



20T2060

Tecnologia de Biopolímeros

Profa. Talita M. Lacerda
talitalacerda@usp.br

PROGRAMAÇÃO DA DISCIPLINA

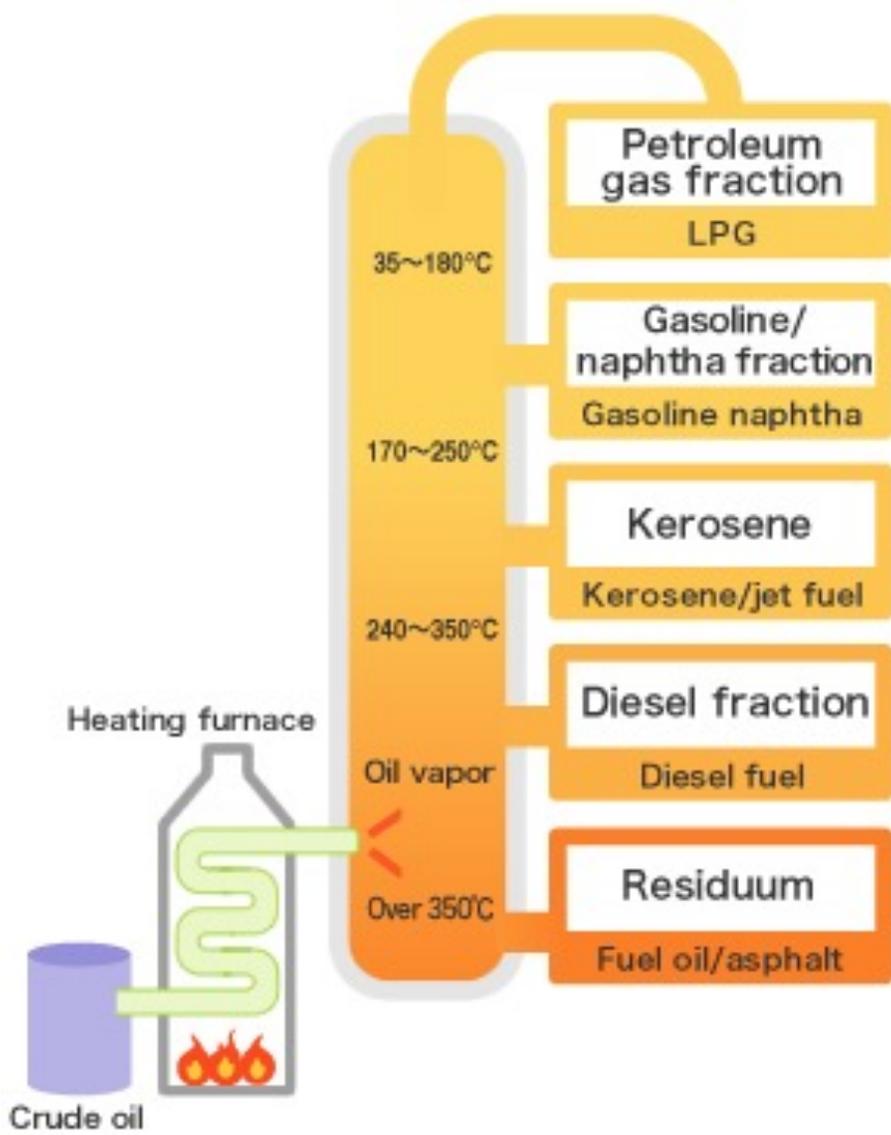
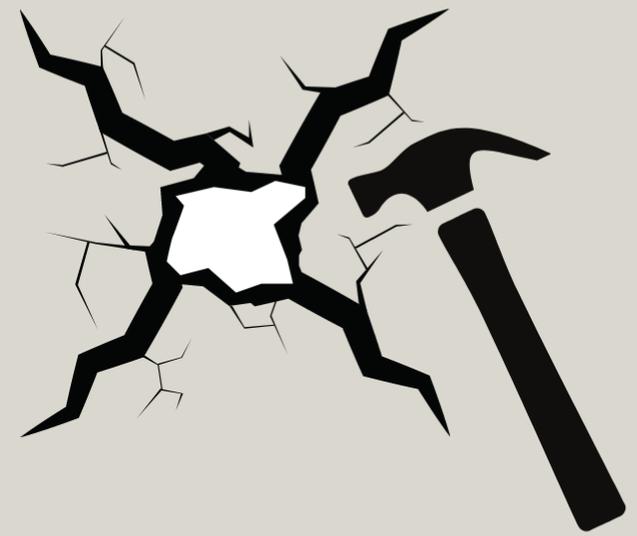
Data	Atividade	Data	Atividade
09/Setembro	Contextualização	04/Novembro	Apresentação dos problemas
16/Setembro	Polímeros: conceitos básicos	11/Novembro	Celulose
23/Setembro	Polímeros: conceitos básicos	18/Novembro	Amido
30/Setembro	Rotas não-fósseis para etileno, propileno, glicerol, etilenoglicol e ác.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

