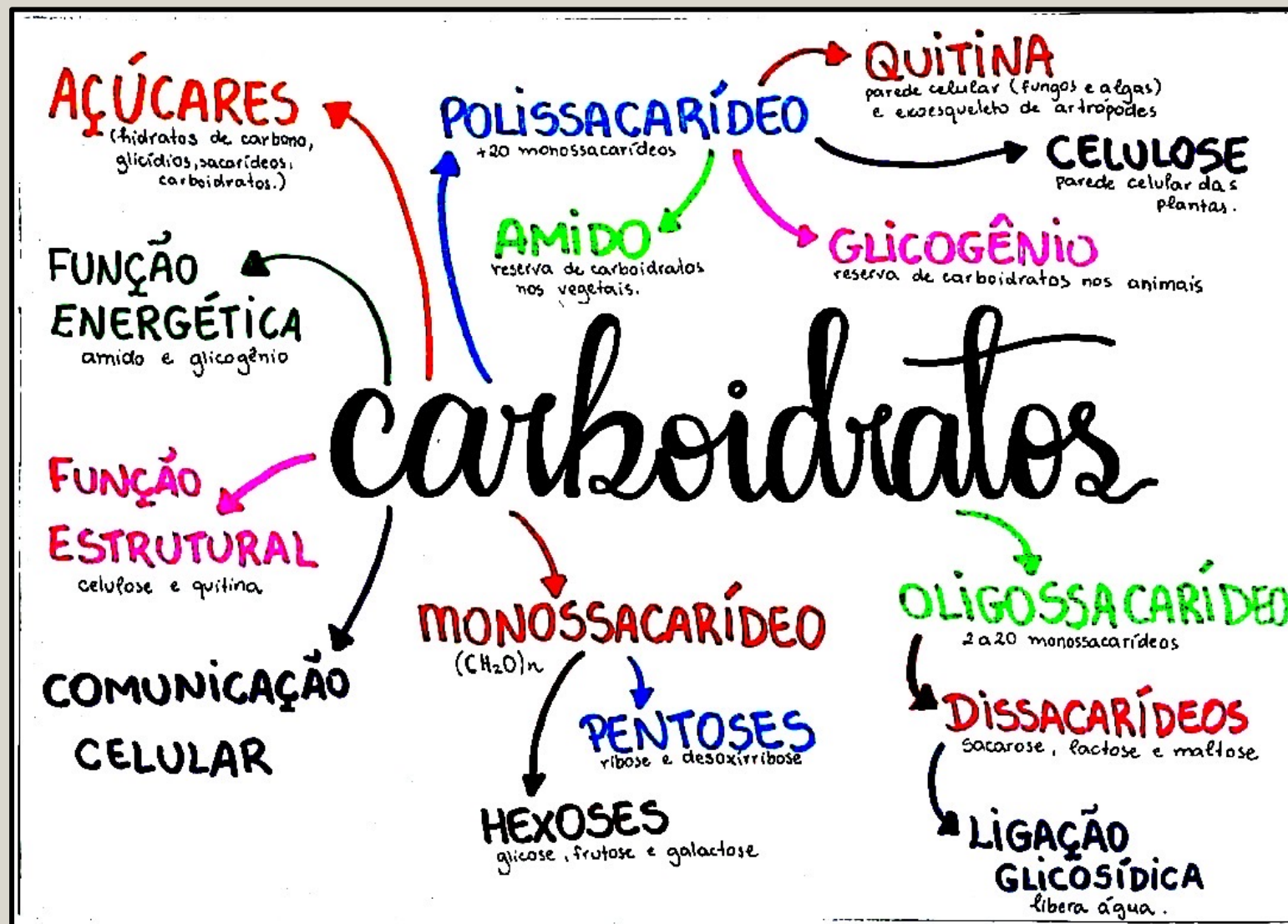


Carboidratos



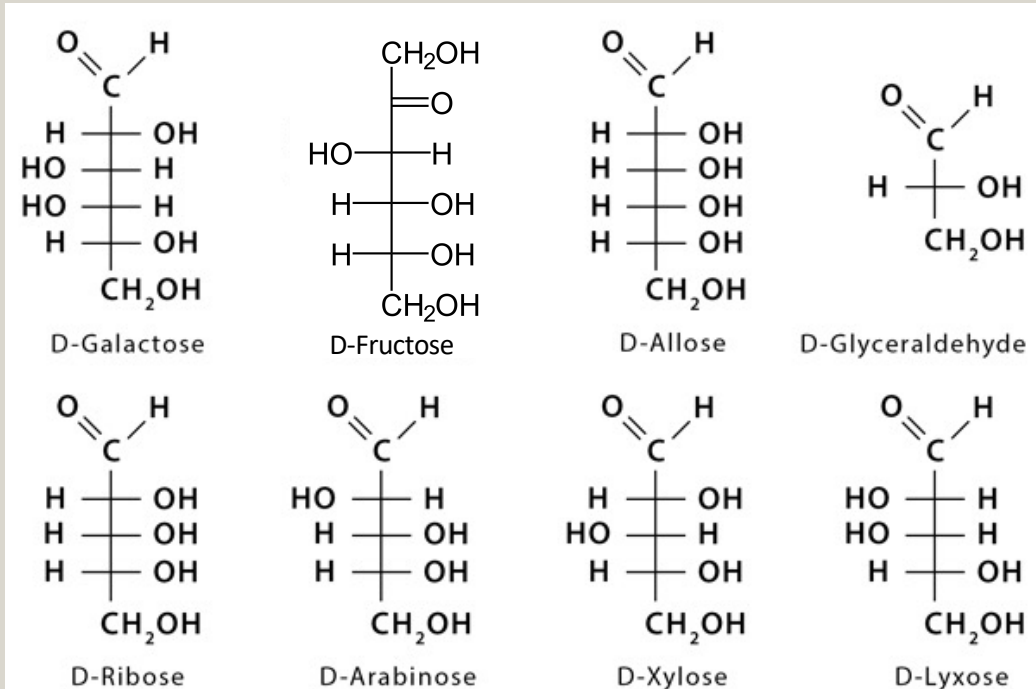
Naturalmente
disponíveis via
processos
fotossintéticos

