



20T2060

Tecnologia de Biopolímeros

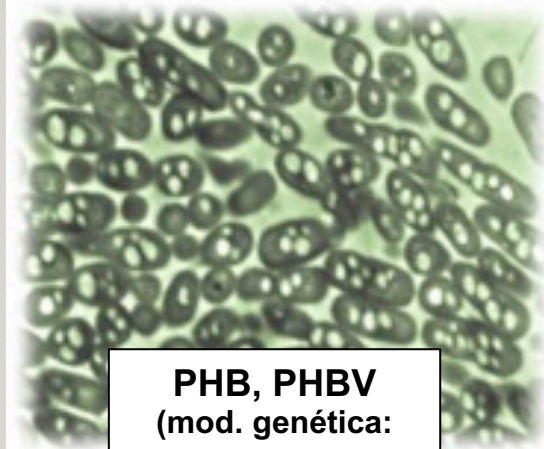
Profa. Talita M. Lacerda
talitalacerda@usp.br

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	09/Dezembro	Polihidroxialcanoatos
21/Outubro	Terpenos e terpenóides	16/Dezembro	CASOS – Parte 2

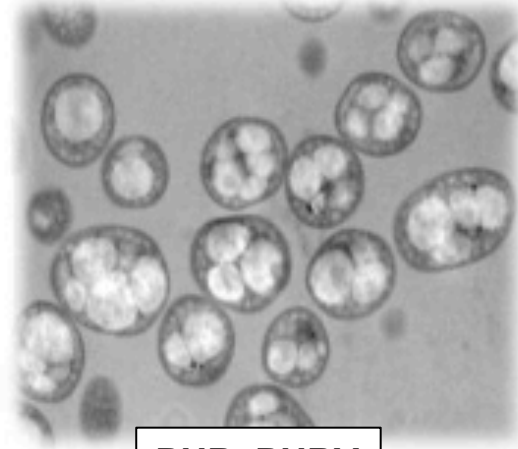
Poli(hidroxicialcanoatos)

R. eutropha



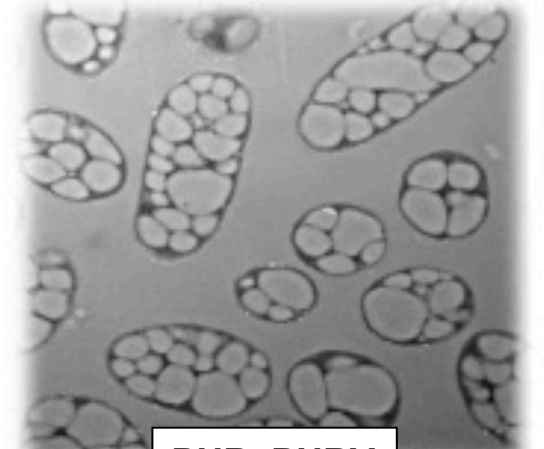
PHB, PHBV
(mod. genética:
PHBHHx, mcl-PHA)

A. latus



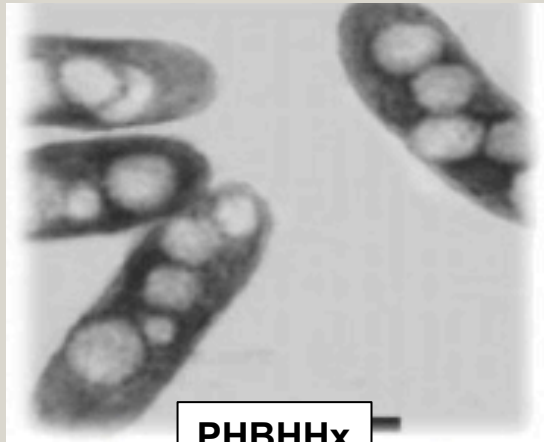
PHB, PHBV

Halophiles



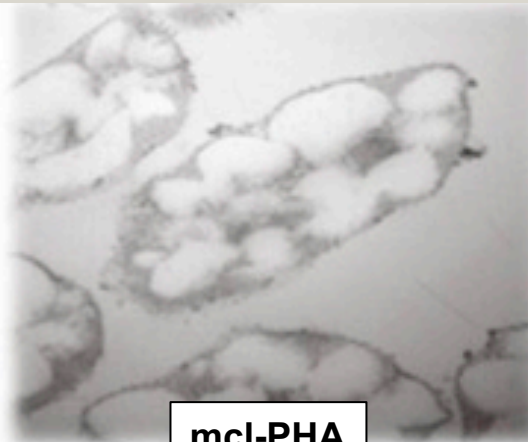
PHB, PHBV

Pseudomonas spp.



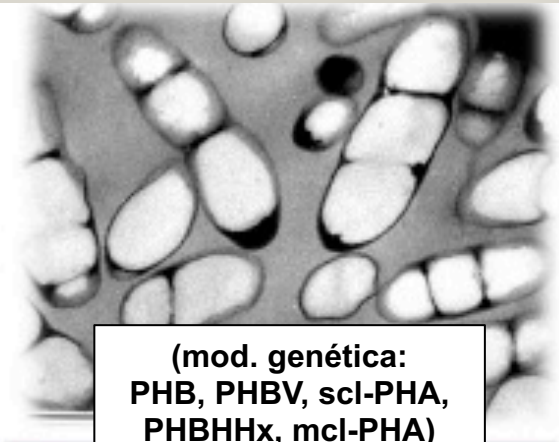
PHBHHx

A. hydrophila



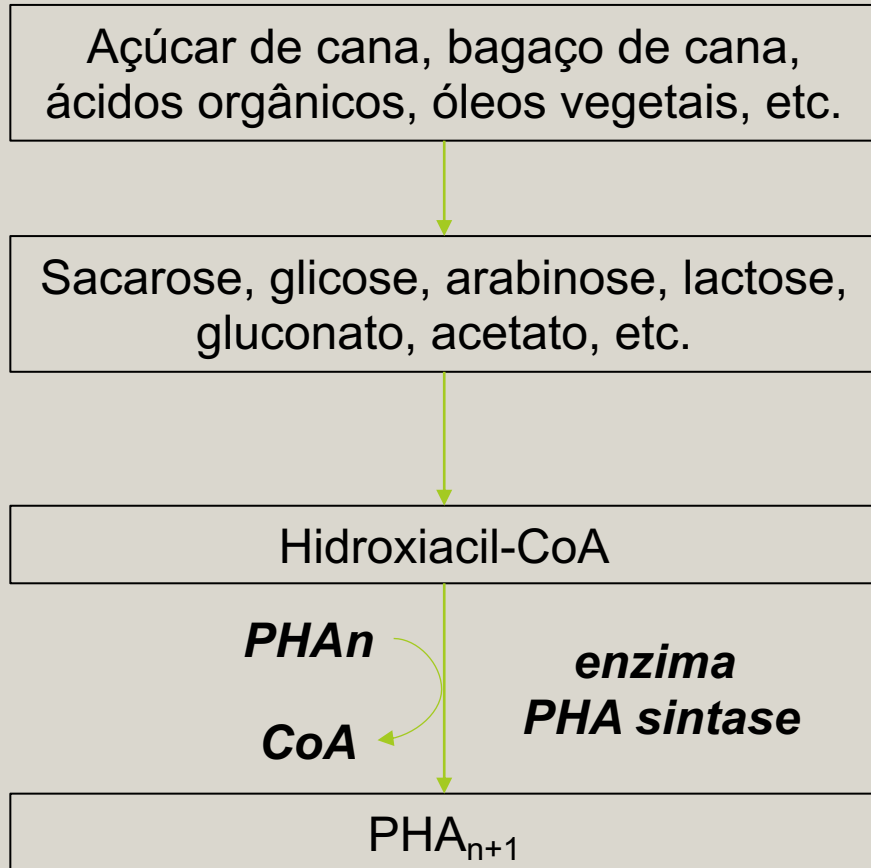
mcl-PHA

E. coli



(mod. genética:
PHB, PHBV, scl-PHA,
PHBHHx, mcl-PHA)

Poli(hidroxiálcanoatos)

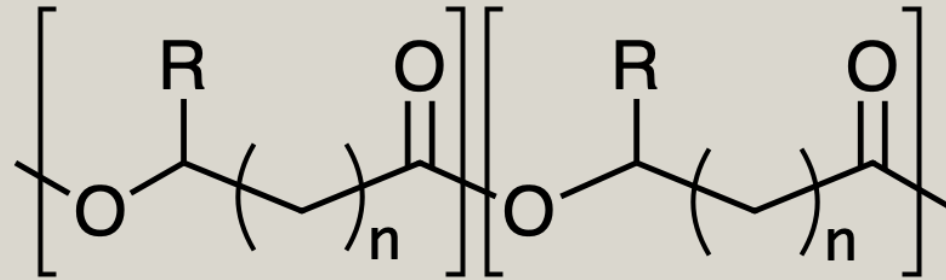


matéria-prima

metabolismo bacteriano



Poli(hidroxiálcanoatos)