monômeros

polímeros

CRAQUEAMENTO DO PETRÓLEO

- **Craqueamento catalítico:**
quebra de moléculas maiores em moléculas menores



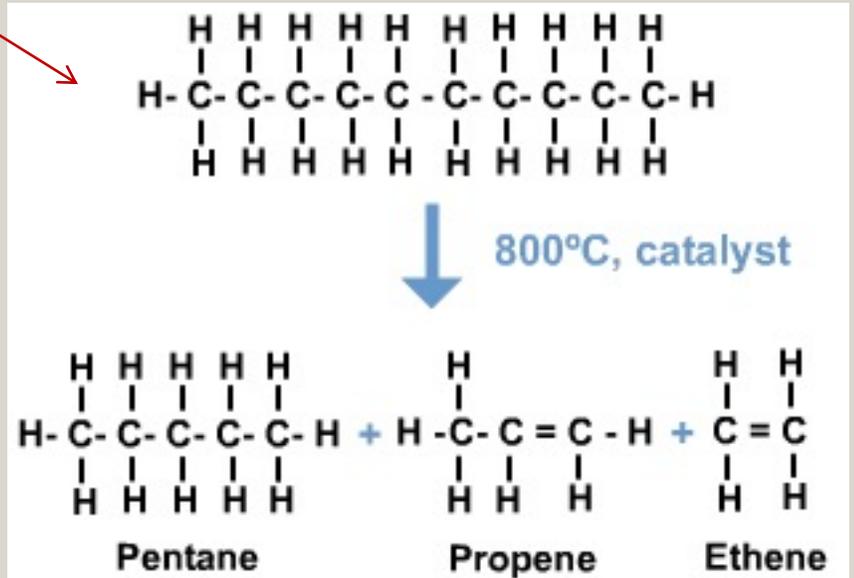
C1 – C4

C5 – C12

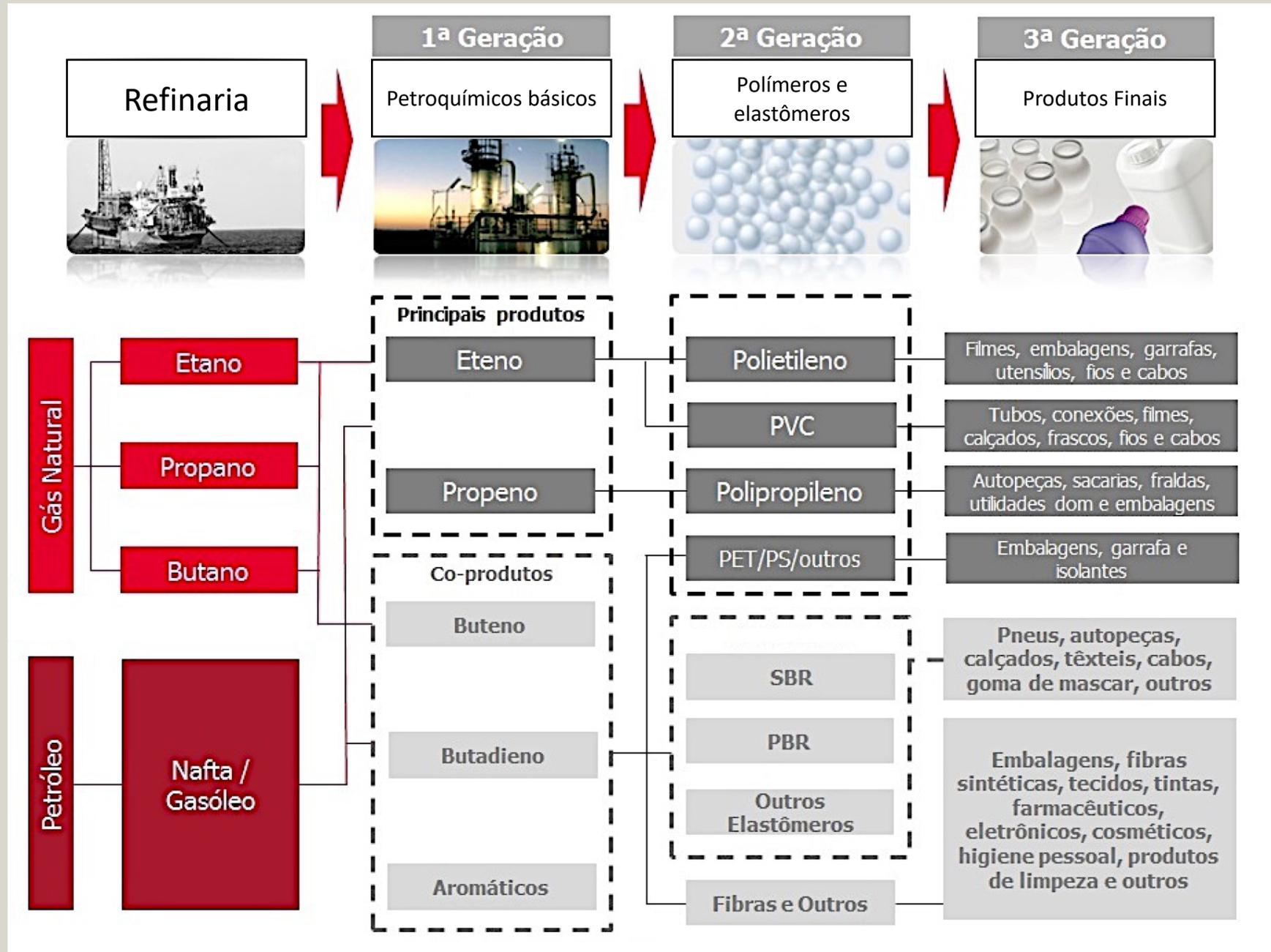
C9 – C15

> C14

Asfalto, etc.



CRAQUEAMENTO DO PETRÓLEO





MONÔMEROS E POLÍMEROS DERIVADOS DE FONTES RENOVÁVEIS

Substituição de matérias-primas fósseis por alternativas sustentáveis

Busca por opções que levem a materiais recicláveis e/ou biodegradáveis



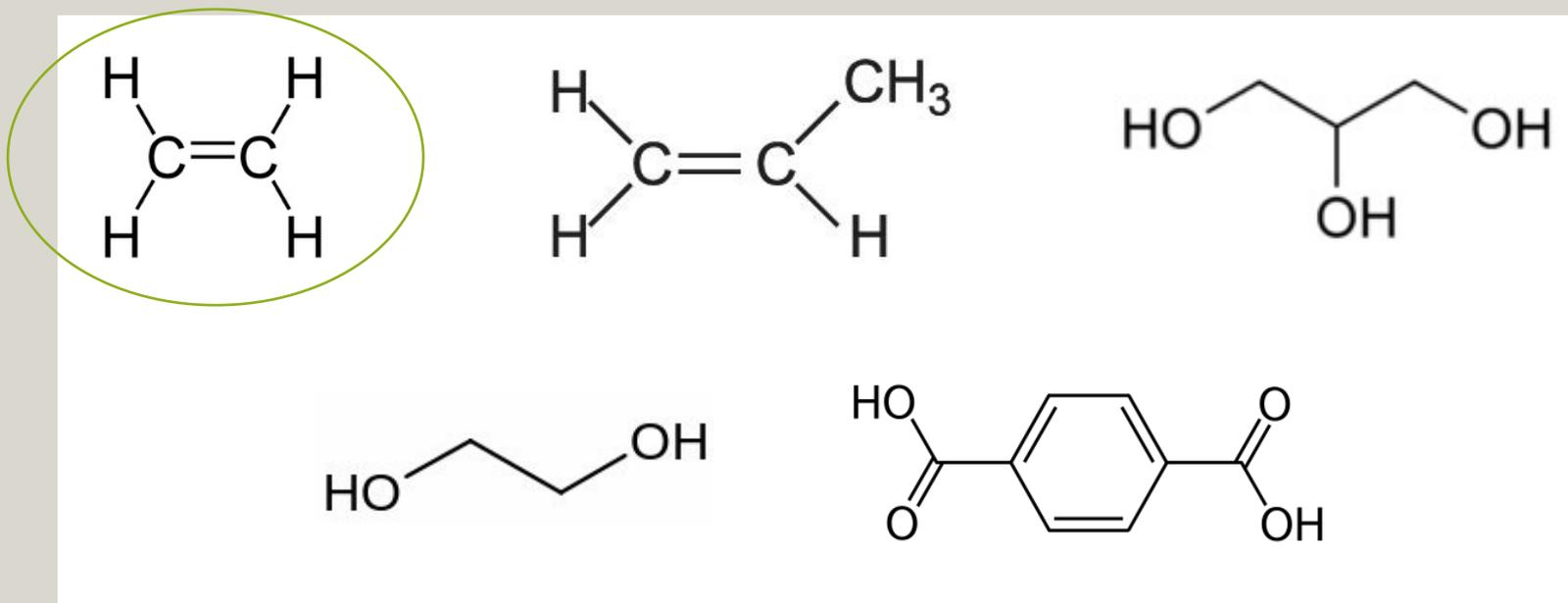
REQUISITOS

VIABILIDADE
ECONÔMICA

PROPRIEDADES
IGUAIS OU
SUPERIORES*

**resistência térmica e mecânica, processabilidade e compatibilidade*

Rotas não-fósseis para a obtenção de monômeros usuais



etileno, propileno, glicerol e derivados, etilenoglicol, ácido tereftálico...

MONÔMEROS
"VERDES"



Composto químico de maior utilização no setor industrial
(2020: 200 milhões de toneladas)

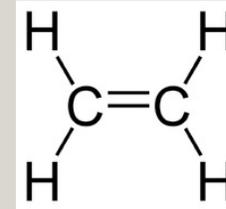
Aplicações diversas

✧ **Rotas clássicas de obtenção:**

Destilação seca da hulha

Desidrogenação do etano

Craqueamento do petróleo



Temperatura ambiente:
gás incolor

T_m : ~ - 170 °C; T_b : ~ - 104 °C

✧ Alternativamente:

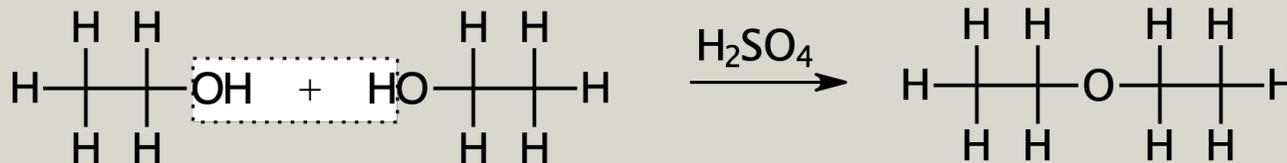
Desidratação do álcool etílico

Método clássico de produção do éter etílico

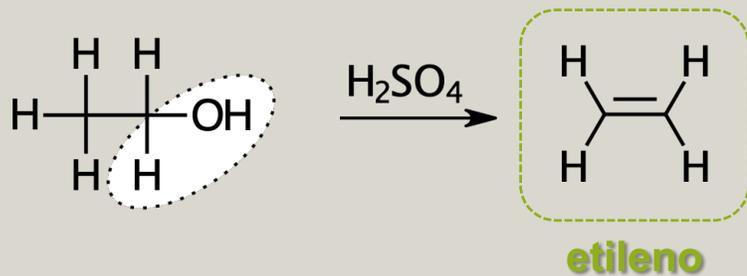
↓ T: produção de éter etílico; ↑ T: produção de etileno