↓
*baixo custo, alta
disponibilidade*



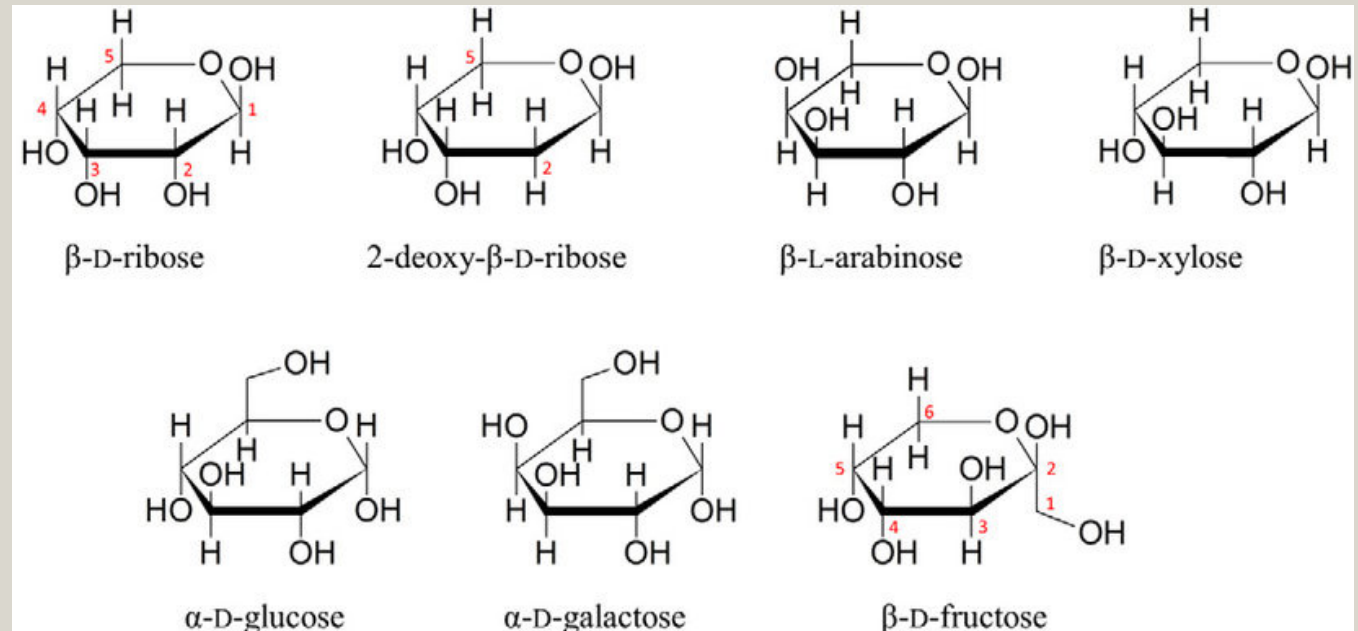
Monossacarídeos

Podem existir naturalmente nas formas **acíclica** e **cíclica**



projeções de Fischer

representações tridimensionais

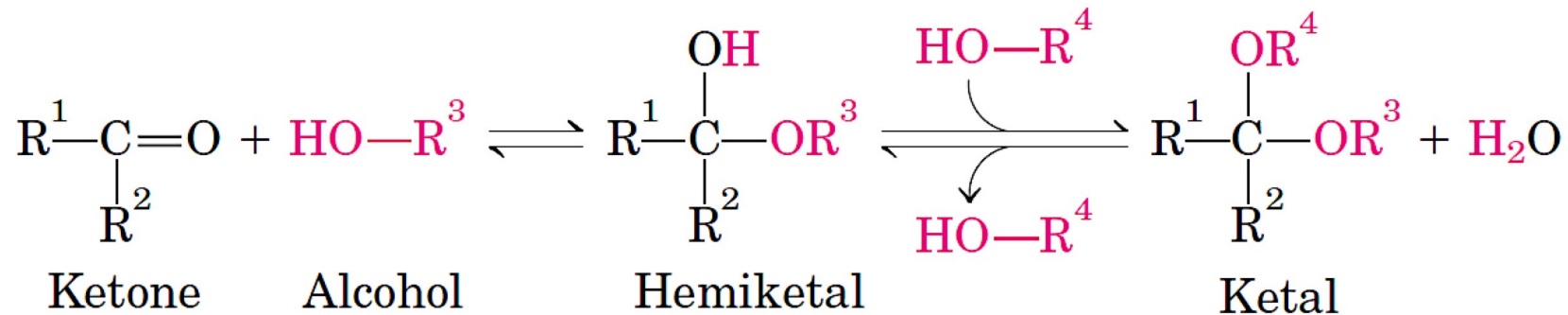
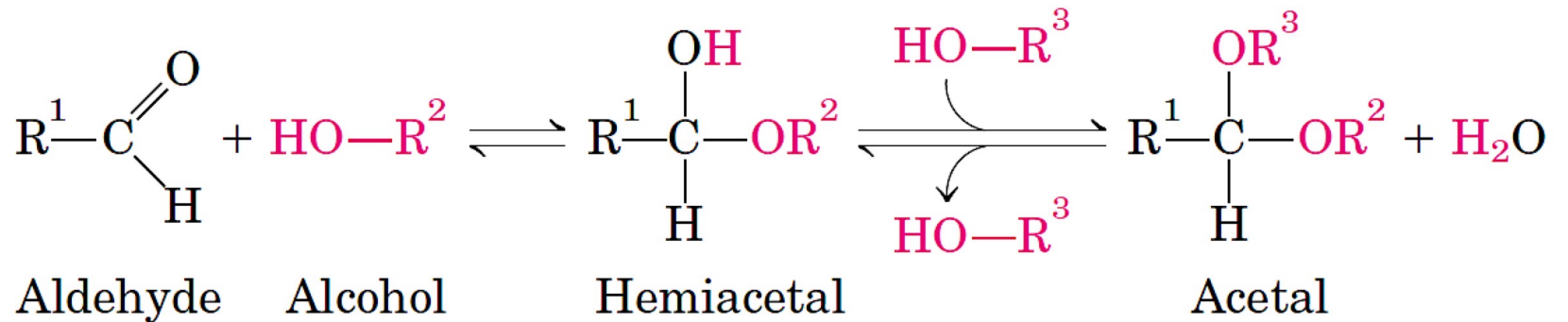


Monossacarídeos

- **Interações** entre grupos funcionais **de carbonos distantes**

Aldohexoses: C-1 e C-5 → hemiacetal cíclico

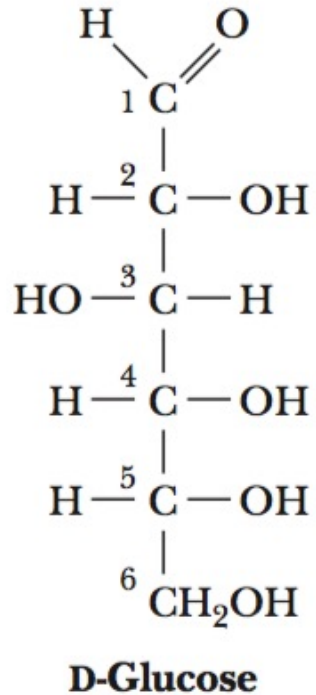
Cetohexoses: C-2 e C-5 → hemiacetal cíclico



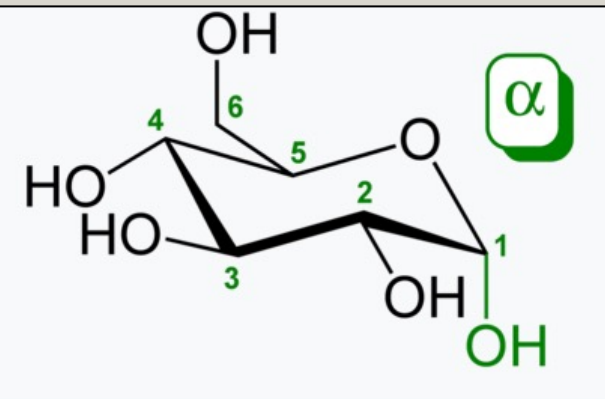
Monossacarídeos

- **Interações** entre grupos funcionais de **carbonos distantes**

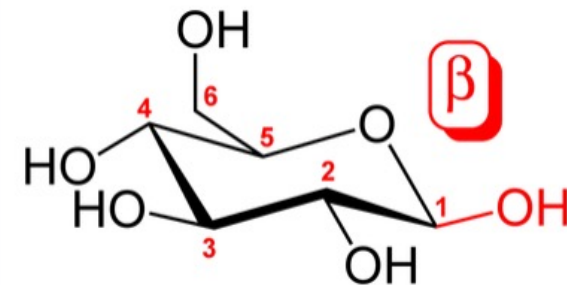
Aldohexoses: C-1 e C-5 → hemiacetal cíclico



α -D-glicopirranose e β -D-glicopirranose são ANÔMEROS



α -D-glucopyranose



β -D-glucopyranose

Carboidratos

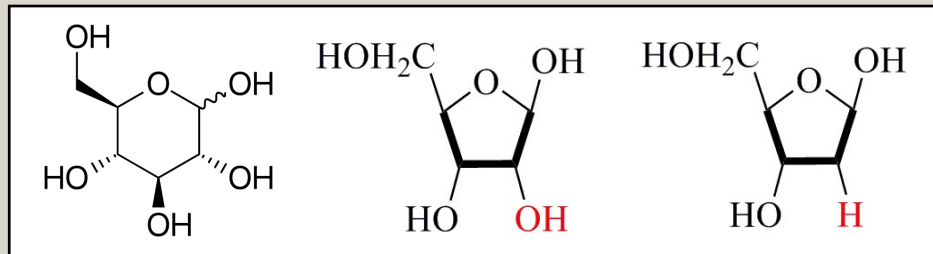
maioria dos polímeros naturalmente disponíveis pertence à classe dos **polissacarídeos**

macromoléculas formadas pela união de muitos monossacarídeos



Exemplos:

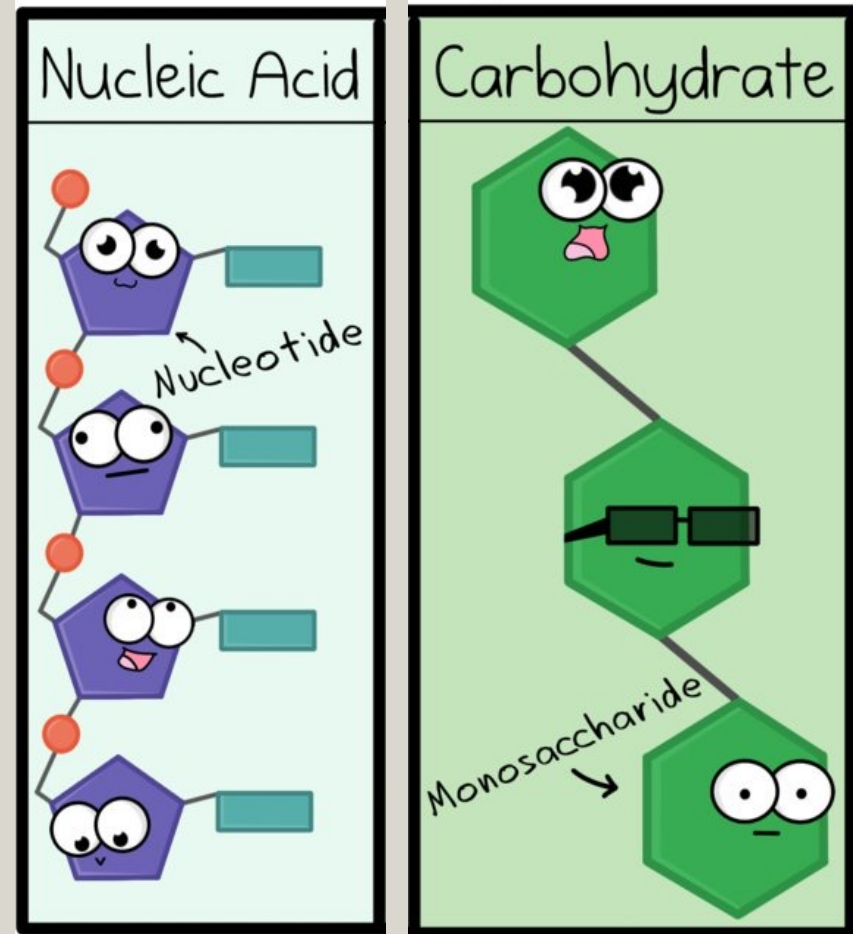
Ácidos nucleicos, celulose, amido, glicogênio, quitina...