Fórmula química geral dos PHAs

n pode variar de 1 a 3. Quando o grupo *R* for igual a H, CH₃, CH₂CH₃, para *n*=1, os PHA são classificados como scl-PHA (“short chain length”), ou seja, compostos por monômeros de cadeia curta; quando *R* = (CH₂)₂CH₃ a (CH₂)₈CH₃, os monômeros são considerados de cadeia média, constituindo os mcl-PHA (“medium chain length”)



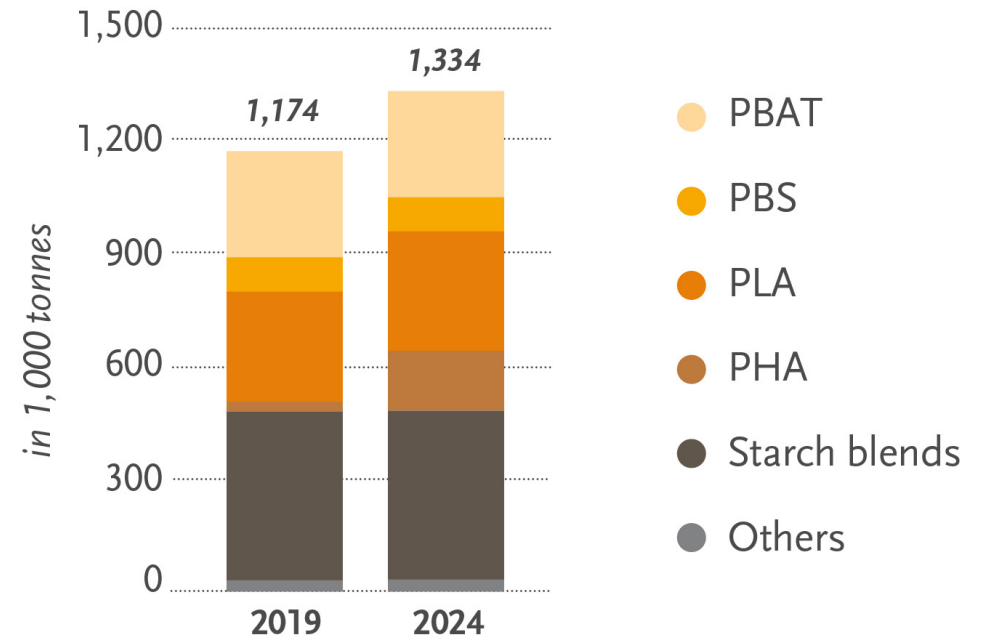
https://www.youtube.com/watch?v=YWs_VVLNWC0

Poli(hidroxiclcanoatos)



Bio-on (Bologna, Itália)

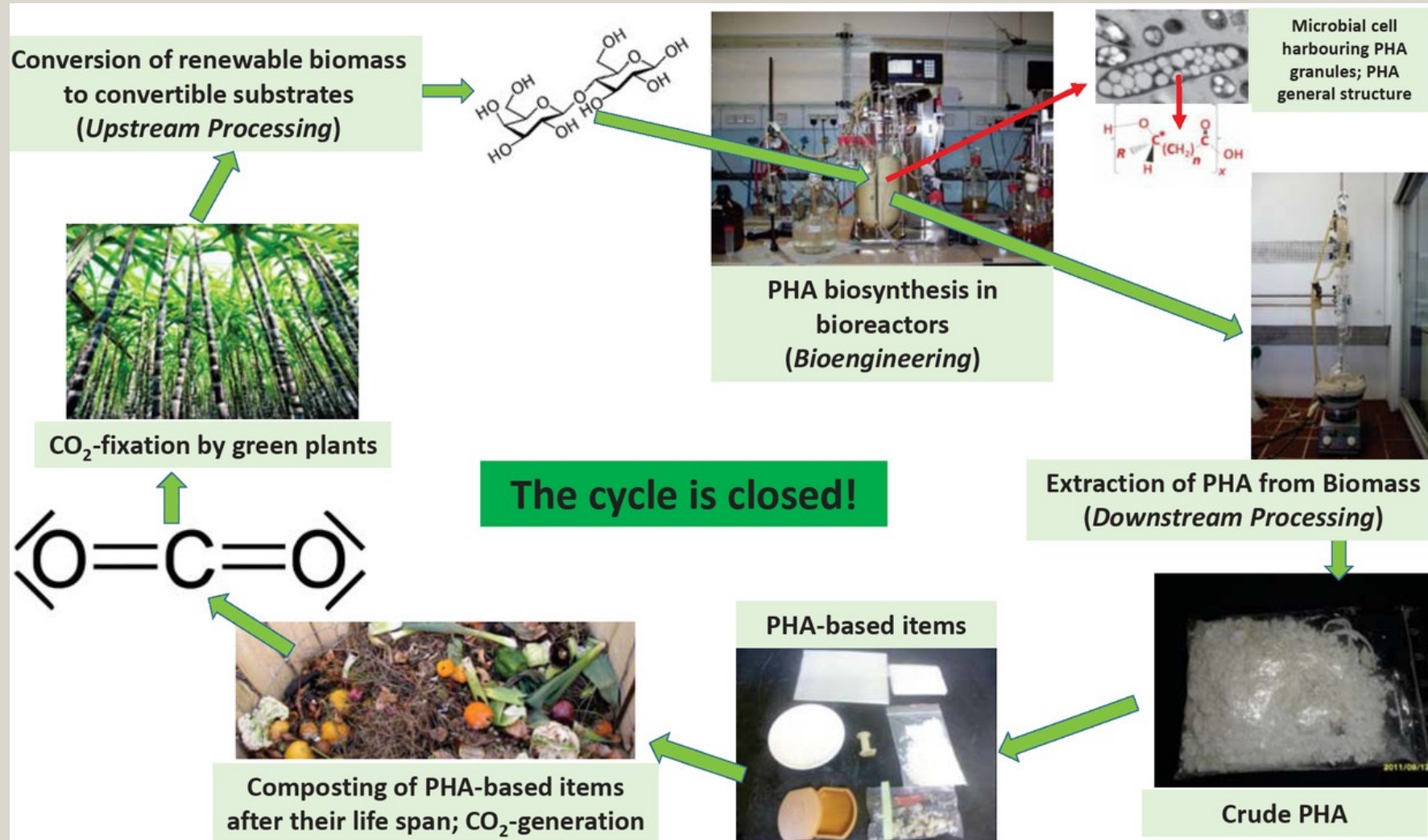
Biodegradable bioplastics 2019 vs. 2024



Source: European Bioplastics, nova-Institute (2019)
More information: www.european-bioplastics.org/market and www.bio-based.eu/markets

<https://cen.acs.org/business/biobased-chemicals/PHA-biopolymer-whose-time-finally/97/i35>

Poli(hidroxiacanoatos)



Fonte: M. Koller, The EuroBiotech Journal, 2019, 3, 32.

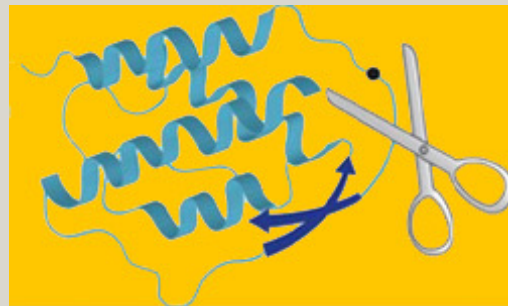
Poli(hidroxiálcanoatos)

separação e purificação

Impacto do custo de recuperação de PHAs no custo total do processo de produção:
até 50% do valor do produto