ETILENO

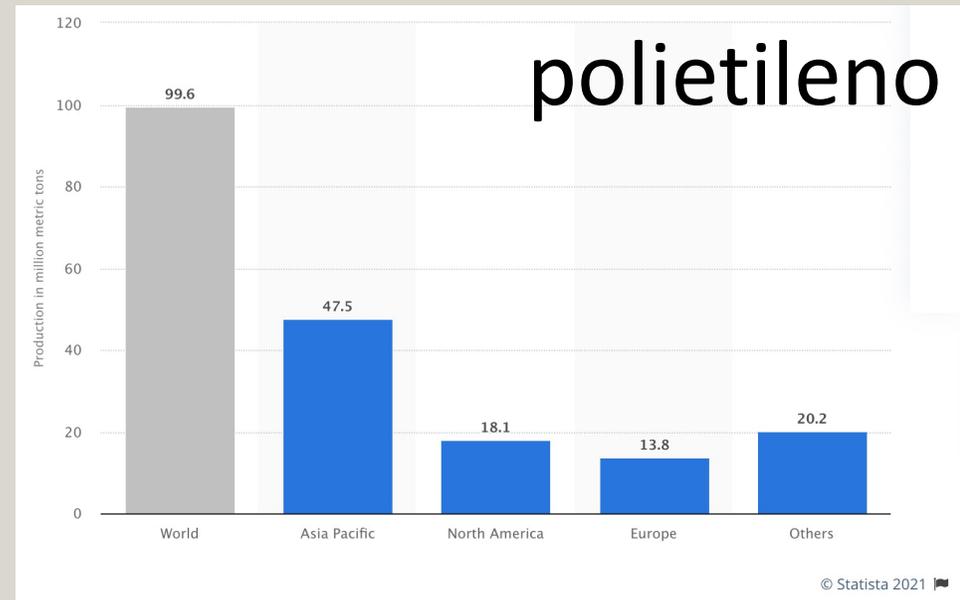
desidratação intermolecular



desidratação intramolecular



shorturl.at/hvBXY



Brasil:

2° maior produtor de etanol do mundo

Country/Region	2018	2017	2016	2015	2014
 United States	16,061	15,936	15,413	14,807	14,313
 Brazil	7,920	6,860	6,760	7,200	6,760
 European Union	1,430	1,400	1377	1387	1445
 China	1,050	860	845	1387	635
 Canada	480	470	436	436	510
 Thailand	390	370	322	334	310
 Argentina	290	290	264	211	160
 India	400	210	275	195	85
Rest of World	549	414	490	391	865
World total	28,570	26,810	26,182	25,774	25,083

US: ~60 milhões de litros em 2018

BR: ~30 milhões de litros em 2018

A PARTIR DE FONTES RENOVÁVEIS

Corn ethanol plant in the United States



Sugarcane ethanol plant in Brazil

POLIETILENO "VERDE"

Polietileno verde x Polietileno fóssil



Tecnologia: A rota de produção a partir da cana-de-açúcar produz eteno verde na mesma qualidade e pureza do eteno petroquímico, gerando polímeros de iguais propriedades físicas e químicas

Braskem:
200 000 toneladas
por ano

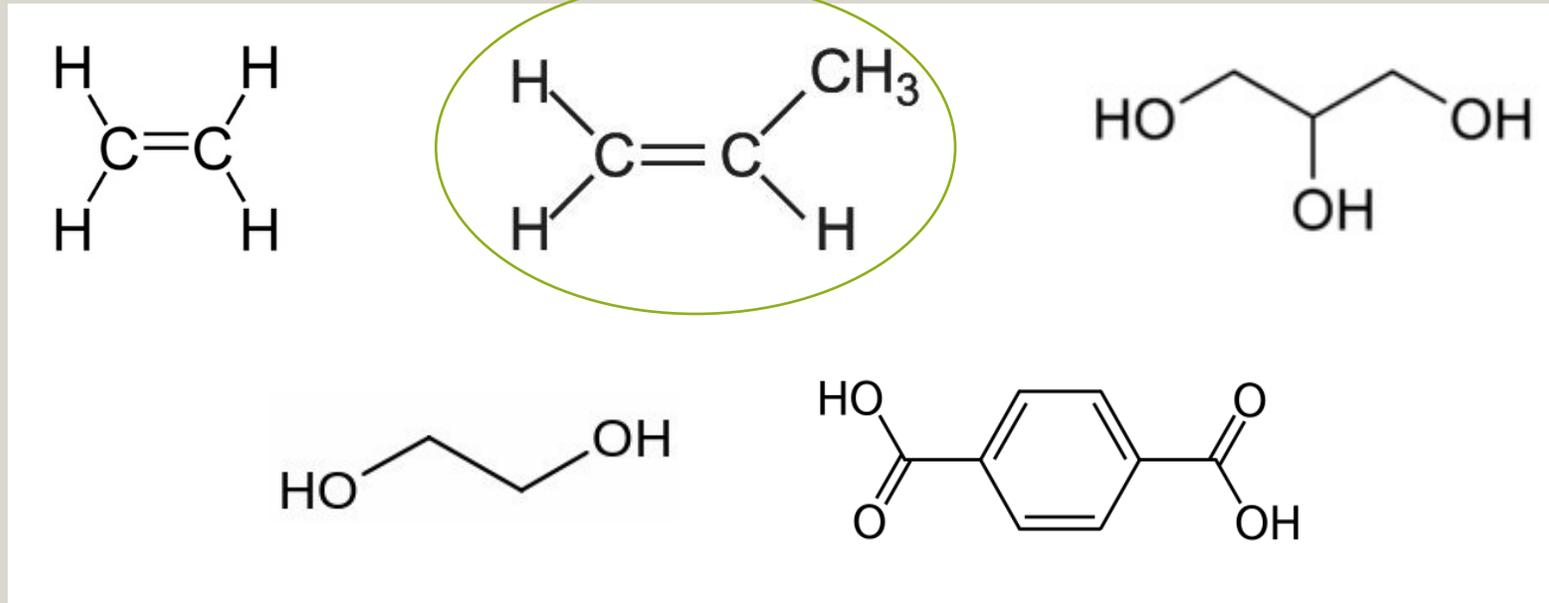


shorturl.at/quOW8



MONÔMEROS
"VERDES"

Rotas não-fósseis para a obtenção de monômeros usuais



etileno, propileno, glicerol e derivados, etilenoglicol, ácido tereftálico...



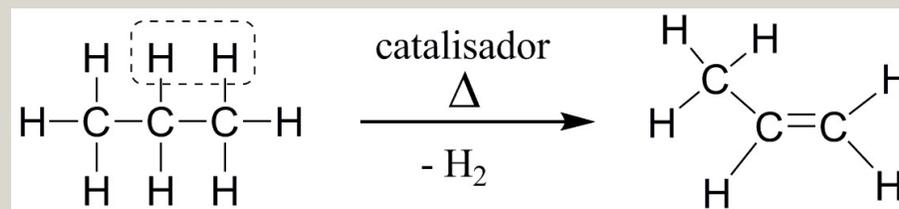
PROPILENO

2º composto químico de maior utilização no setor industrial (2020: 110 milhões de toneladas)

✧ Rotas clássicas de obtenção:

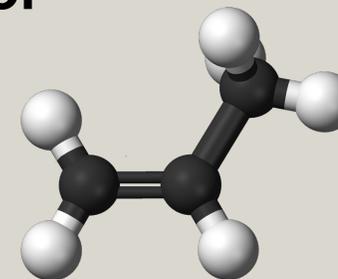
Subproduto das refinarias de petróleo e gás natural

Desidrogenação do propano



Temperatura ambiente: gás incolor

T_m : ~ - 185 °C; T_b : ~ - 48 °C



Rota alternativa de obtenção:

A partir do etanol, via diferentes mecanismos

Possibilidade análoga ao caso do etileno produzido a partir de etanol de cana-de-açúcar

DOI 10.1007/s11237-019-09595-5

Theoretical and Experimental Chemistry, Vol. 55, No. 1, March, 2019 (Russian Original Vol. 55, No. 1, January-February, 2019)

CATALYTIC TWO-STEP PROCESS FOR THE PRODUCTION OF PROPYLENE FROM BIOETHANOL

**Y. I. Pyatnitsky, L. Yu. Dolgikh, L. M. Senchilo,
L. A. Staraya, and P. E. Strizhak**

UDC 544.47:544.344

On the basis of analysis and thermodynamic calculations of the reaction paths of the catalytic conversion of ethanol a two-step process is proposed for the production of propylene from bioethanol and catalysts for its implementation. The catalyst of the first step is used to convert the ethanol into acetone, and the catalyst of the second step is used to convert acetone into propylene. This makes it possible to get high selectivity for the target product.