Glicose

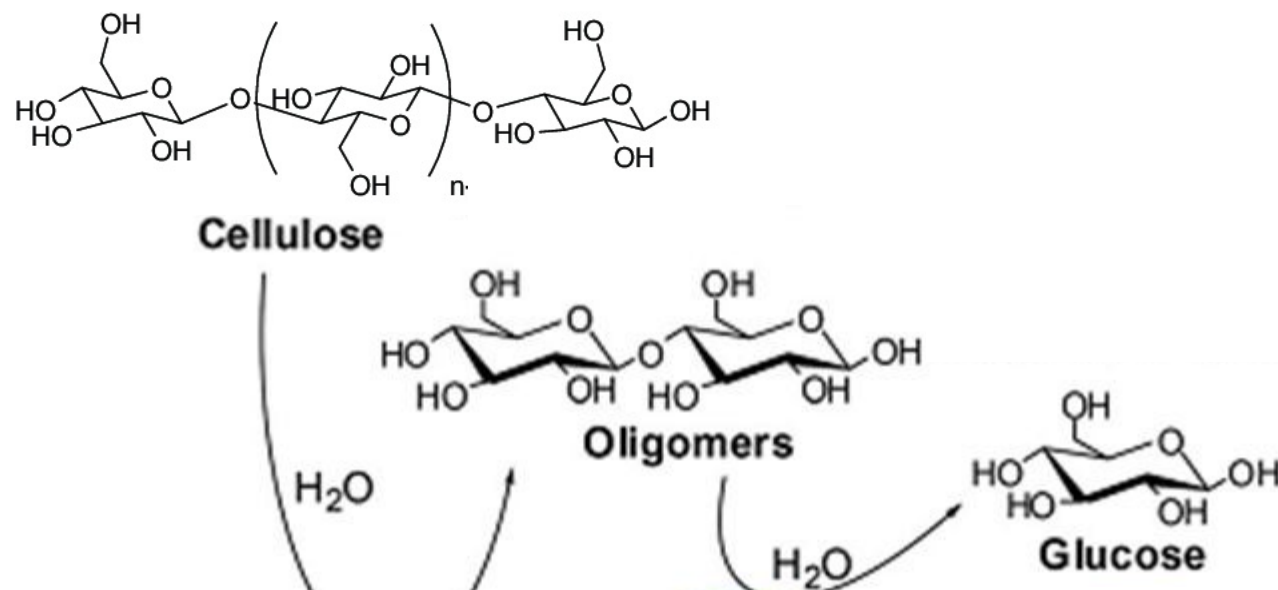
Ribose

Desoxirribose



Açúcares e furanos

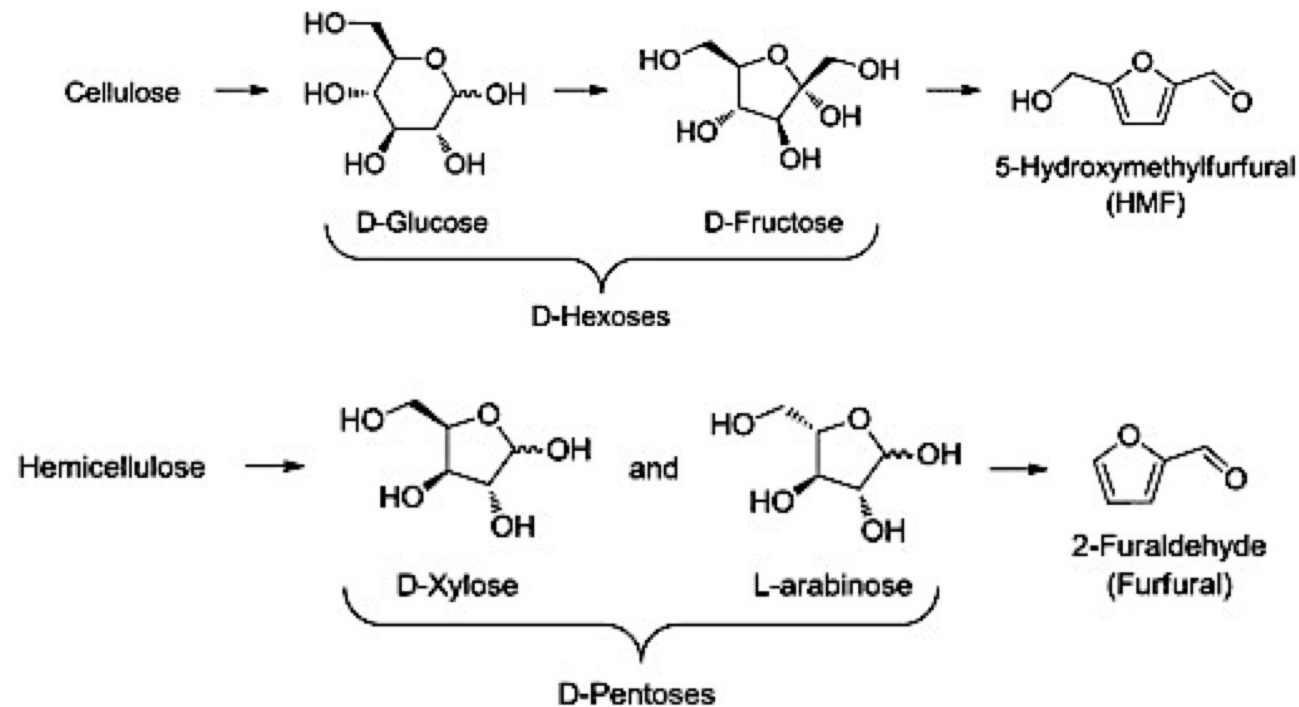
derivados de açúcares de cinco ou seis carbonos são naturalmente produzidos a partir da biomassa lignocelulósica



processo conduzido em diferentes condições

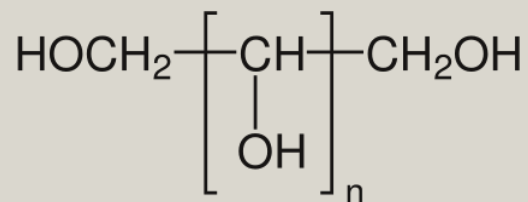
Açúcares e furanos

derivados de açúcares de cinco ou seis carbonos são naturalmente produzidos a partir da biomassa lignocelulósica

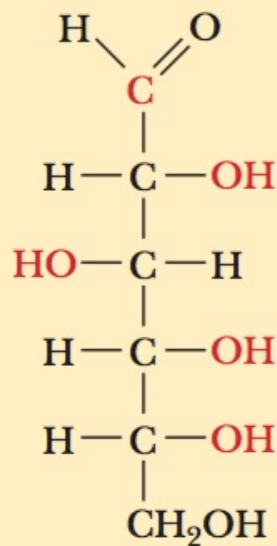


Açúcares

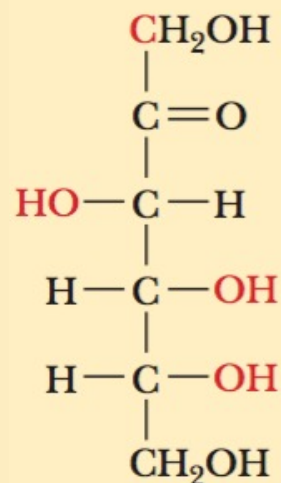
aldoses e cetoses podem ser reduzidas a **alditóis**



polióis não-cíclicos de fórmula geral
 $\text{HOH}_2\text{C}(-\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$

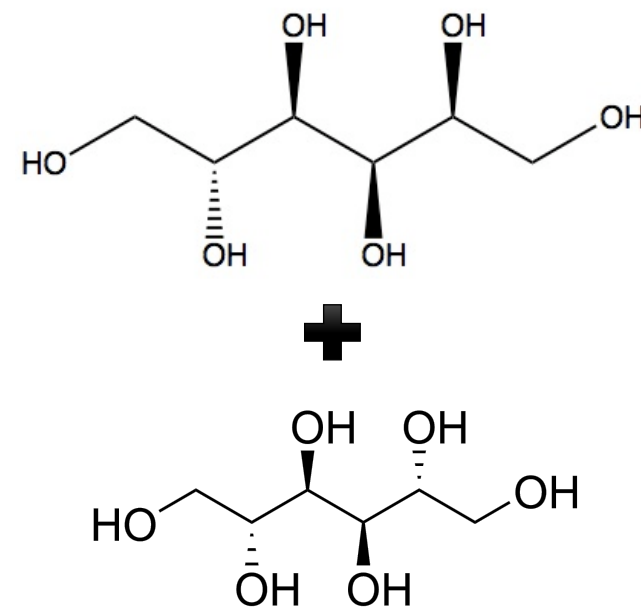


D-glicose



D-frutose

redução

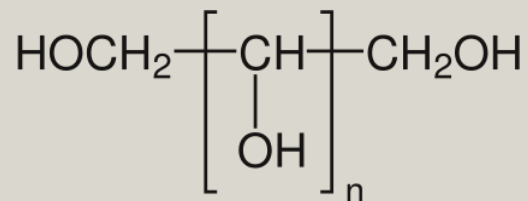


D-glucitol (sorbitol)

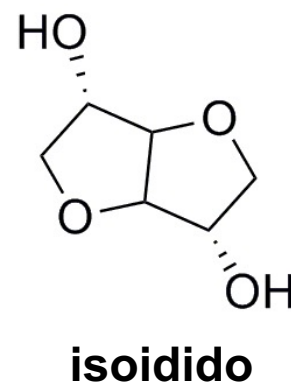
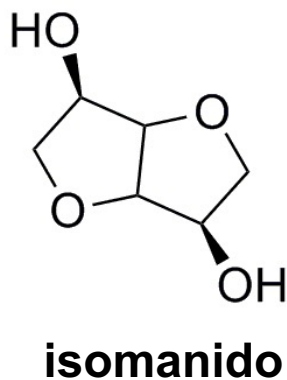
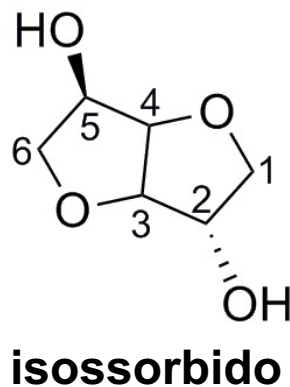
D-manitol

Monômeros derivados de açúcares

aldoses e cetoses podem ser reduzidas a **alditóis**

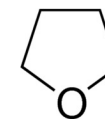


polióis não-cíclicos de fórmula geral
 $\text{HOH}_2\text{C}(-\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$



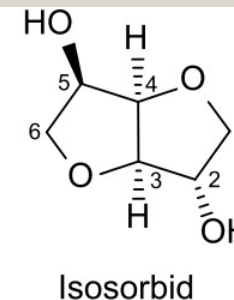
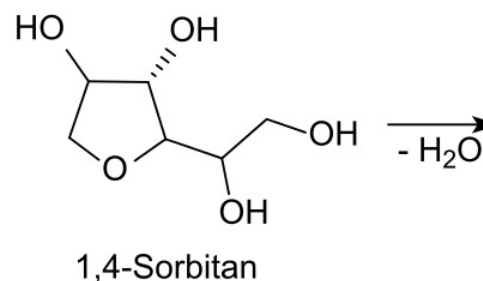
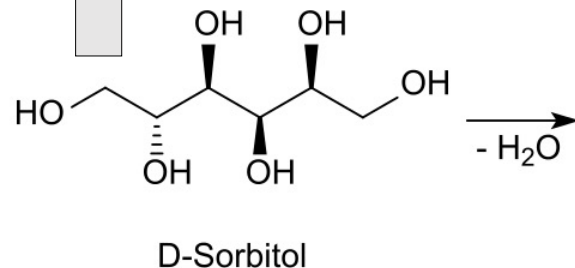
estereoisômeros

1,4:3,6-dianidrohexitóis
“furanóides”



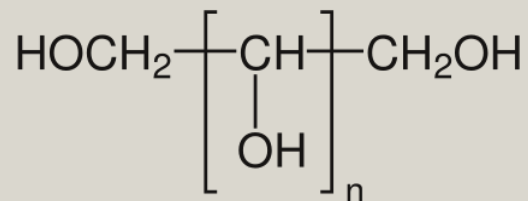
tetraidrofurano (THF)