Uso de solventes: álcoois superiores e seus ésteres (p. ex. álcool isoamílico, acetato de amila, acetato de isoamila e óleo fúsel)

pureza superior a 99%, mas pode haver perda de propriedades

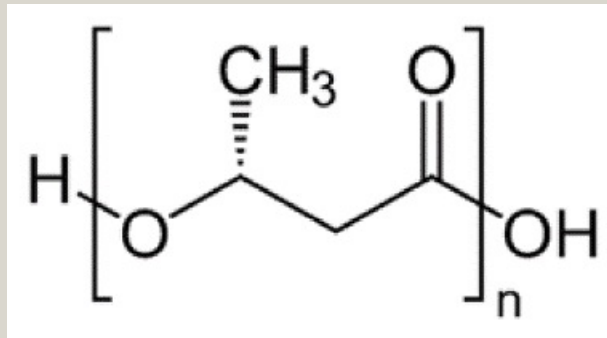


tratamento enzimático

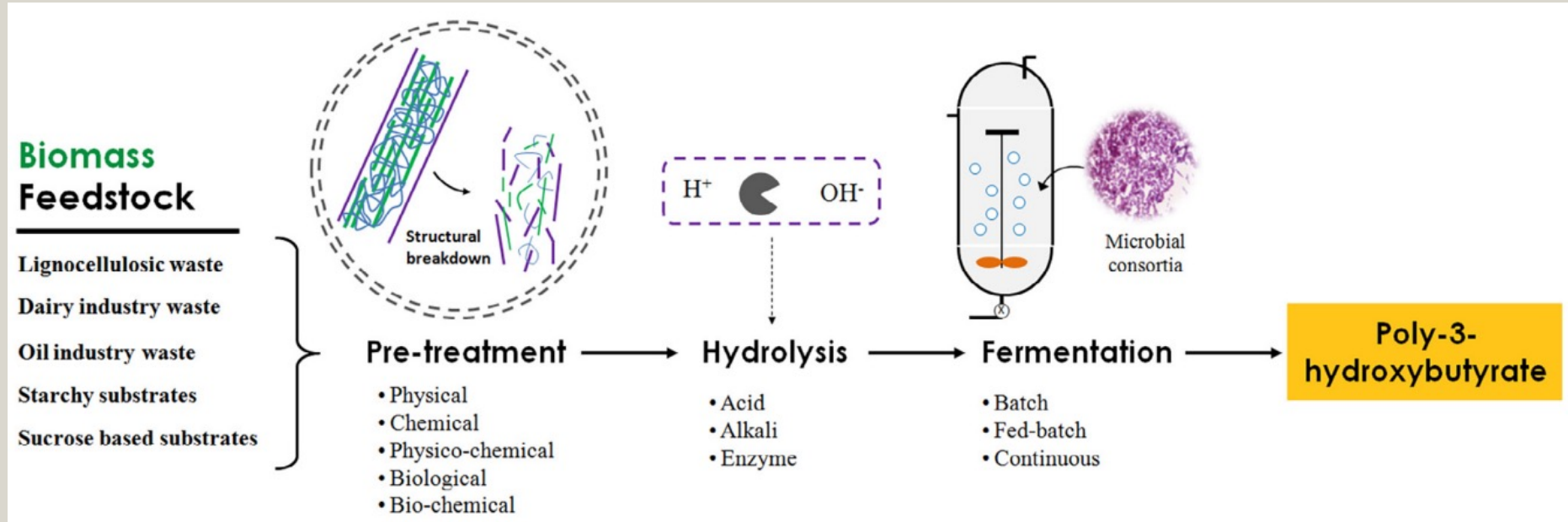
***Ralstonia eutropha* (*Cupriavidus necator*):** bromelina (89% de pureza do produto); pancreatina (90% de pureza do produto)

PHB

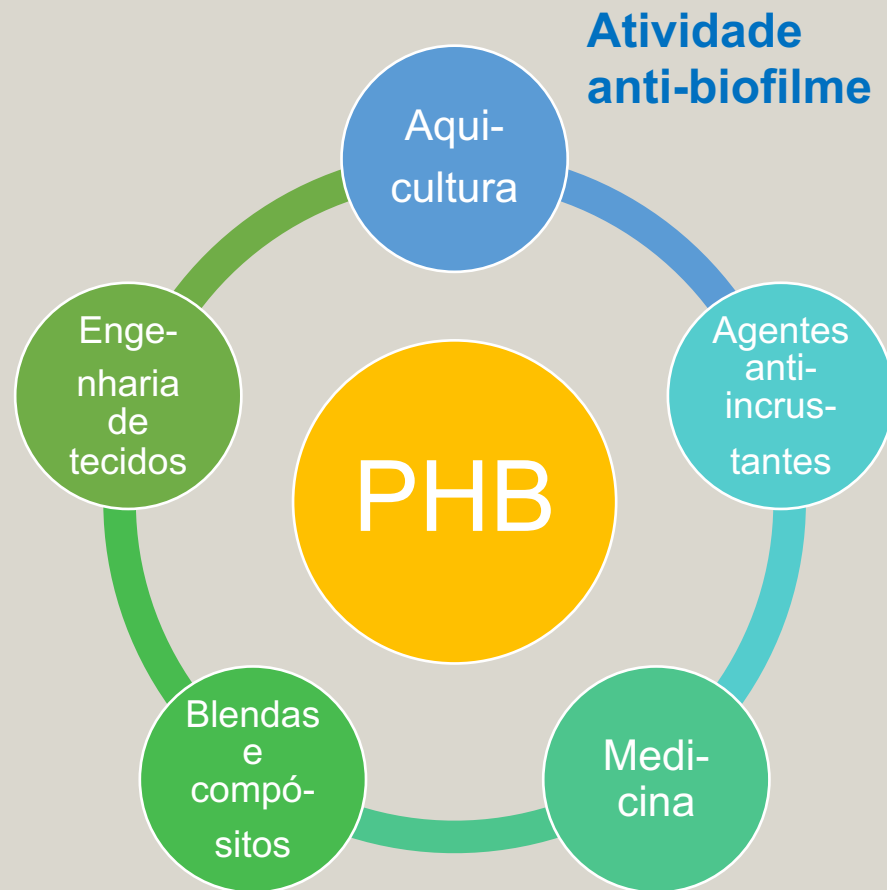
poli(3-hidroxi butirato)



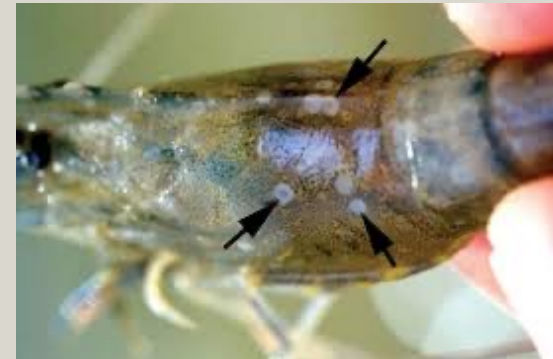
homopolímero composto por unidades monoméricas de **quatro átomos de carbono**