Key words: *ethanol, propylene, acetone, two-step process.*

Problema atual:
BAIXOS RENDIMENTOS

POLIPROPILENO
"VERDE"

Anuário de Investimentos do RS 2021

Compartilhar      

PETROQUÍMICA Notícia da edição impressa de 23/02/2021. Alterada em 24/02 às 15h08min

Braskem investirá US\$ 61 milhões para ampliar produção de plástico verde

JC

A notícia sobre a ampliação da unidade foi antecipada pelo Jornal do Comércio, em matéria publicada em 6 de dezembro do ano passado. A Braskem também não abandonou a ideia de produzir o polipropileno verde, proposta que foi levantada desde a inauguração do complexo de polietileno verde (ocorrida em 24 de setembro de 2010).

Fonte: https://www.jornaldocomercio.com/_conteudo/economia/2021/02/779785-braskem-investira-us-us-61-milhoes-para-ampliar-producao-de-plastico-verde.html

13/09/2012 às 16h50

Polipropileno a partir do etanol depende de estímulos, diz Braskem

Por Sérgio Ruck Bueno | Valor



POLIPROPILENO
"VERDE"



Technical data sheet

Product name:

Terralene® PP 3509

Date of issue:

09 October 2017

Version: 1.1

Designation of product, preparation and manufacturer

Trade name:

Terralene® PP 3509

Use of product:

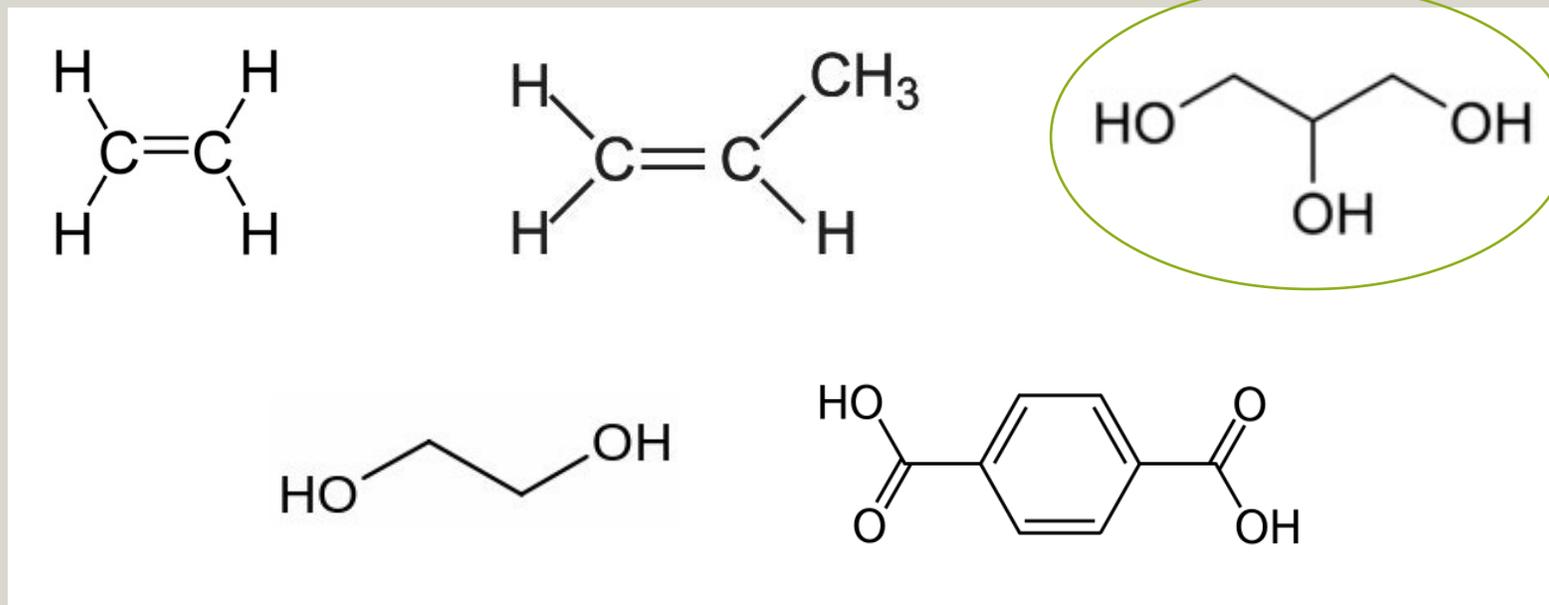
Polypropylen copolymer blend with biobased high density polyethylene. The biobased carbon content (BCC) is 33 % (calculated). Suitable for injection moulding applications such as bins.

Manufacturer:

FKuR Kunststoff GmbH
Siemensring 79
D - 47 877 Willich
Phone: + 49 (0) 2154 / 92 51-0
Fax: + 49 (0) 2154 / 92 51-51
Mail: info@fkur.com
Web: www.fkur.com



Rotas não-fósseis para a obtenção de monômeros usuais



etileno, propileno, glicerol e derivados, etilenoglicol, ácido tereftálico...

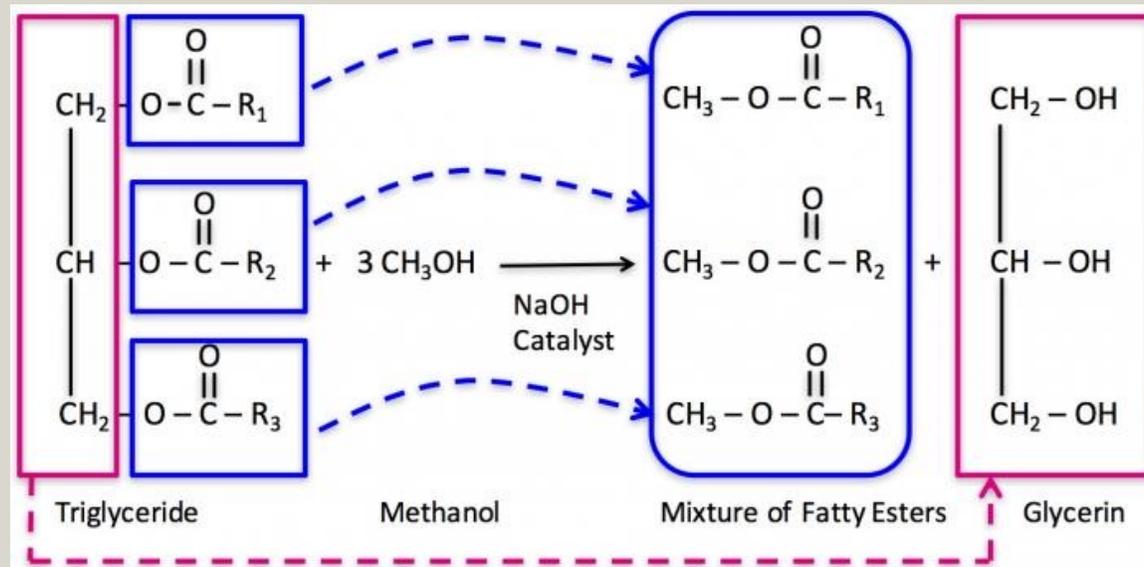
MONÔMEROS
"VERDES"



GLICEROL

Subproduto majoritário da indústria de biodiesel

Reação de transesterificação de triglicerídeos



Grande volume de produção (expectativa de 4 Mt em 2024) e preços continuamente decrescentes (atualmente 0,1 US\$/kg)