*desidratação
do sorbitol*



Monômeros derivados de açúcares

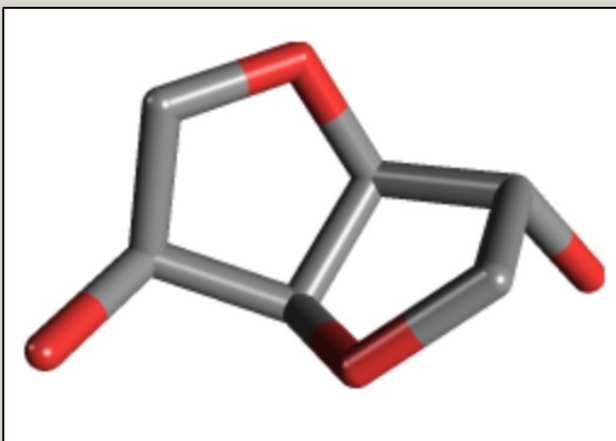
aldoses e cetoses podem ser reduzidas a **alditóis**



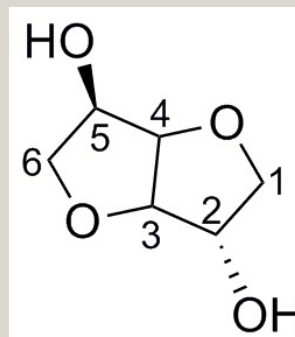
polióis não-cíclicos de fórmula geral
 $\text{HOH}_2\text{C}(-\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$

Alditóis cíclicos:
anidroalditóis

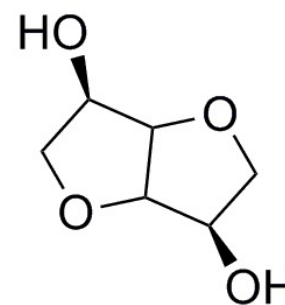
DIANIDROHEXITÓIS: empregados na
síntese de polímeros



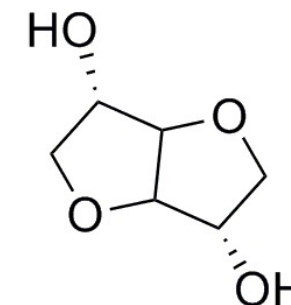
“V-shaped”



isossorbido
endo/exo



isomanido
endo/endo

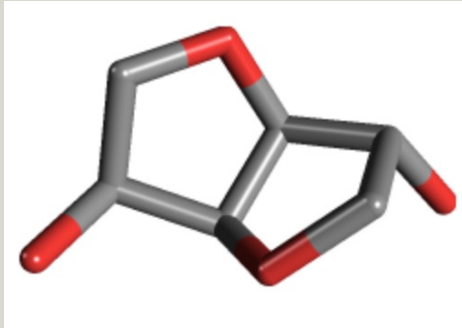


isoidido
exo/exo

-OH: diferentes reatividades

Polímeros derivados de hexitóis

hexitóis (dianidroalditóis): maior rigidez molecular, estabilidade térmica



↓

POLÍMEROS TENDEM A POSSUIR **MAIOR VALOR**
DE TEMPERATURA DE **TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g)**

Dianidroalditóis:
posição assimétrica dos grupos hidroxila

↓

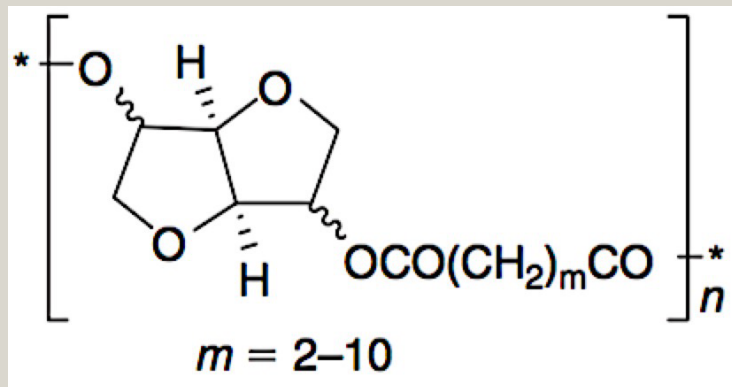
POLÍMEROS TENDEM A POSSUIR **BAIXOS ÍNDICES DE**
CRISTALINIDADE

Polímeros derivados de hexitóis

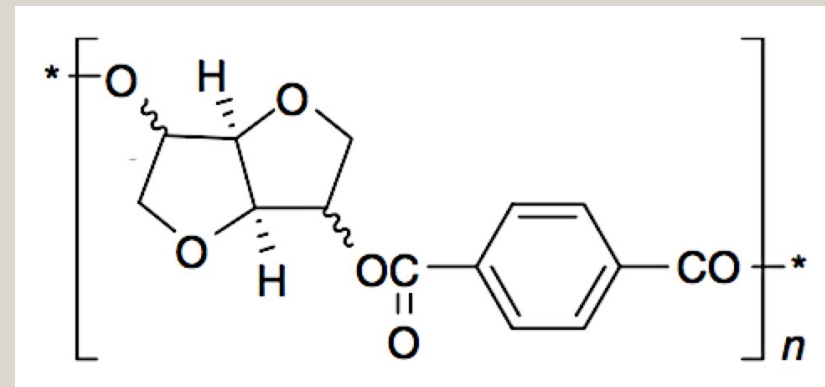
- **Poliésteres**

Isosorbido, isomanido, isoidido: diferentes posições das hidroxilas “para dentro” ou “para fora” do plano

POLIÉSTERES ALIFÁTICOS



POLIÉSTERES AROMÁTICOS

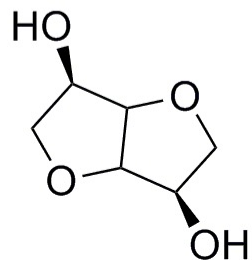


Poliésteres alifáticos:

Alto potencial de **biodegradação em solo** (propriedade mais ou menos expressiva em função de m)

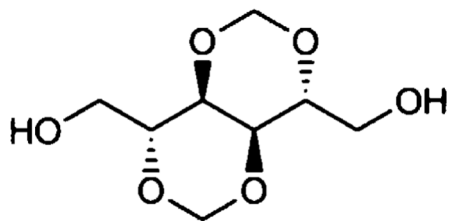
Polímeros derivados de hexitóis

- **Poliésteres**

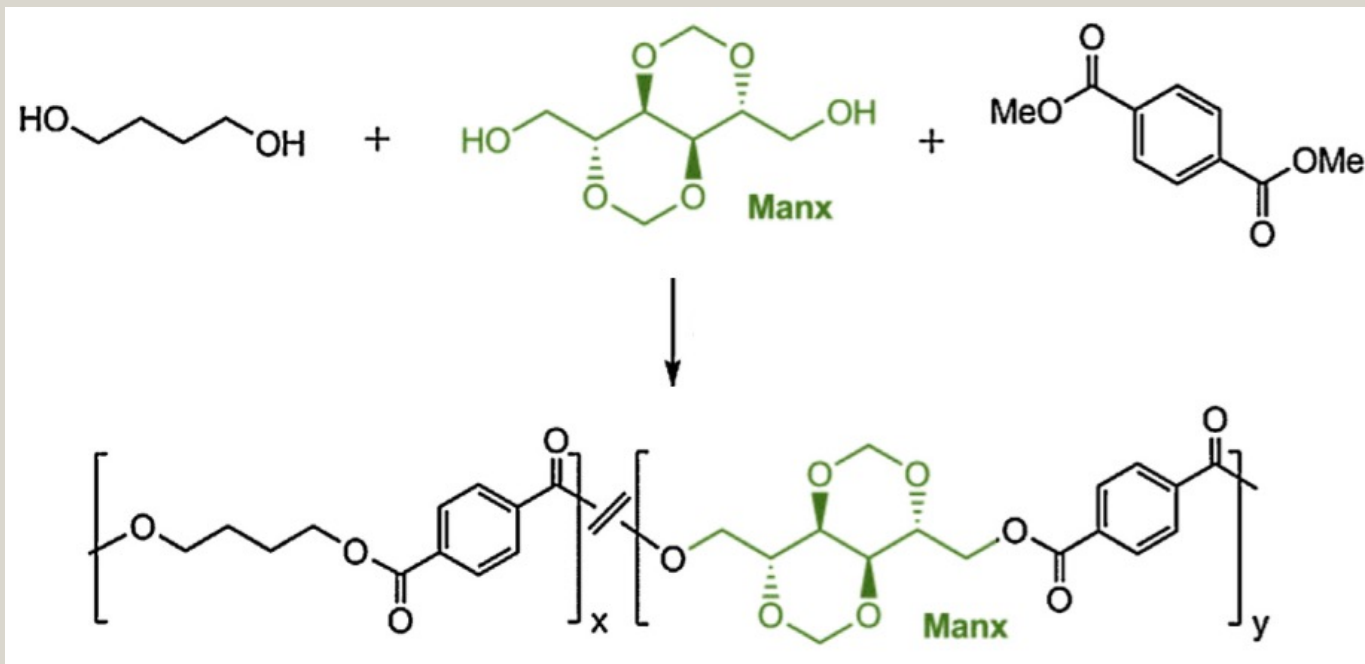


isomanido

modificação
química



2,4:3,5-di-O-metileno-d-manitol
(Manx)



Altas **massas moleculares médias**

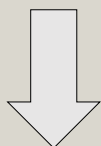
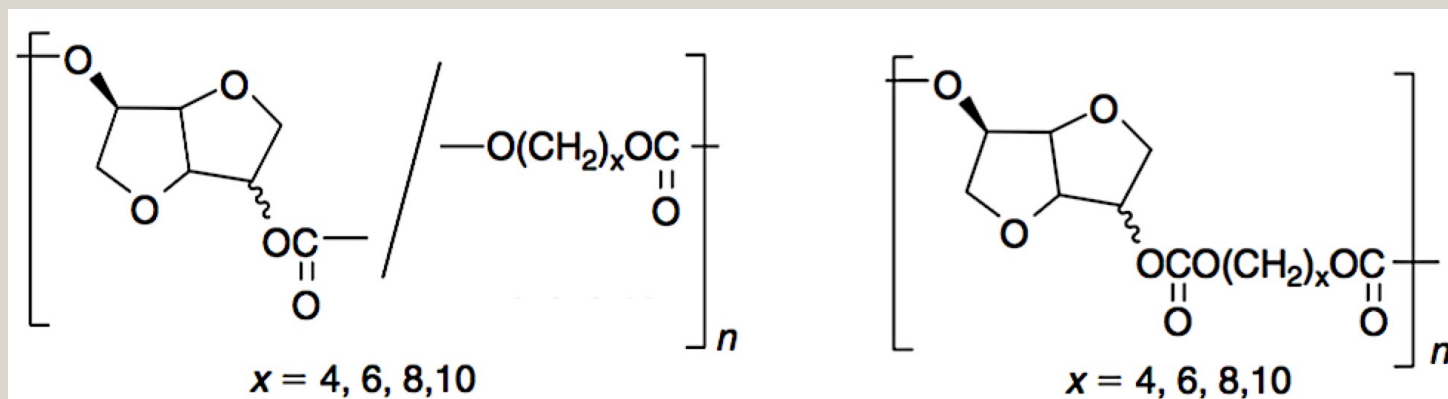
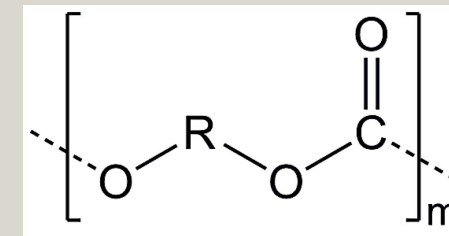
Estáveis até **370 °C**