PHB



Artemia franciscana



Menor incidência de vibriose em camarões

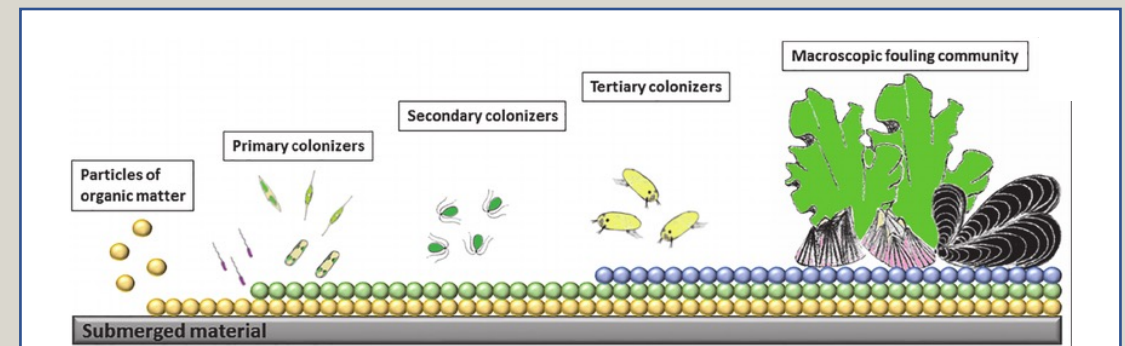


tilápia-do-Nilo
Maior resistência a patógenos

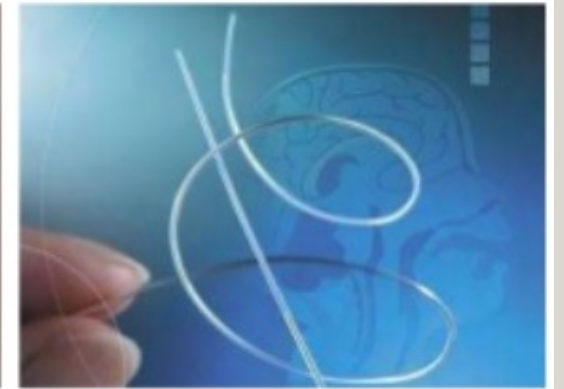
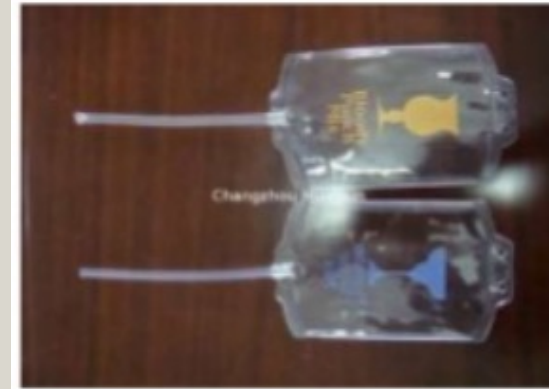
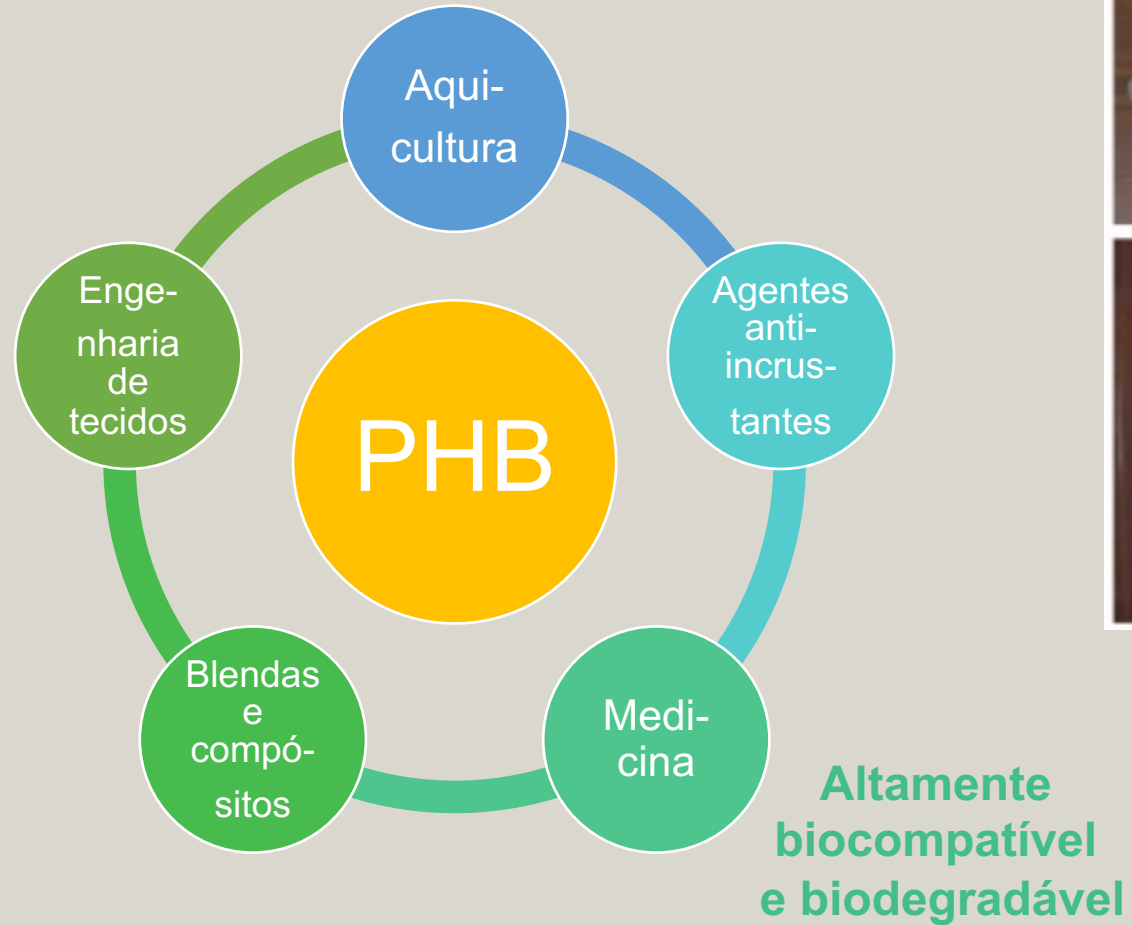
PHB



“Biofouling”



PHB



PHB



Vasta gama de possibilidades

Carbohydrate Polymers 250 (2020) 116867

Contents lists available at ScienceDirect

Carbohydrate Polymers

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbpol

ELSEVIER

Carbohydrate Polymers

Check for updates

Biopolymer blends of polyhydroxybutyrate and polylactic acid reinforced with cellulose nanofibrils

Deniz Aydemir^{a,b,*}, Douglas J. Gardner^b

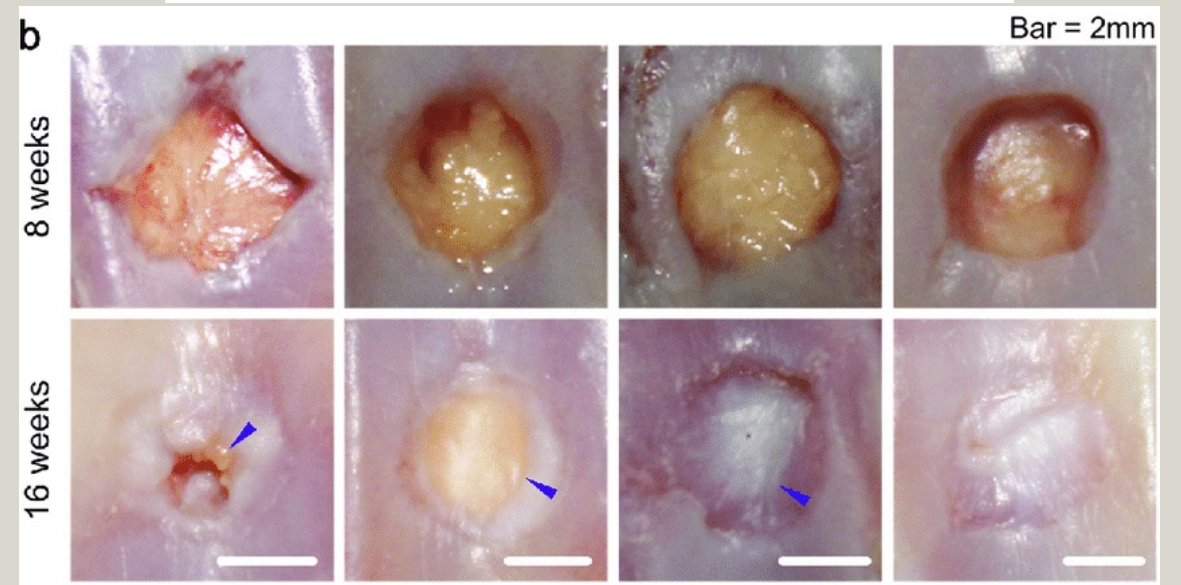
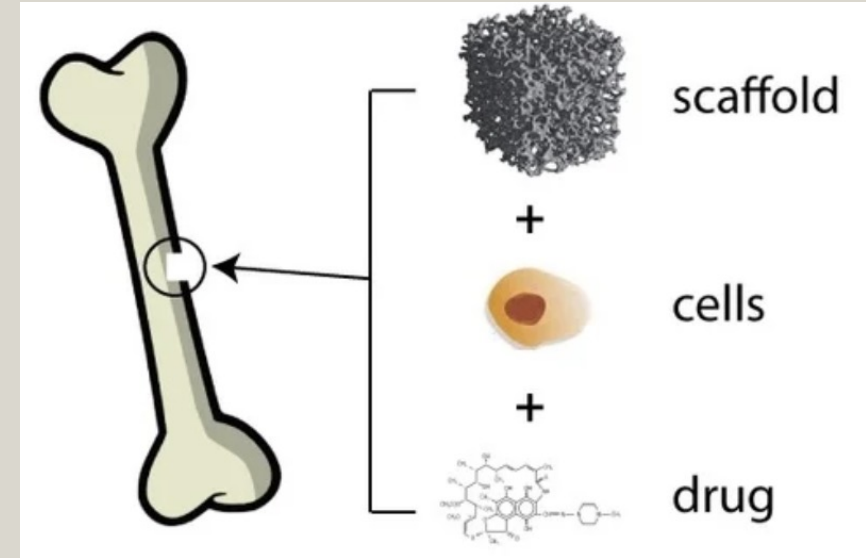
PHB-5PLA