Necessidade de buscar novas aplicações para o glicerol



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Bioresource Technology

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



Review

Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers



Xiaolan Luo¹, Xumeng Ge¹, Shaoqing Cui, Yebo Li*

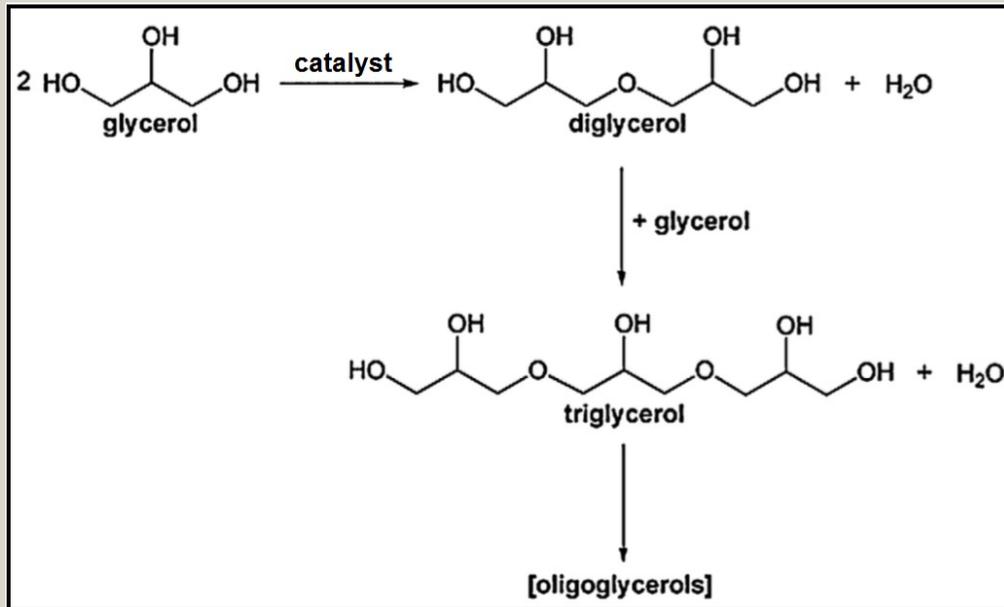
Department of Food, Agricultural and Biological Engineering, The Ohio State University/Ohio Agricultural Research and Development Center, 1680 Madison Ave., Wooster, OH 44691-4096, USA

H I G H L I G H T S

- Crude glycerol components vary with the feedstock and biodiesel production methods.
- Routes for direct conversion of crude glycerol to high-value products are reviewed.
- Low product yield and productivity and impacts of impurities are major issues.
- Low production issues may be addressed by techniques developed with pure glycerol.
- Strategies for addressing the impurity issues are discussed.

GLYCEROL

GLYCEROL

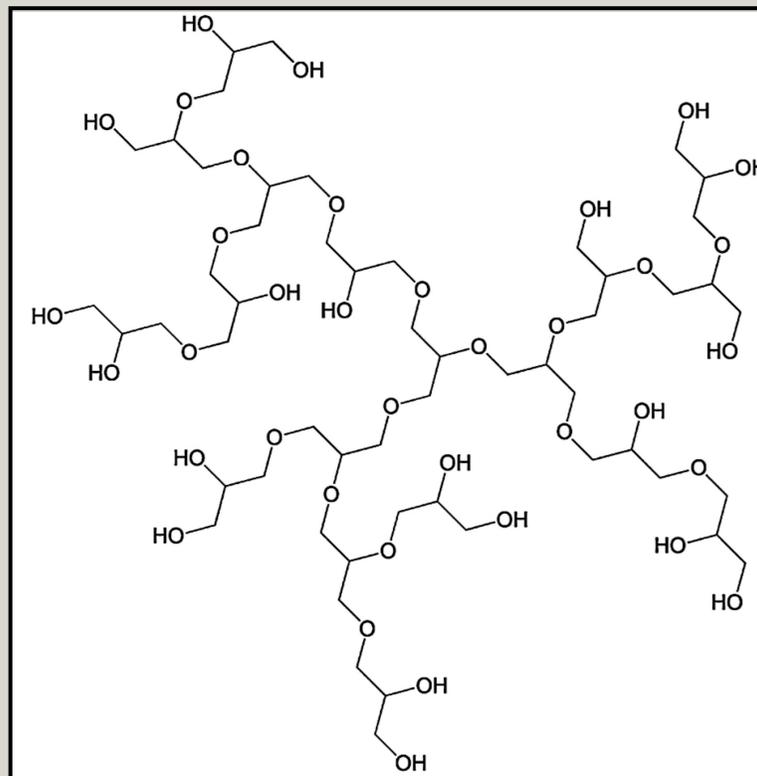


Esterificação apenas de hidroxilas primárias

oligogliceróis lineares

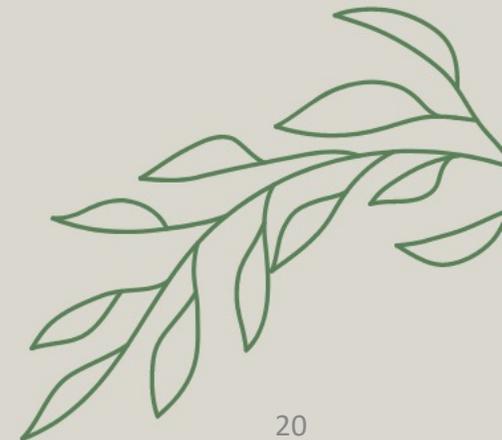
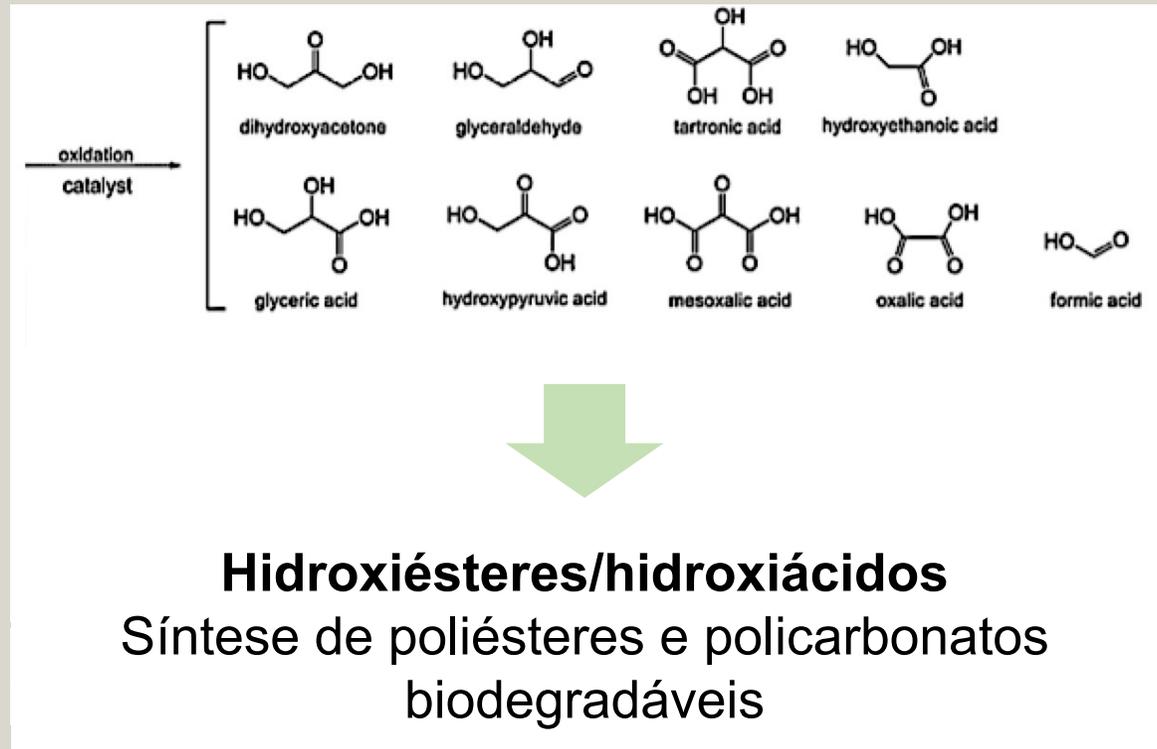
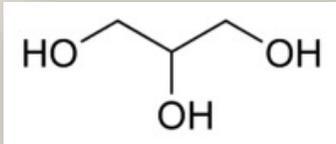
oligogliceróis ramificados

Esterificação envolvendo hidroxilas secundárias



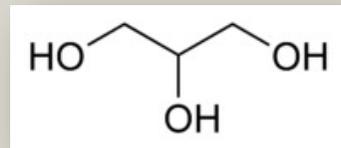
Conversão do glicerol a produtos de maior valor agregado

GLICEROL



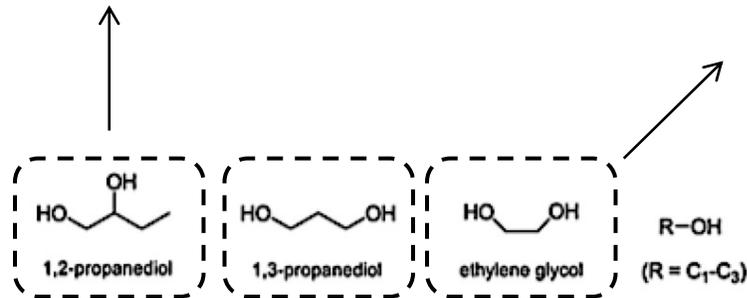
GLICEROL

Conversão do glicerol a produtos de maior valor agregado

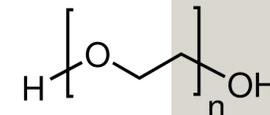


resinas de poliésteres,
detergentes líquidos, fármacos,
cosméticos, tintas...