$55\text{ °C} < T_g < 137\text{ °C}$ (em função da **quantidade de Manx**)

Polímeros derivados de hexitóis

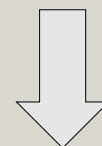
- **Policarbonatos**

A partir de derivados do isosorbido e do isomanido



Polimerização em massa
(ausência de solvente):

**COPOLÍMEROS
ALEATÓRIOS**



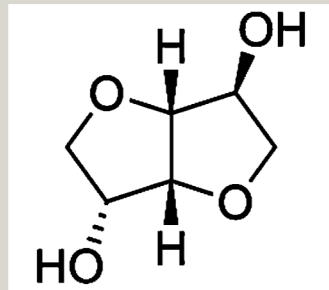
Polimerização em
solução:

**COPOLÍMEROS
ALTERNADOS**

The block contains the logo for the Journal of Applied Polymer Science, which includes a red square with a white 'A' and the text 'JOURNAL OF Applied Polymer SCIENCE'. Below the logo is the text 'Explore this journal >'. To the right of the logo is the title of the article: 'Biodegradable polymers based on renewable resources VIII. Environmental and enzymatic degradability of copolycarbonates containing 1,4 : 3,6-dianhydrohexitols'. Below the title is the authors' names: 'Makito Yokoe, Keigo Aoi, Masahiko Okada' followed by an email icon. Below the authors' names is the text 'First published: 30 August 2005' and a link 'Full publication history'. At the bottom is the DOI: '10.1002/app.22339' and a link 'View/save citation'.

Polímeros derivados de hexitóis

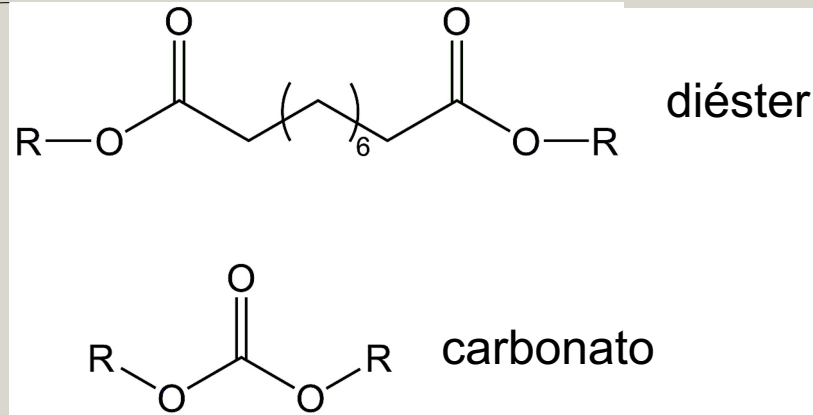
- Poli(éster carbonatos)



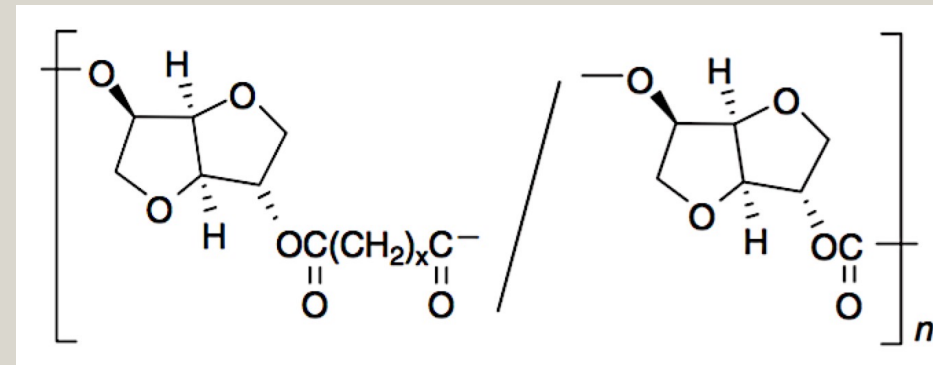
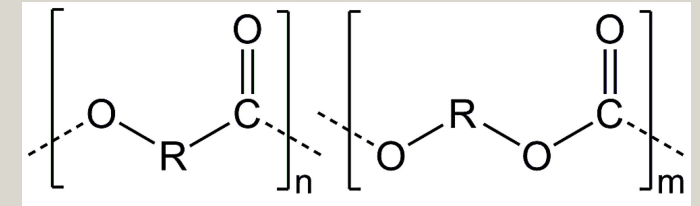
isossorbido



COMONÔMEROS



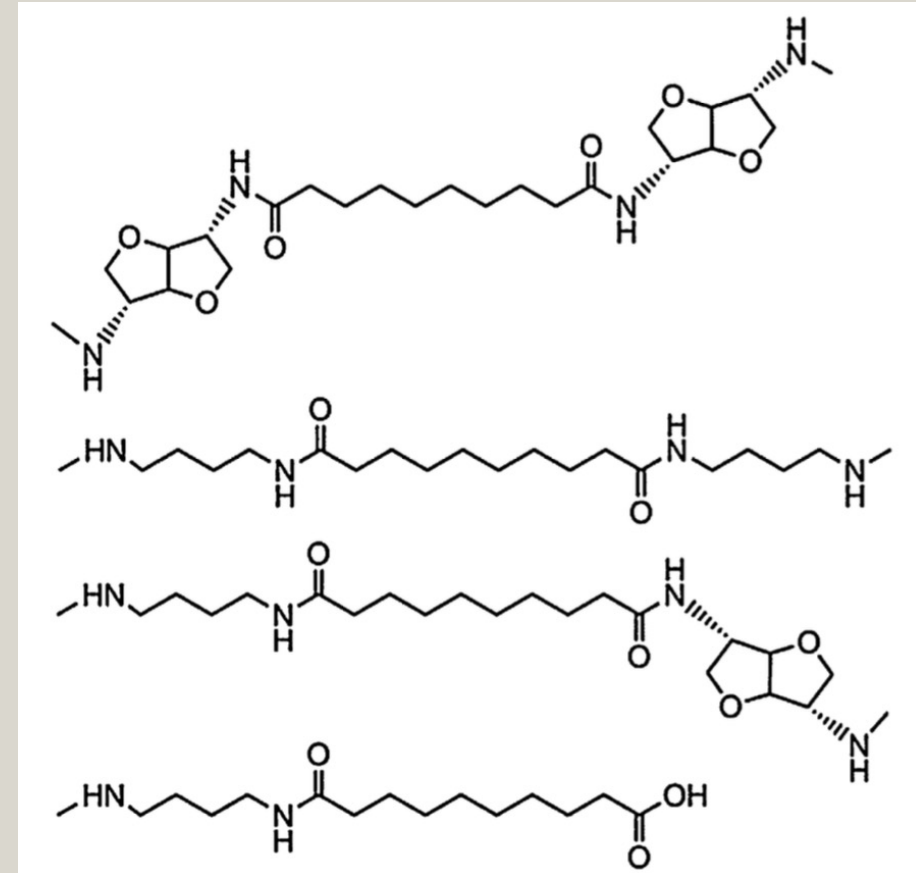
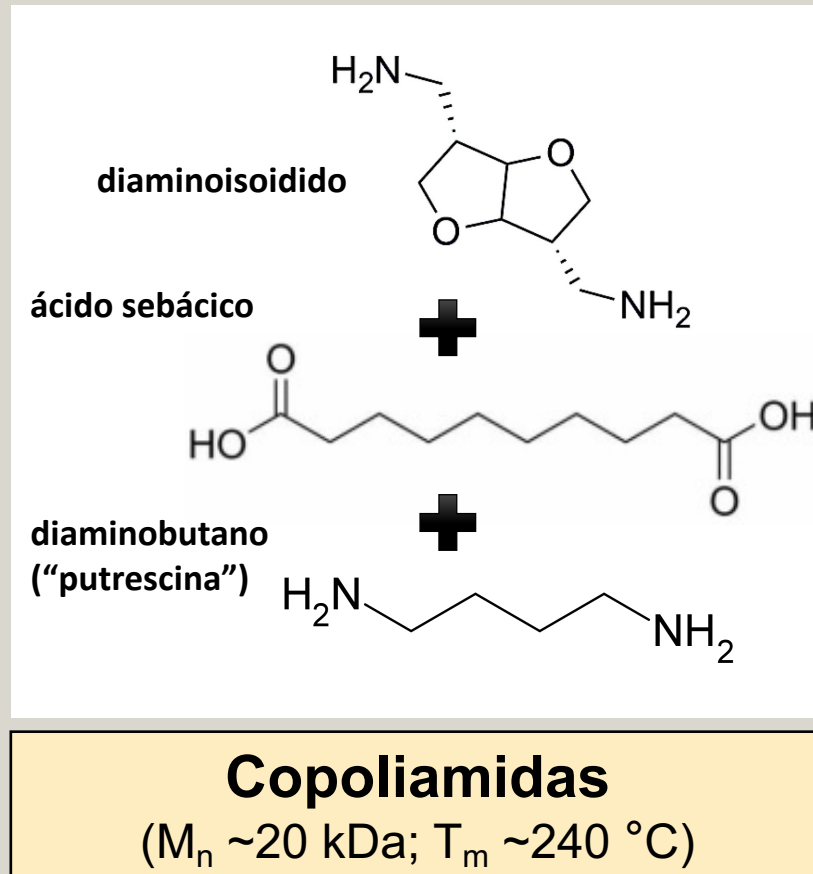
biodegradabilidade crescente
até 20% de fração carbonato