PHB-5PLA-4CNFs

2019/06/13 09:11 H x2.0k 30 um x250 300 um

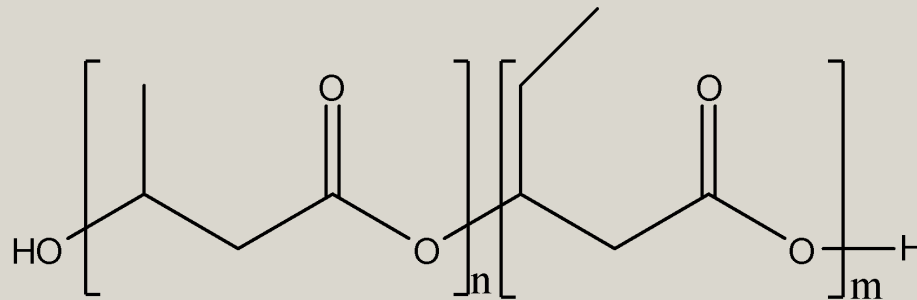
2019/06/13 13:00 HL x2.0k 30 um 4 HL x250 300 um

PHB



PHB-co-HV

poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxicvalerato)



copolímero composto por unidades monoméricas de **quatro e cinco átomos de carbono**



ENMAT Y1000P PHBV
polymer for injection molding
/ thermoforming



€18.15

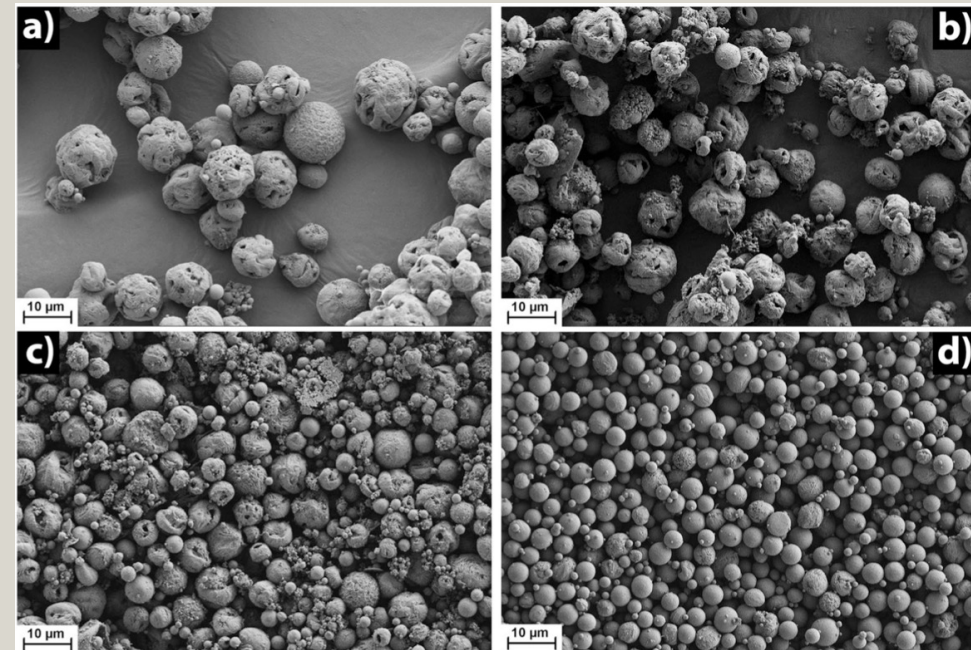
per KG



PHB-co-HV



embalagens, liberação controlada de fármacos, engenharia de tecidos

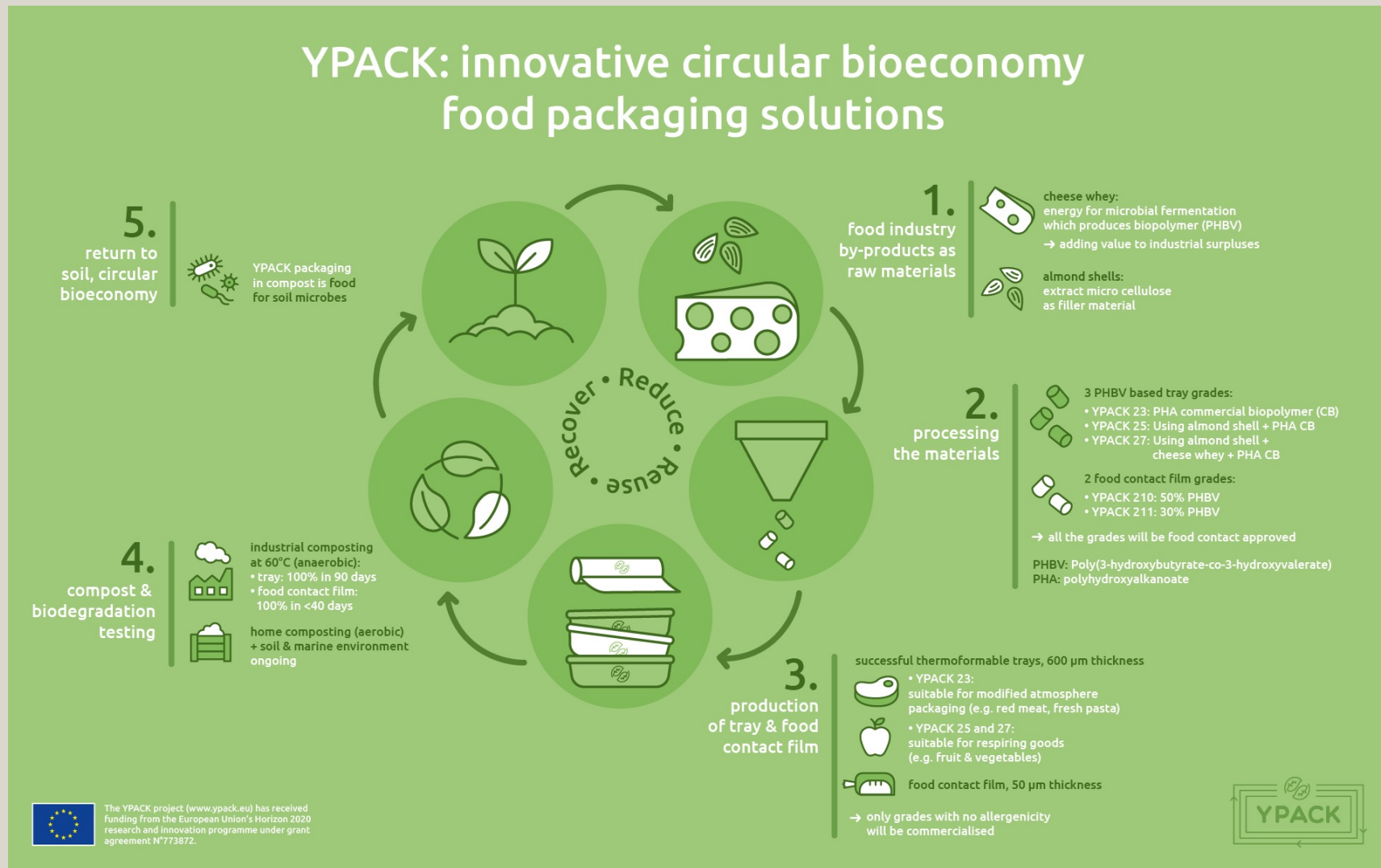


Fonte: Y. Farrag et al., J. Nanopart. Res. 2018, 20, 71.

Fonte: M. I. Ibrahim et al., Journal of Polymers and the Environment 2020, DOI: 10.1007/s10924-020-01946-x