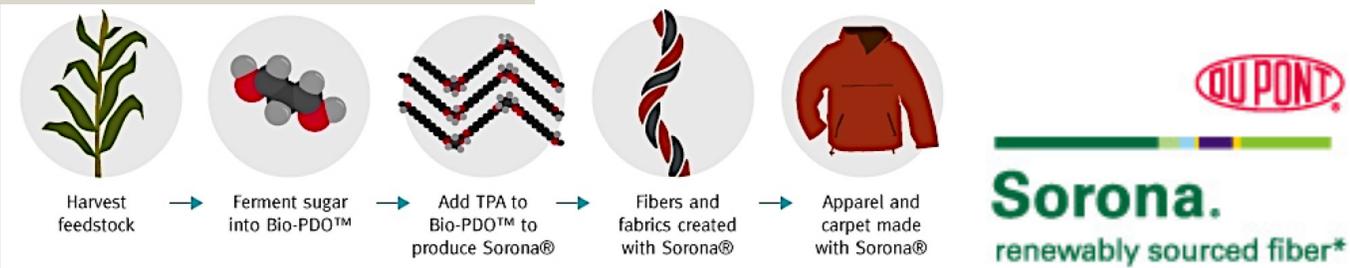
hydrogenolysis
catalyst



polietilenoglicol
(poliéter com
várias aplicações)

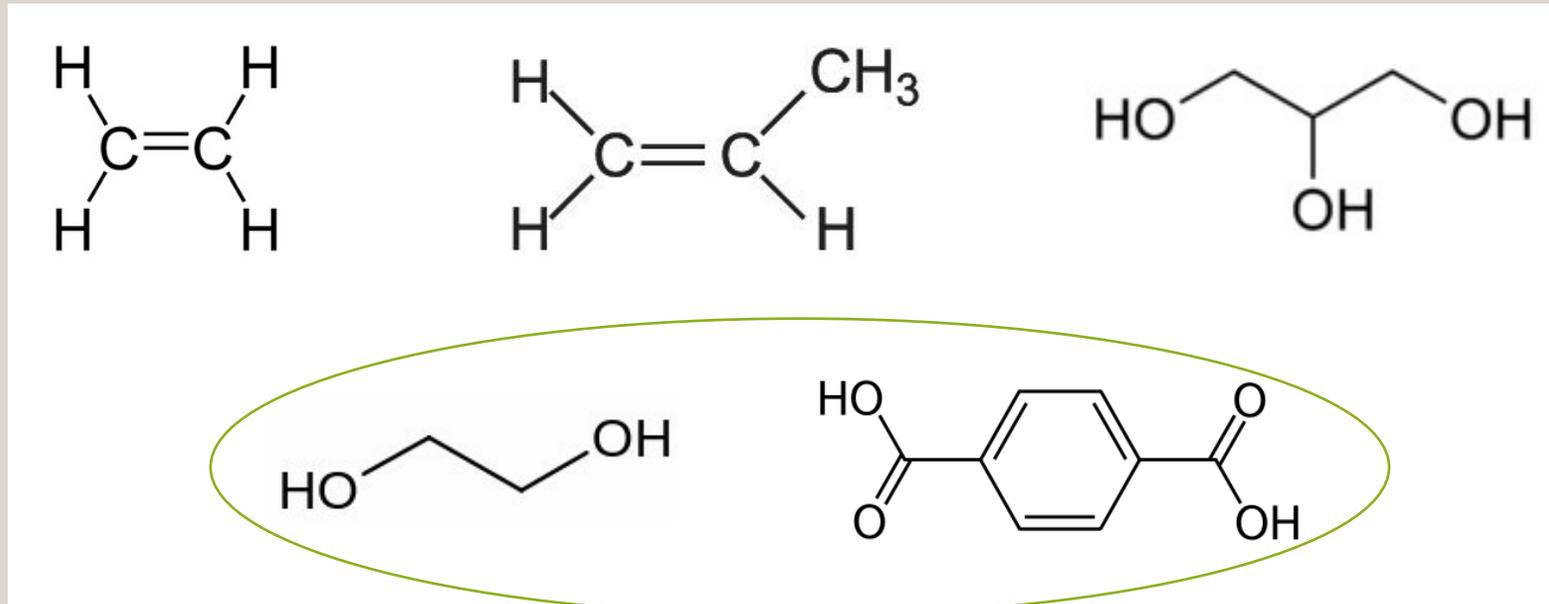


+ ácido tereftálico



MONÔMEROS
"VERDES"

Rotas não-fósseis para a obtenção de monômeros usuais

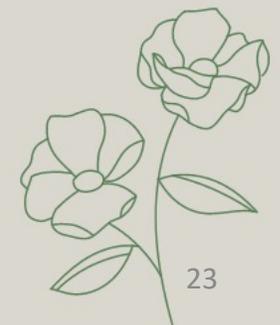
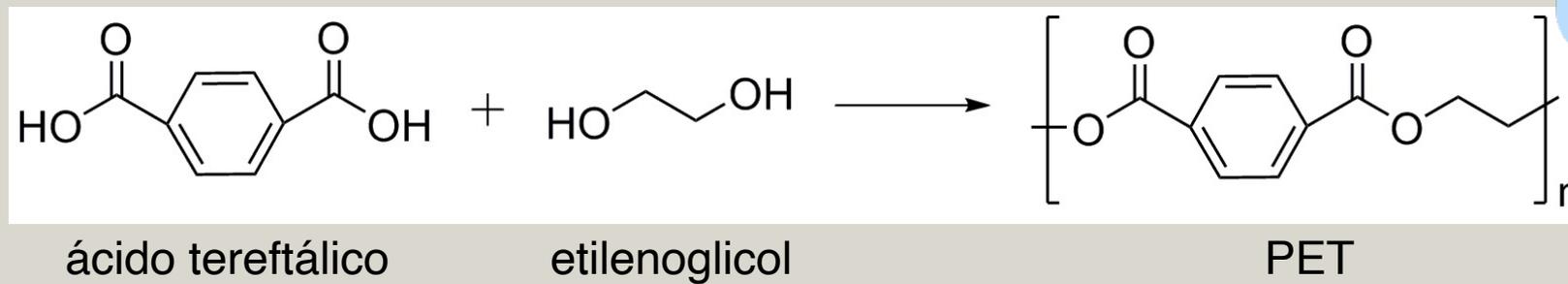
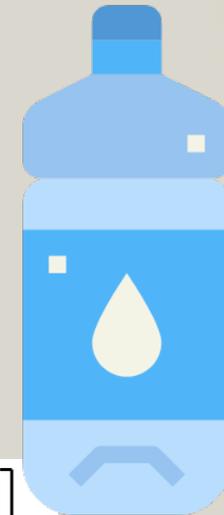
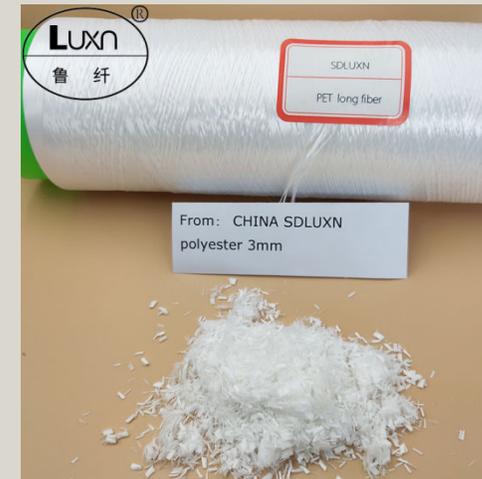
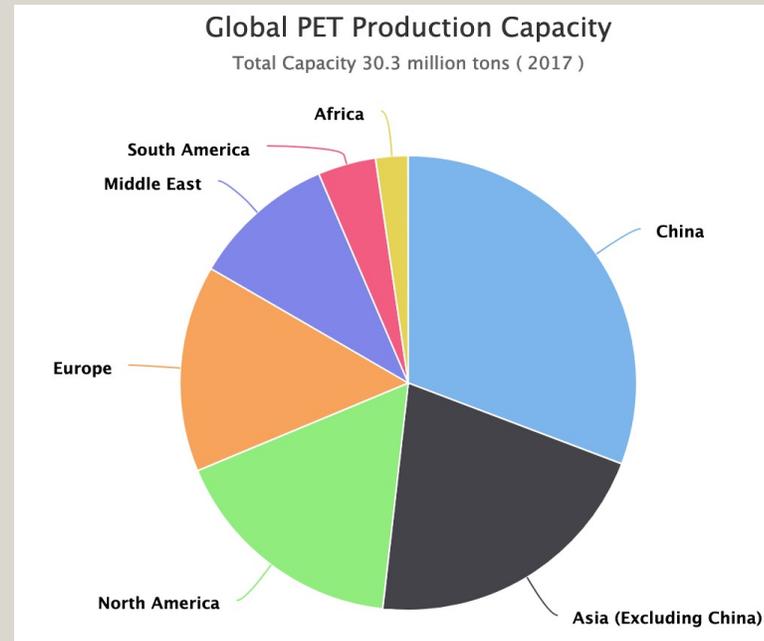