Polímeros derivados de hexitóis

- **Poliamidas**

Copoliamidas semi-cristalinas



Monômeros derivados de furanos

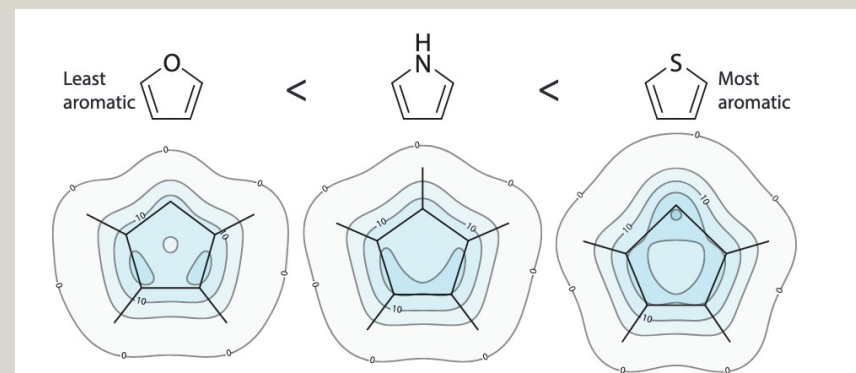
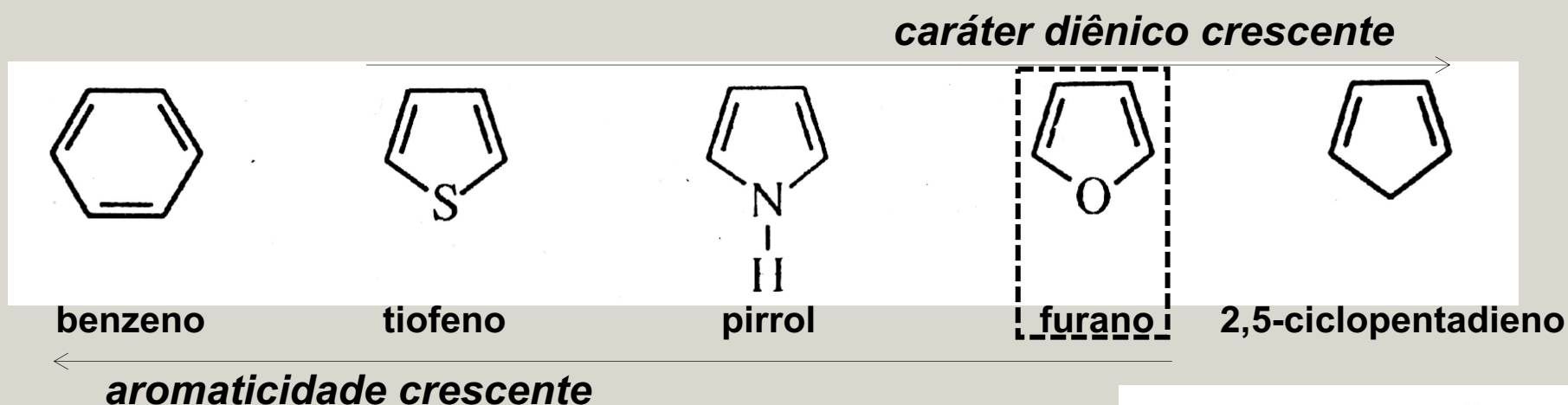
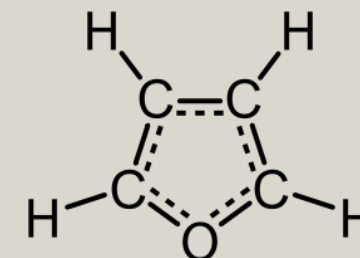
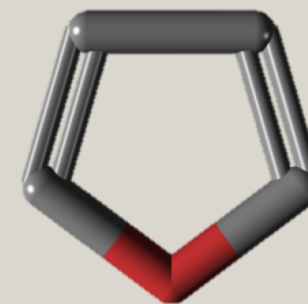
- Grande interesse na ciência de polímeros

São obtidos de fontes renováveis (viabilidade técnica e econômica)

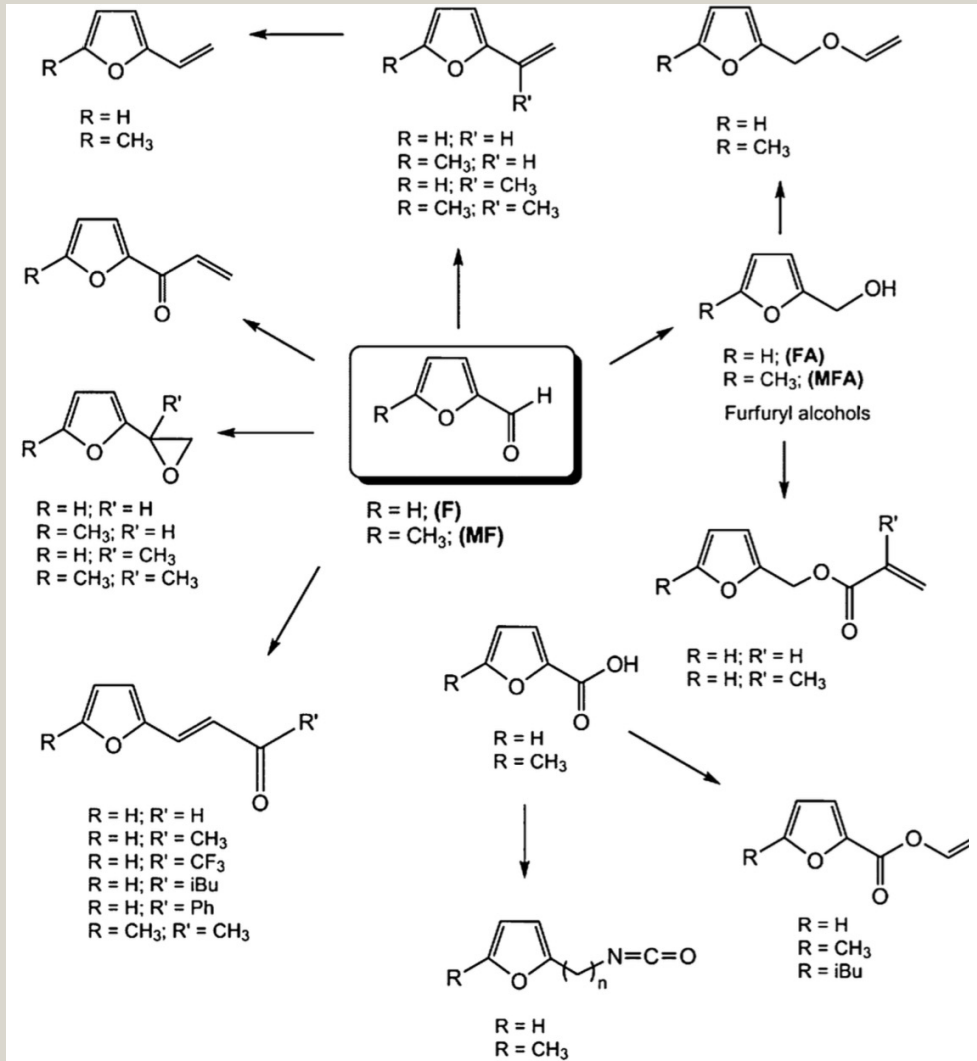
Vasta gama de polímeros e copolímeros (poliadição e policondensação)

Possibilidade de modificações pós-polimerização

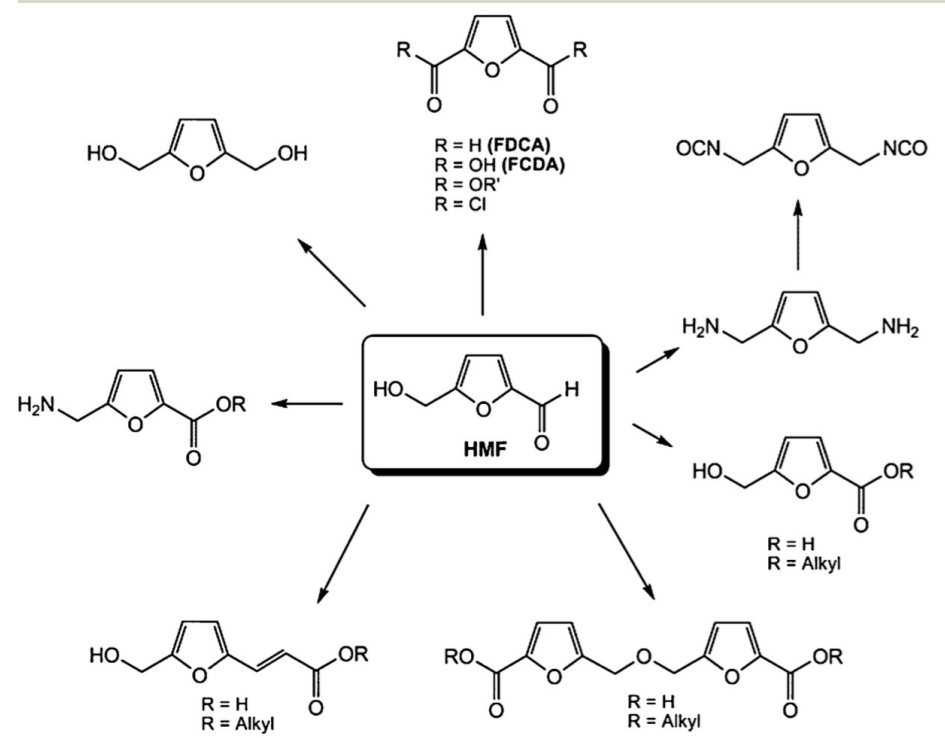
Suscetíveis a reações de Diels-Alder



Monômeros derivados de furanos



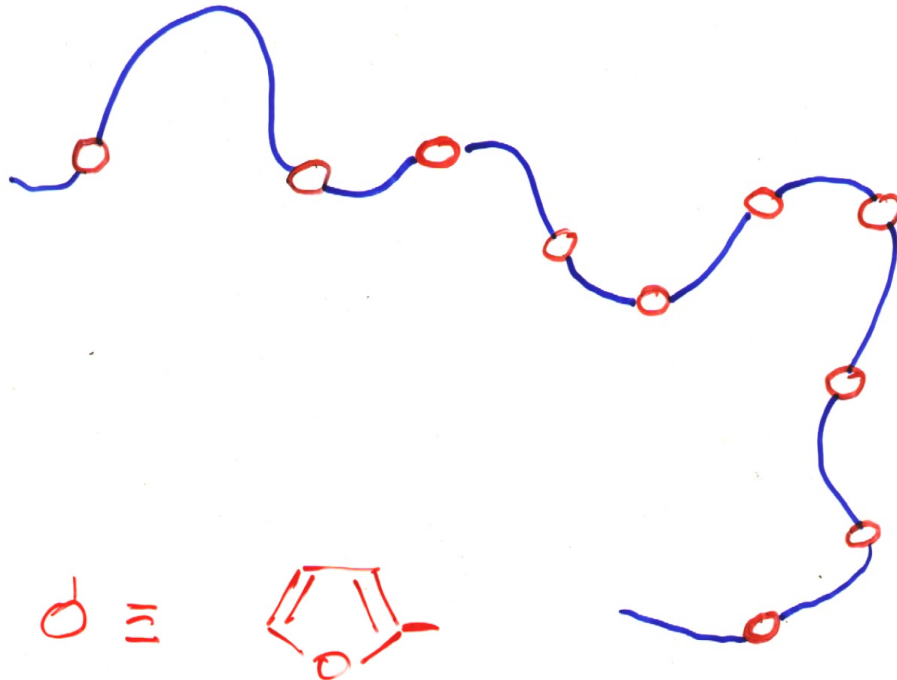
Grande variedade de **monômeros** furânicos