Poli(hidroxic)alcanoatos

Instituto de Agroquímica Y Tecnología de Alimentos (España) - ypack.eu

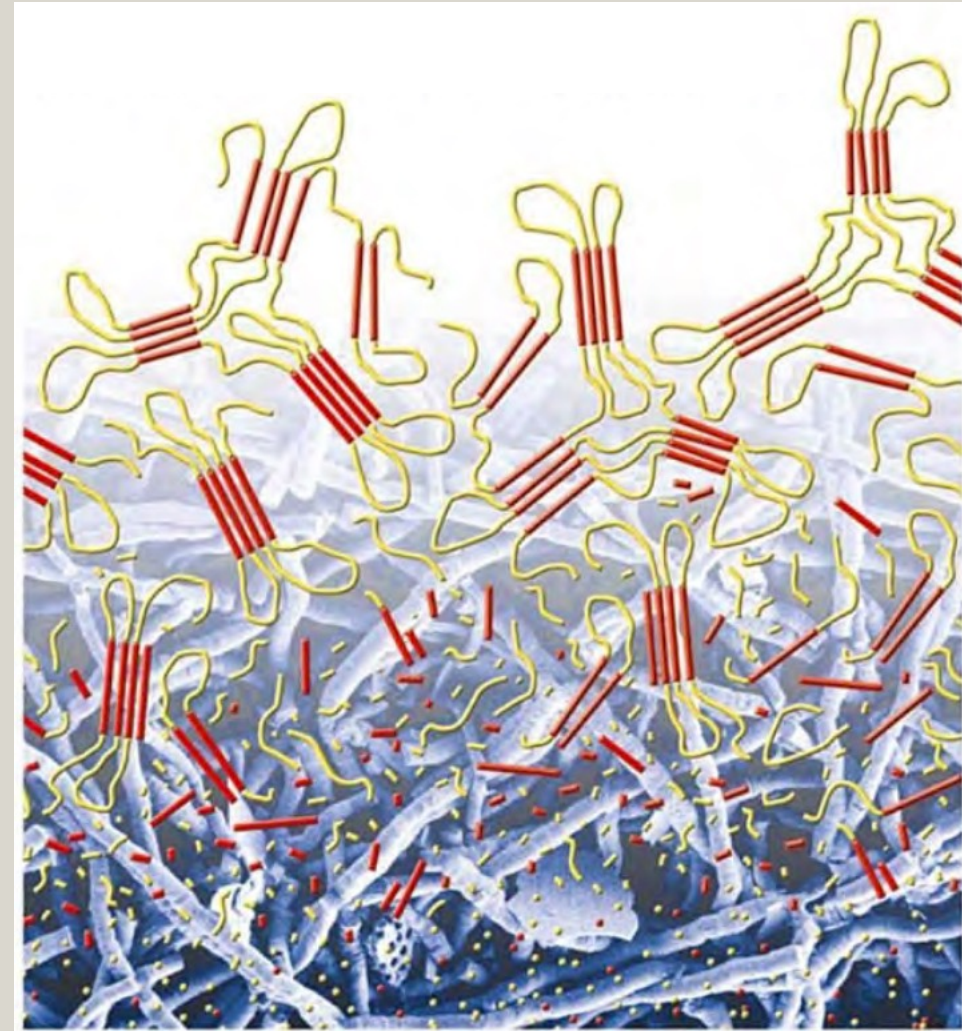


Degradação de polímeros

*processo ocasionado por vários fatores responsáveis pela **perda de algumas de suas propriedades físicas***

cisão da cadeia polimérica

quebra da estrutura no retículo cristalino



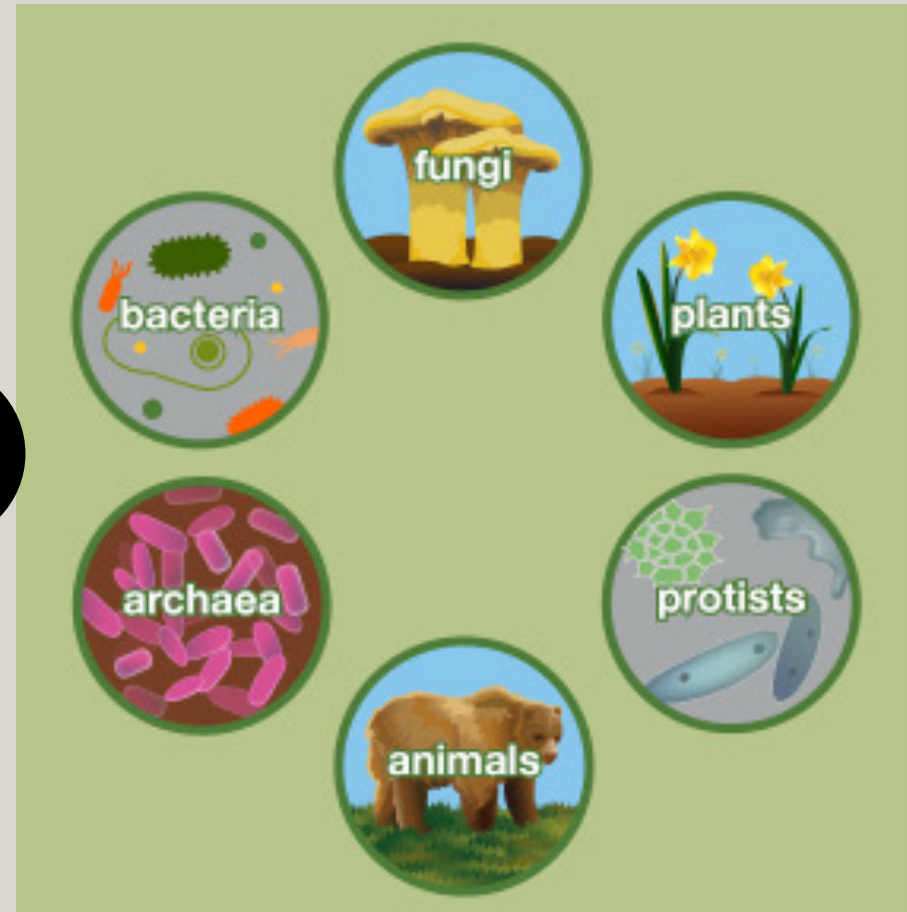
(Bio)degradação de polímeros

fatores abióticos



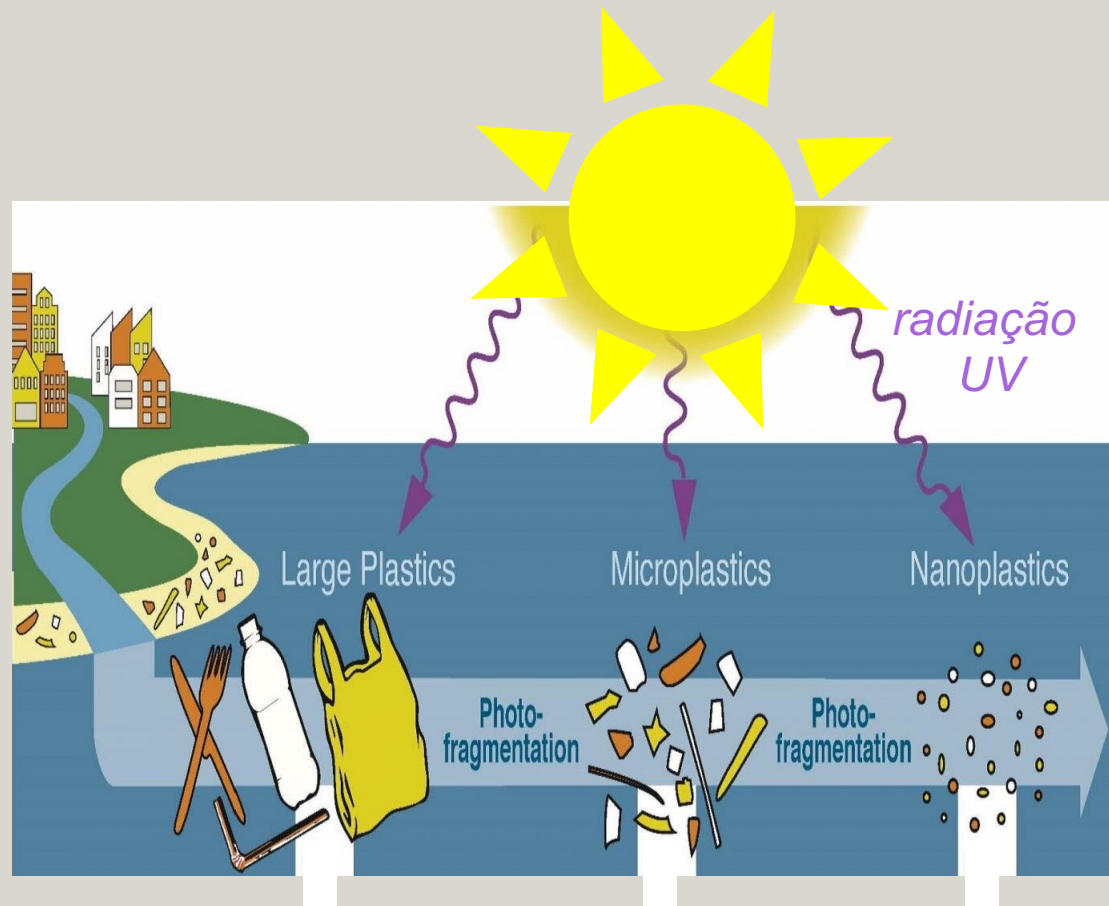
vs.