etileno, propileno, glicerol e derivados, etilenoglicol, ácido tereftálico...



ÁCIDO TEREFTÁLICO + ETILENOGLICOL

Polietileno tereftalato (PET)



ÁCIDO TEREFHTÁLICO

Produção global de ácido tereftálico em 2016:
80 milhões de toneladas (aumento de 6% ao ano)

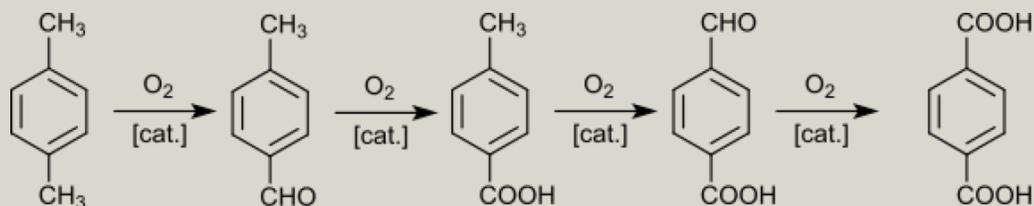
Aplicações:

Principal precursor do PET – fibras têxteis e garrafas de bebidas



✧ Rota industrial de produção:

Oxidação do *p*-xileno (fonte fóssil)

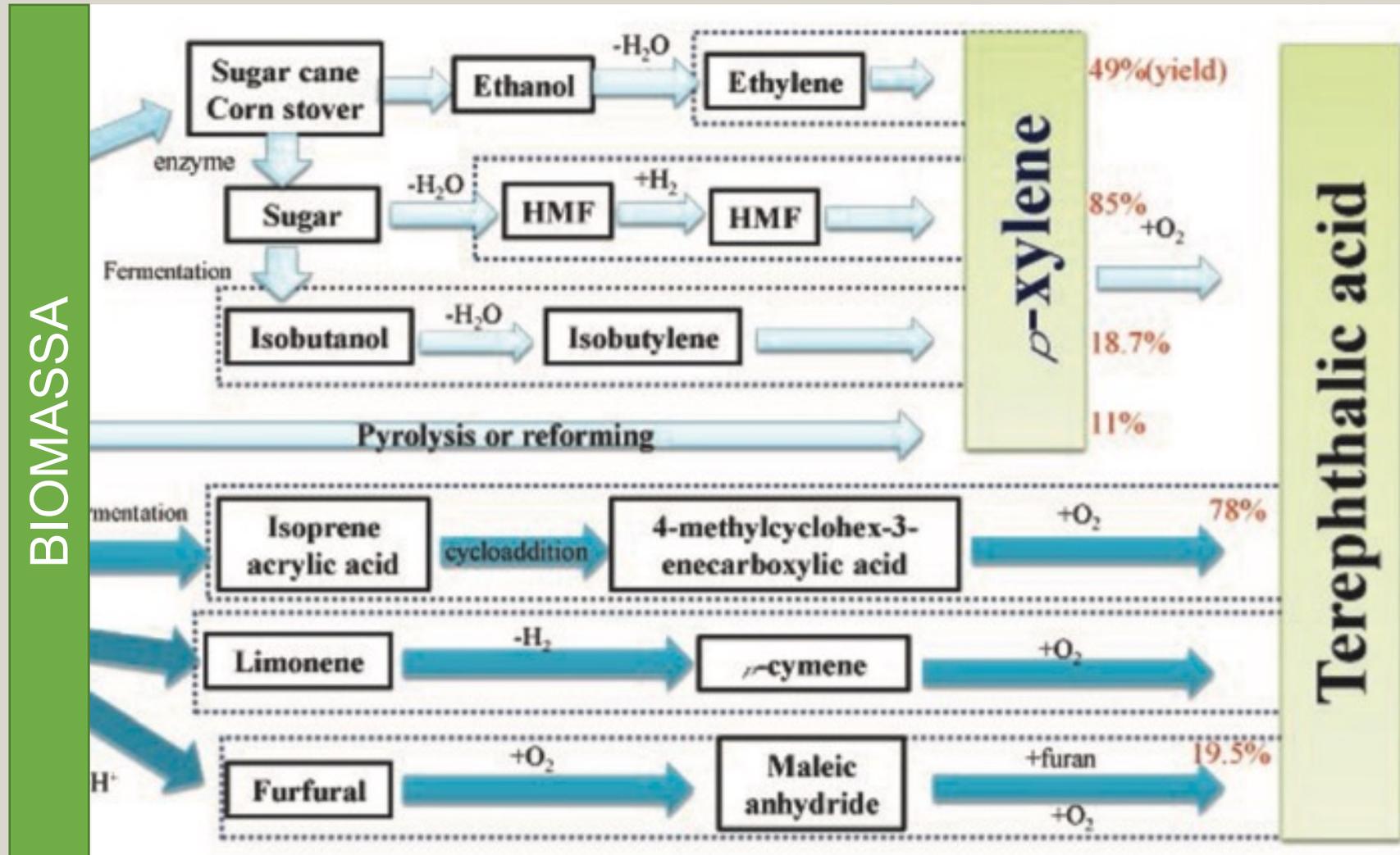


Temperatura ambiente: sólido branco

T_m : ~ 300 °C ; T_b : Decompõe-se



Rotas alternativas de produção a partir da biomassa

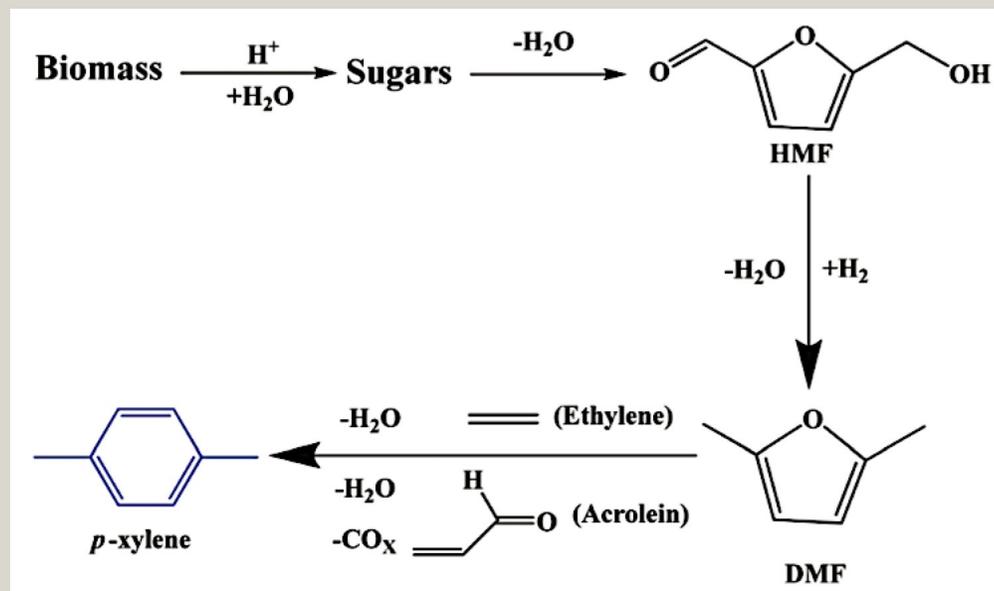


ÁCIDO TEREFTÁLICO

✧ 7 rotas alternativas de produção:

4 rotas para a produção de *p*-xileno e 3 rotas para a produção direta de ácido tereftálico

Síntese de *p*-xileno via 5-hidroximetilfurfural (HMF)



Desvantagens:

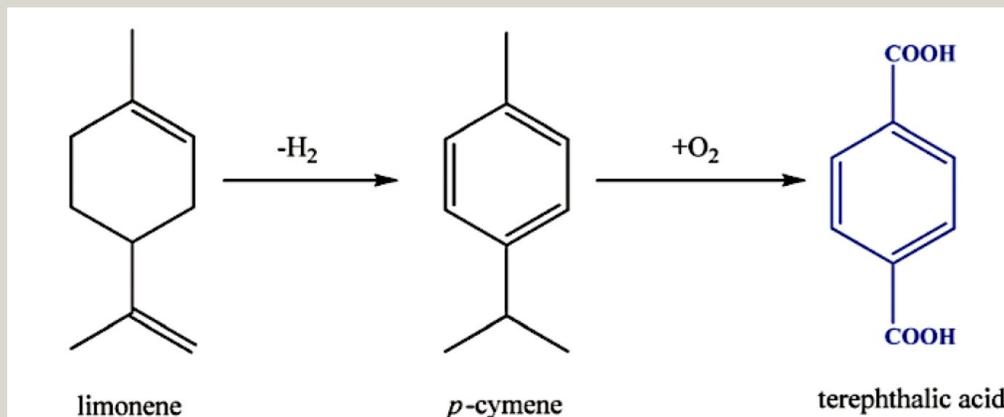
- **Custo** da produção de HMF a partir da biomassa
- **Reações laterais** na etapa de conversão de HMF a DMF (seleção criteriosa de solventes e catalisadores)

✧ 7 rotas alternativas de produção:

4 rotas para a produção de *p*-xileno e 3 rotas para a produção direta de ácido tereftálico

Síntese de ácido tereftálico a partir do limoneno

- Composto extraído de **casca de frutas cítricas**
- Síntese envolve apenas **duas etapas**



Desvantagens:

- Capacidade de produção é **limitada**
- **Concorre** com as aplicações em alimentos e cosméticos

Principais aplicações:

Produção de fibras de poliéster e em formulações anti-congelamento



✧ Rotas industriais de produção:

A partir do etileno (eteno)

A partir de monóxido de carbono (comum em países com grandes reservas de carvão – p. ex. China)

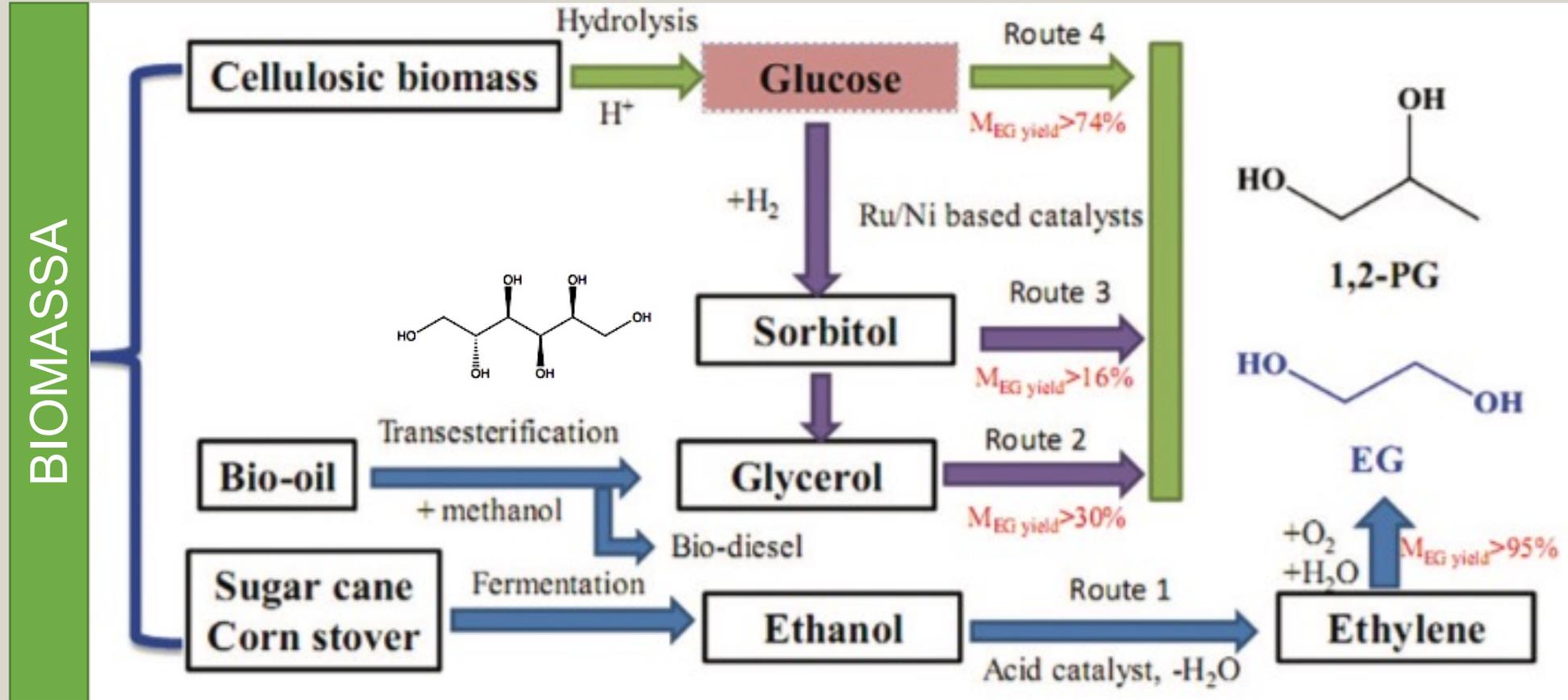
Temperatura ambiente: líquido incolor

$T_m: \sim -13\text{ }^\circ\text{C}; T_b: \sim 197\text{ }^\circ\text{C}$



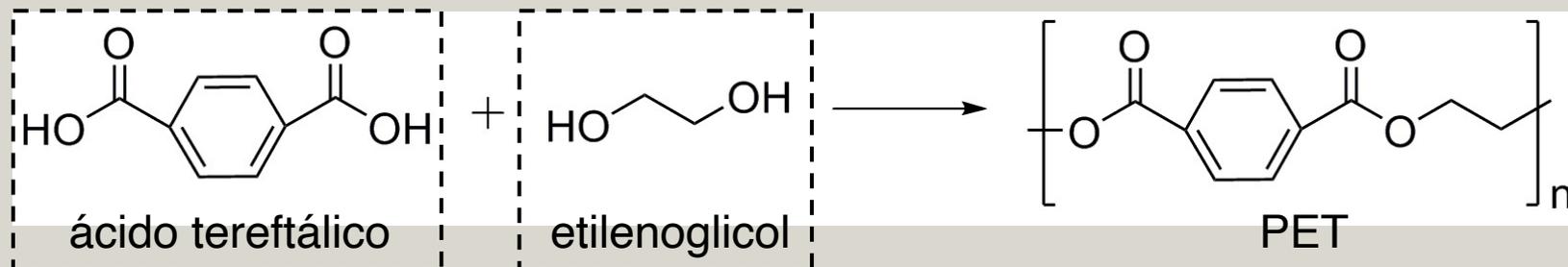
ETILENOGLICOL

Rotas alternativas de produção a partir da biomassa



ÁCIDO TEREFTÁLICO + ETILENOGLÍCOL

✧ **Possibilidade de síntese de PET de fonte renovável:**
A partir da biomassa lignocelulósica



**7 rotas
possíveis**

**4 rotas
possíveis**

Propriedades térmicas idênticas!



<https://sphera.com/spark/top-9-sustainable-packaging-trends/>