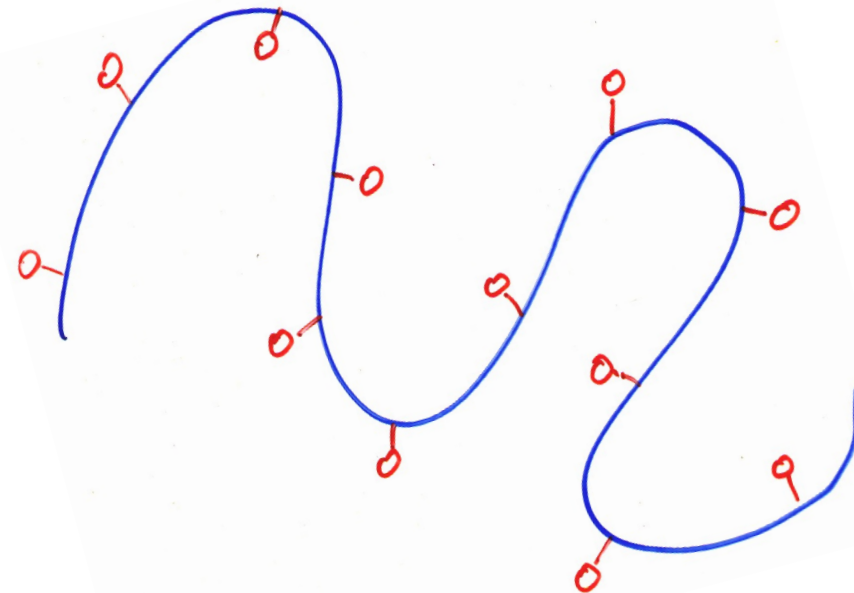
Monômeros derivados de furanos

Duas estratégias

anel furano na
cadeia principal



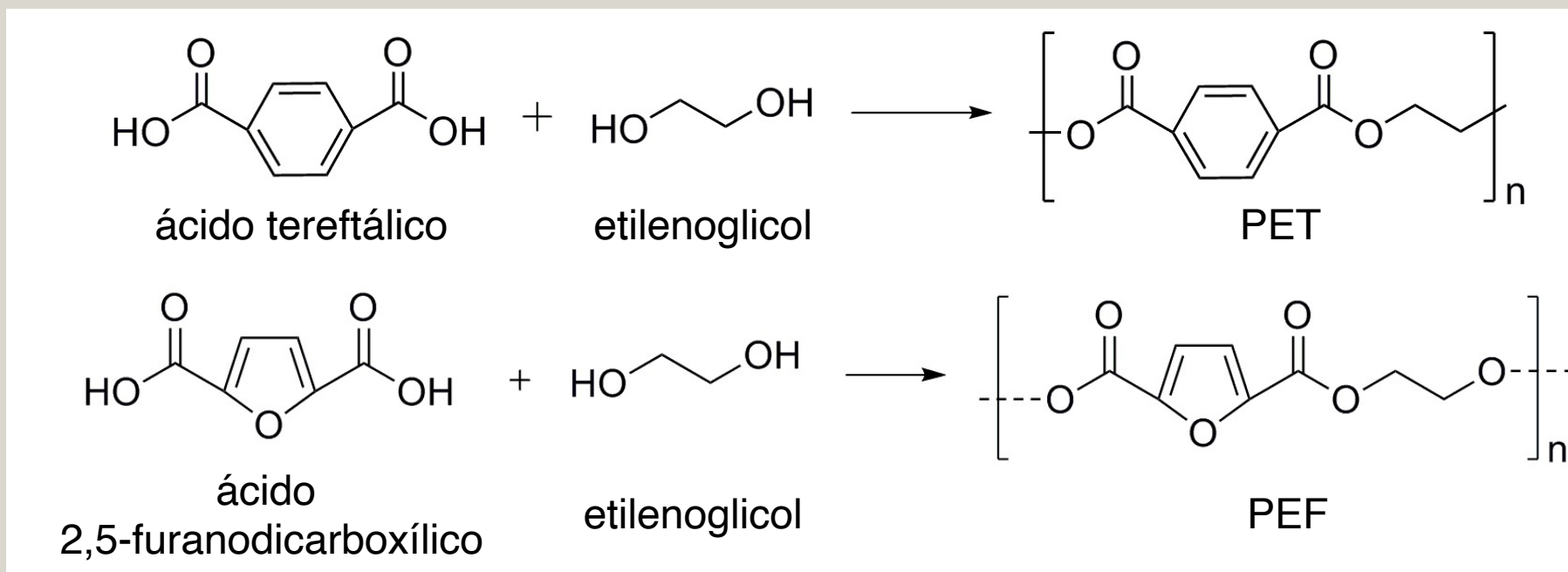
anel furano **pendente** à
cadeia principal



Polímeros derivados de furanos

- **Poli(etileno 2,5-furano dicarboxilato) – “PEF”**

Substituente para o poli(etilenotereftalato) – “PET”



↓
Oxidação
do HMF

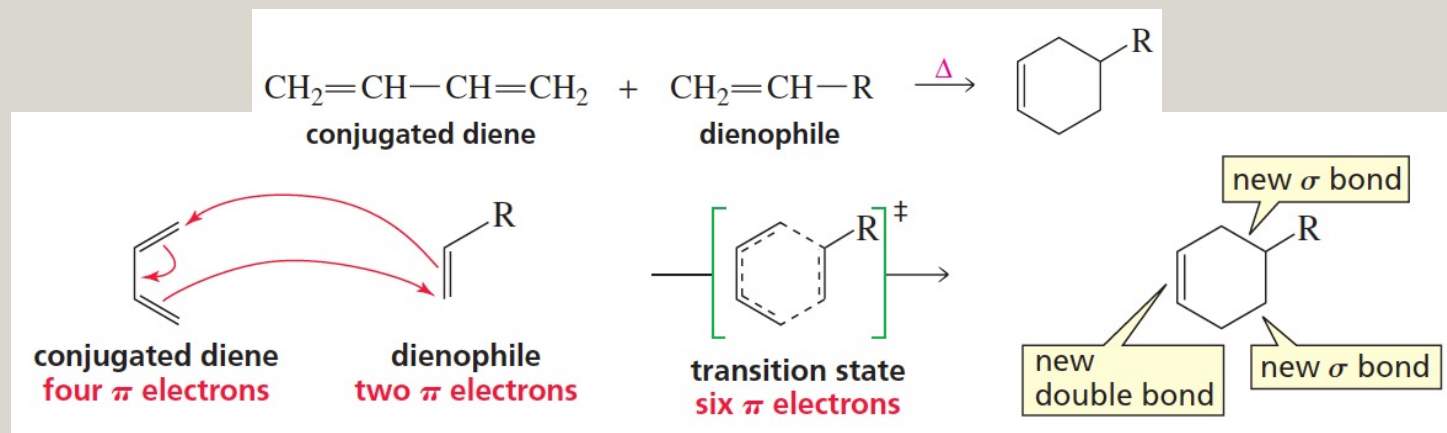
Propriedades térmicas e mecânicas semelhantes;
Melhores propriedades de barreira a gases!



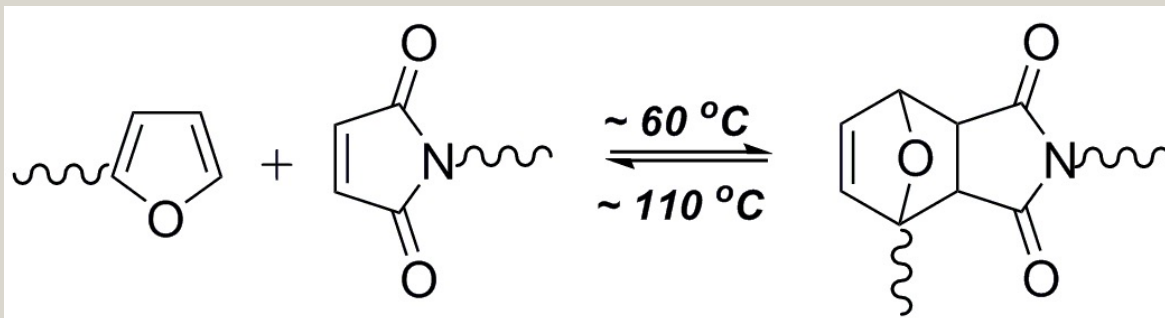
Polímeros derivados de furanos

- Parênteses: reação de Diels-Alder**

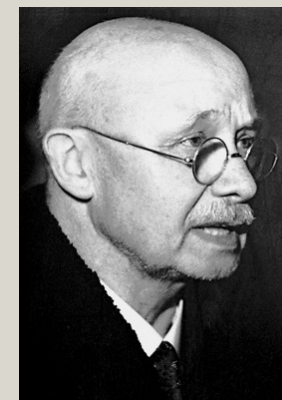
Ciclo-adição [4+2]



reversíveis em algumas condições específicas



Otto Paul Hermann Diels
★1876 - †1954



Kurt Alder
★1902 - †1958



The Nobel Prize in Chemistry 1950 was awarded jointly to Otto Paul Hermann Diels and Kurt Alder "for their discovery and development of the diene synthesis."