fatores bióticos

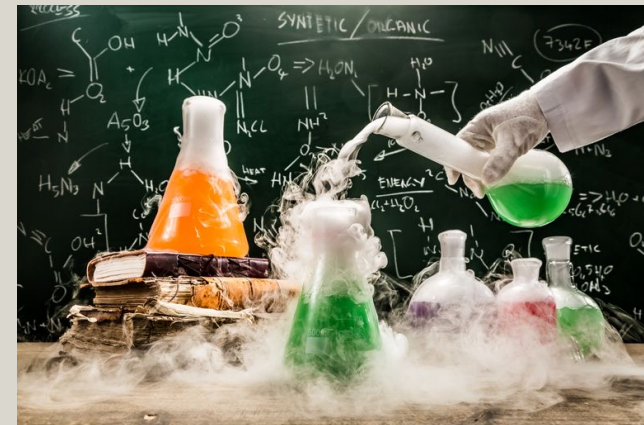


Degradação de polímeros

fotodegradação

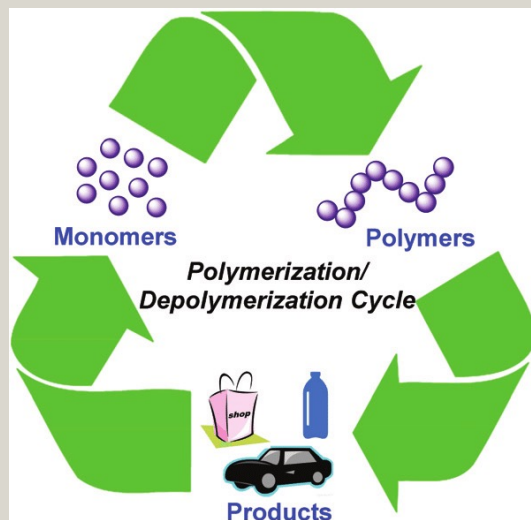
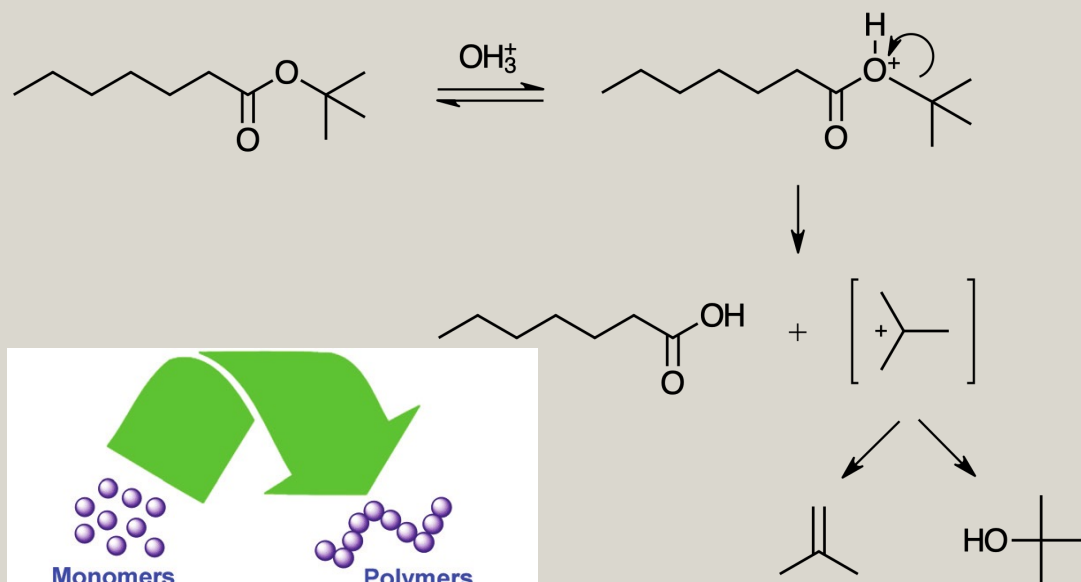


degradação química

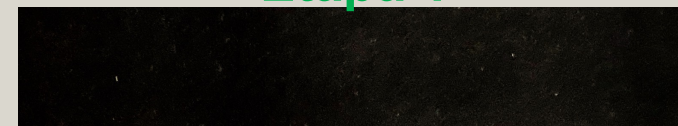


Degradação de polímeros

degradação por hidrólise



Etapa 1



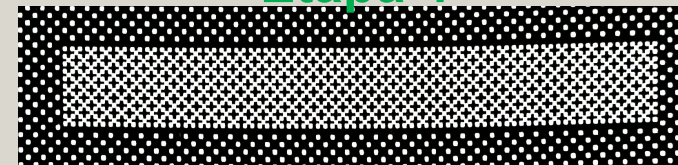
Etapa 2



Etapa 3



Etapa 4



Etapa 5

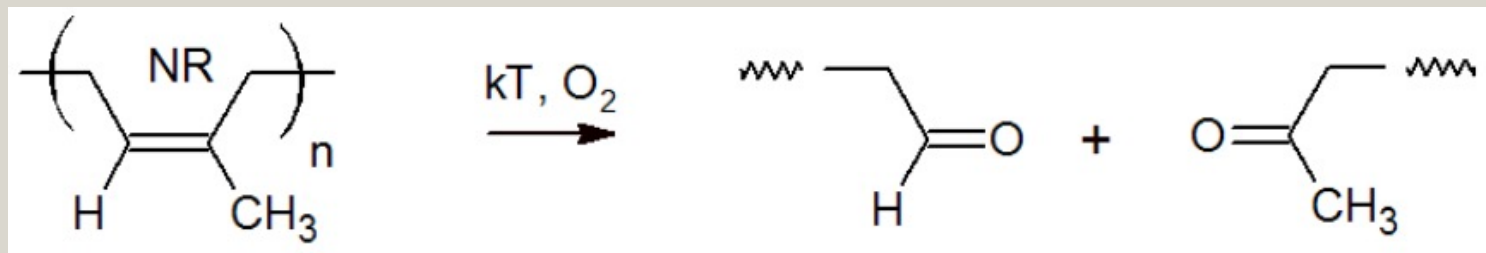
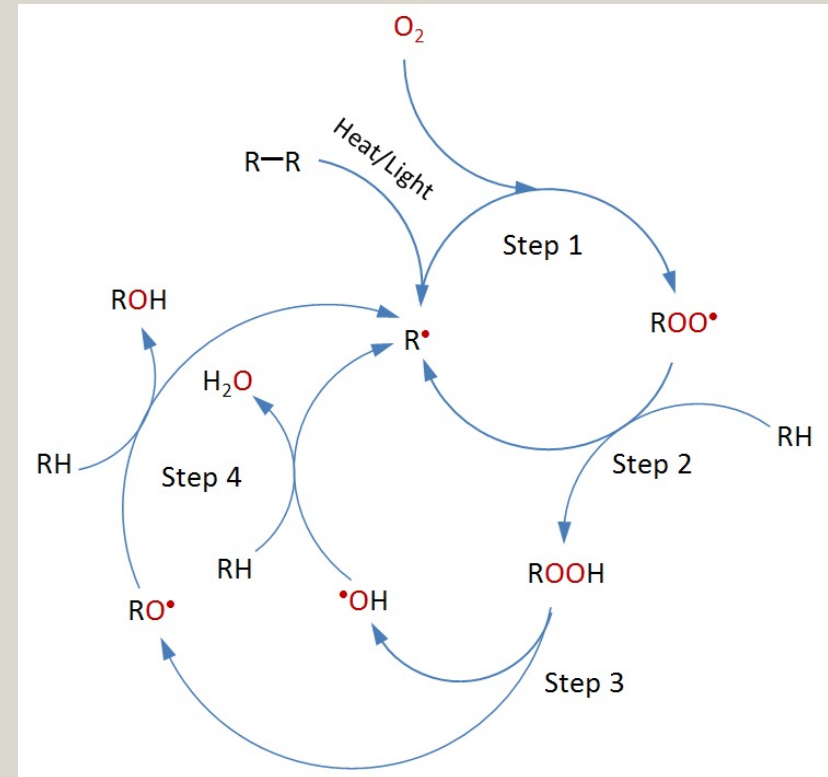


Degradação de polímeros

degradação por oxidação

introdução de átomos de **oxigênio** na estrutura do material

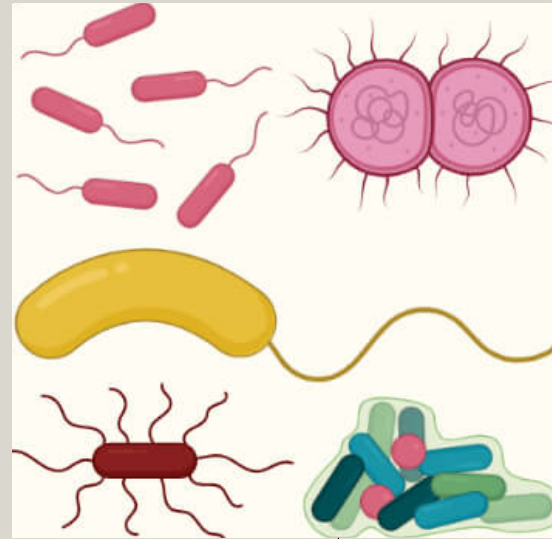
elastômeros insaturados são muito suscetíveis à oxidação devido à presença de **duplas ligações** no esqueleto polimérico e à **falta de cristalinidade**



Biodegradação de polímeros

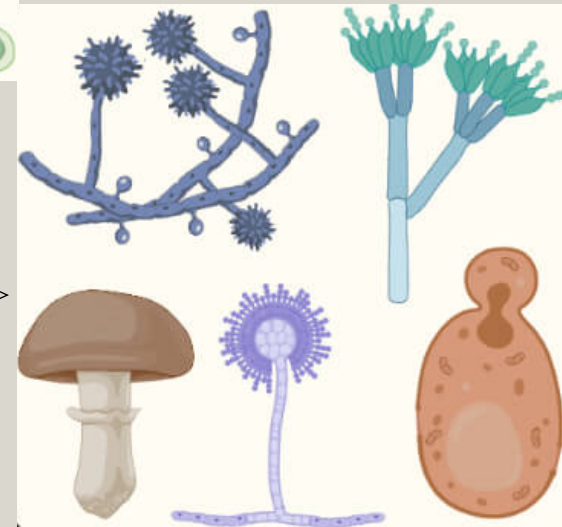


**degradação por
macrorganismos**



**degradação por
microrganismos**

*bactérias e
fungos*

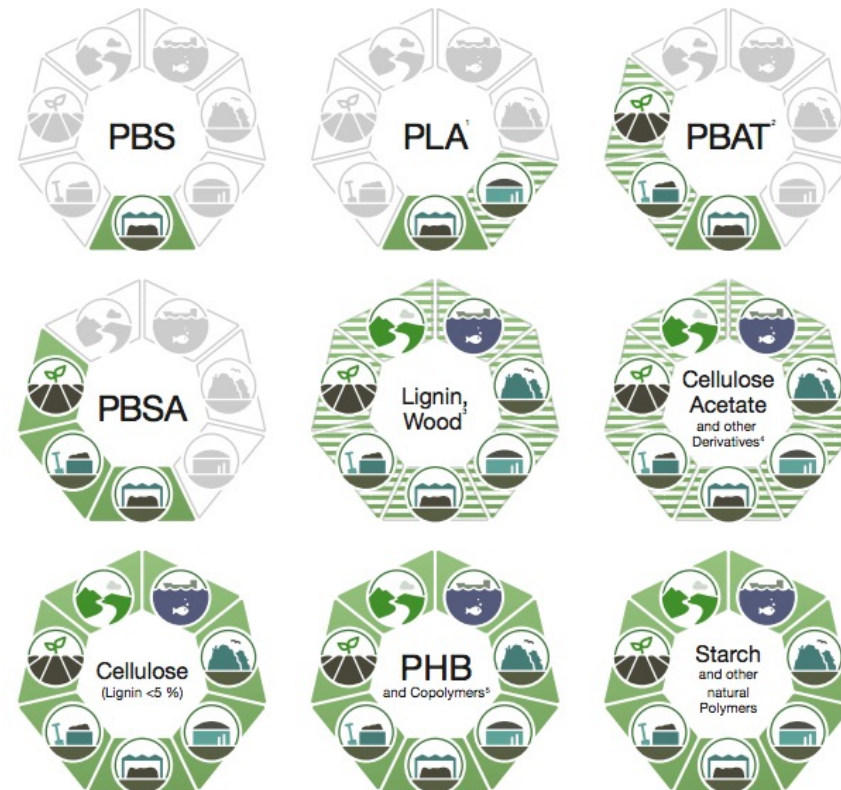


POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS COMERCIAIS

Fonte: KLOSS, J. R. Síntese e caracterização de poliuretanos biodegradáveis à base de poli(ϵ -caprolactona), 2007, 203f. Dissertação (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

Produtor	Marca Registrada	Aplicação	Materiais
Bayer	BAK 1095	Filmes e chapas	Poliéster amidas
Idroplast	Agribag	Distribuidor químico	Poli(álcool vinílico) PVA
Biotec	Bioplast	Filmes e chapas	Amido termoplástico
Novamont	MasterBi	Mantas protetoras de plantações e vasos	Amido / policaprolactona (PCL)
Solvay S.A.	CAPA,600	Liberção controlada de fertilizantes	Policaprolactona (PCL)
Cargill Dow	Eco PLA	Mantas protetoras de plantações e vasos	Poli(ácido láctico) (PLA)
Eastman	Eastar Bio	Cobertura de raízes	Copoliésteres
Novon	Degra-Novon	Mantas protetoras de plantações e vasos	Amido modificado
TPS, Inc.	Vinex	Embalagens para produtos químicos	Poli(álcool vinílico) PVA
BSL	Sconace II	Filmes e vasos	Amido modificado
Du Pont	Biomax	Mantas protetoras de plantações e vasos	Resinas poliéster
PHB Industrial	PHB	Embalagens, tubetes de reflorestamento e outras aplicações baseadas na injeção.	Poli(hidroxi)butirato (PHB) produzido por bactéria
Basf	Ecoflex	Fabricação de embalagens flexíveis, colaminação com papel filme para plasticultura.	Copoliéster de 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido terefálico
Basf	Ecobras	Embalagens injetadas, tubetes para reflorestamento, sacolas plásticas e embalagens para cosméticos	É um combinado do Ecoflex e um polímero vegetal à base de milho

1. **AMBIENTE MARINHO:** 30 °C, 90% de biodegradação em no máximo 6 meses
2. **ÁGUA DOCE:** 21 °C, 90% de biodegradação em no máximo 56 dias
3. **SOLO:** 25 °C, 90% de biodegradação em no máximo 2 anos
4. **COMPOSTAGEM DOMÉSTICA:** 28 °C, 90% de biodegradação em no máximo 12 meses
5. **COMPOSTAGEM INDUSTRIAL:** 58 °C, 90% de biodegradação em um período máximo de 6 meses
6. **DIGESTÃO ANAERÓBICA:** Termofílica 52 °C/mesofílica 37 °C; especificação padrão ainda não disponível, mas 90% geralmente considerado como completamente biodegradável
7. **ATERRO:** Nenhuma especificação padrão ou esquema de certificação disponível, uma vez que esta não é uma opção preferencial de fim de vida



THE CHEMISTRY OF BIODEGRADABLE PLASTICS

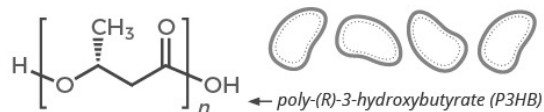
COMMON BIOPOLYMERS & SOURCES

POLYLACTIC ACID (PLA)



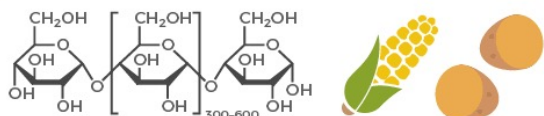
Obtained from fermented plant starch from corn, cassava, sugar cane or sugar beet.

POLYHYDROXYALKANOATES (PHAs)



Extracted from bacteria, which produce it via the fermentation of sugar or lipids.

THERMOPLASTIC STARCHES (TPS)



Starches from plant materials are heated with water, then mixed with plasticisers or other polymers.

EVERYDAY USES OF BIOPOLYMERS



Biodegradable coffee cups are paper cups with a PLA lining to make the paper waterproof.



PLA has the second largest production volume of any biopolymer (behind TPS). It is also used in plastic films, bottles, and food containers.



PLA and TPS both find use in the manufacture of plastic cutlery that's biodegradable.



TPS is also used in food waste bags and some magazine wrappers. PHAs have fewer uses, but have medical uses such as in surgical sutures.

ADVANTAGES AND DISADVANTAGES

GLOBAL PLASTIC PRODUCTION



Use of bioplastics is increasing, but they still account for less than 1% of the global plastics market (as of 2018).

CONDITIONS FOR BIODEGRADING



Compostable plastics need specific conditions to break down - and take much longer to do so completely if they go to landfill instead of being recycled. However, they still break down faster than conventional plastics.



Biodegradable plastics are more expensive than plastics derived from fossil fuels on weight basis, and require land to grow raw materials. However, the greenhouse gas emissions associated with their production are lower.



© Andy Brunning/Compound Interest 2019 - www.compoundchem.com | Twitter: @compoundchem | FB: www.facebook.com/compoundchem
This graphic is shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 licence.