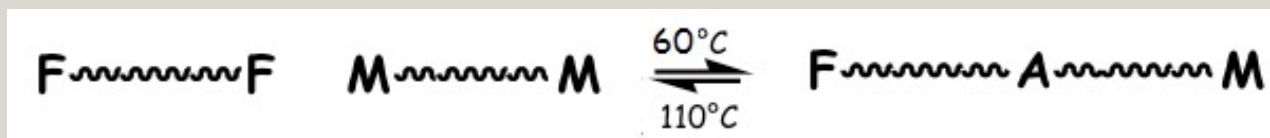
Formação do aduto:
Abaixo de 70°C
Reação de Retro-DA :
Acima de 100°C

Polímeros derivados de furanos

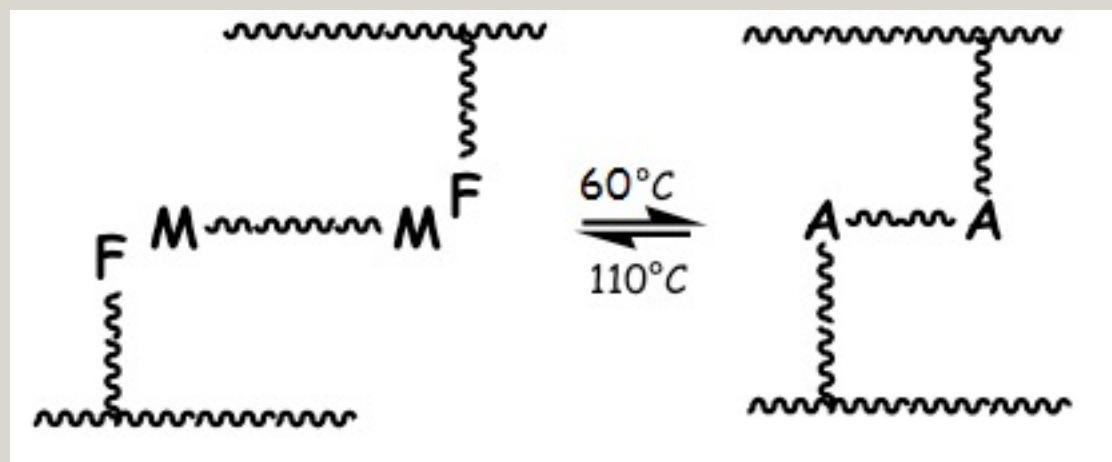
- *Importância tecnológica*

Polímeros termorreversíveis

F = furano; M = maleimida; A = aduto Diels-Alder



Polímeros lineares termorreversíveis

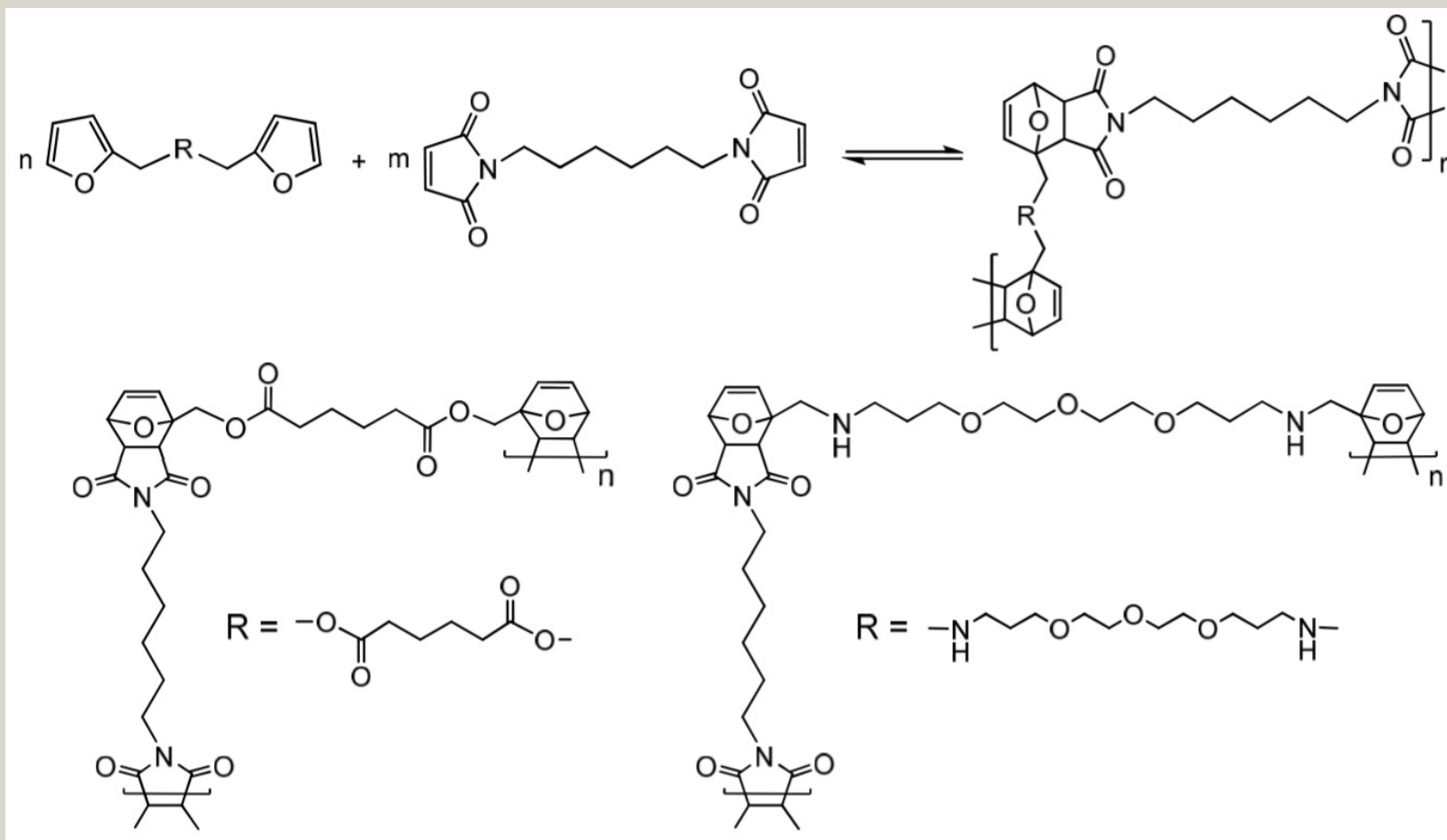


Polímeros ramificados/entrecruzados termorreversíveis

Polímeros derivados de furanos

- Importância tecnológica**

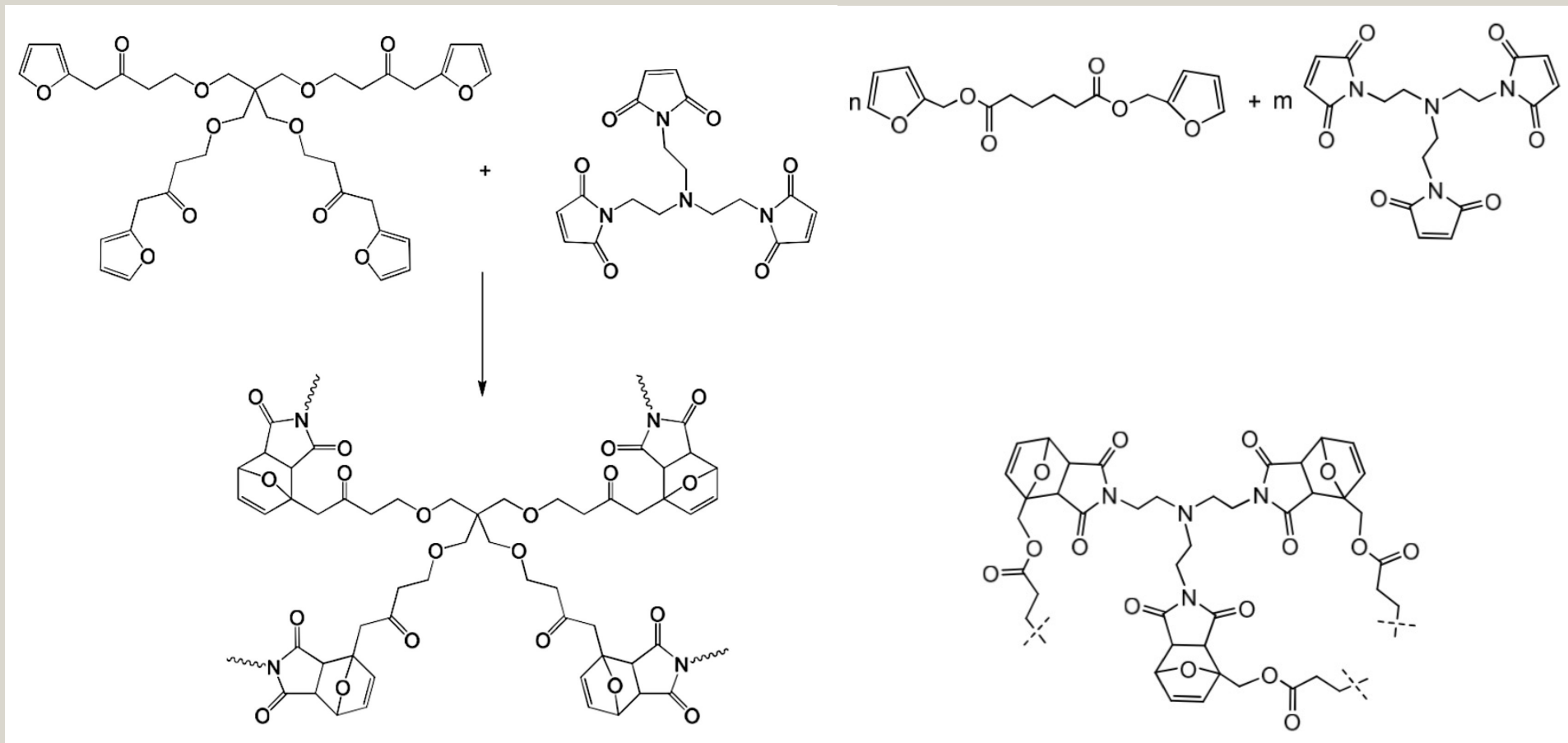
Polímeros termorreversíveis



Polímeros derivados de furanos

- Importância tecnológica**

Polímeros termorreversíveis



Polímeros derivados de furanos

- **Importância tecnológica**

Polímeros termorreversíveis

Anel furano
pendente à cadeia
polimérica principal

