



Circularidade e Engenharia de Polímeros



Introdução e uso do Ácido Succínico

Bruno Oechsler, Prof.



Tópicos

1. O ácido succínico como plataforma química
2. Produção e uso do ácido succínico em rotas petroquímica e biotecnológica
3. Uso do ácido succínico como monômeros em policondensações
4. Poliésteres e poliamidas baseadas em ácido succínico
5. Processos de Policondensação em Sistemas Homogêneos
6. Policondensação em suspensão usando óleos vegetais como meio dispersante

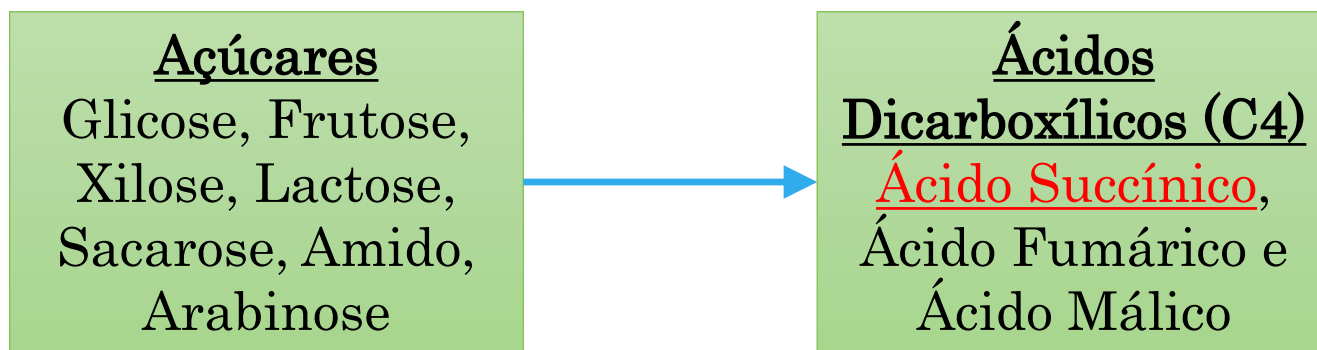
O ÁCIDO SUCCÍNICO COMO PLATAFORMA QUÍMICA

1. O ácido succínico como plataforma química

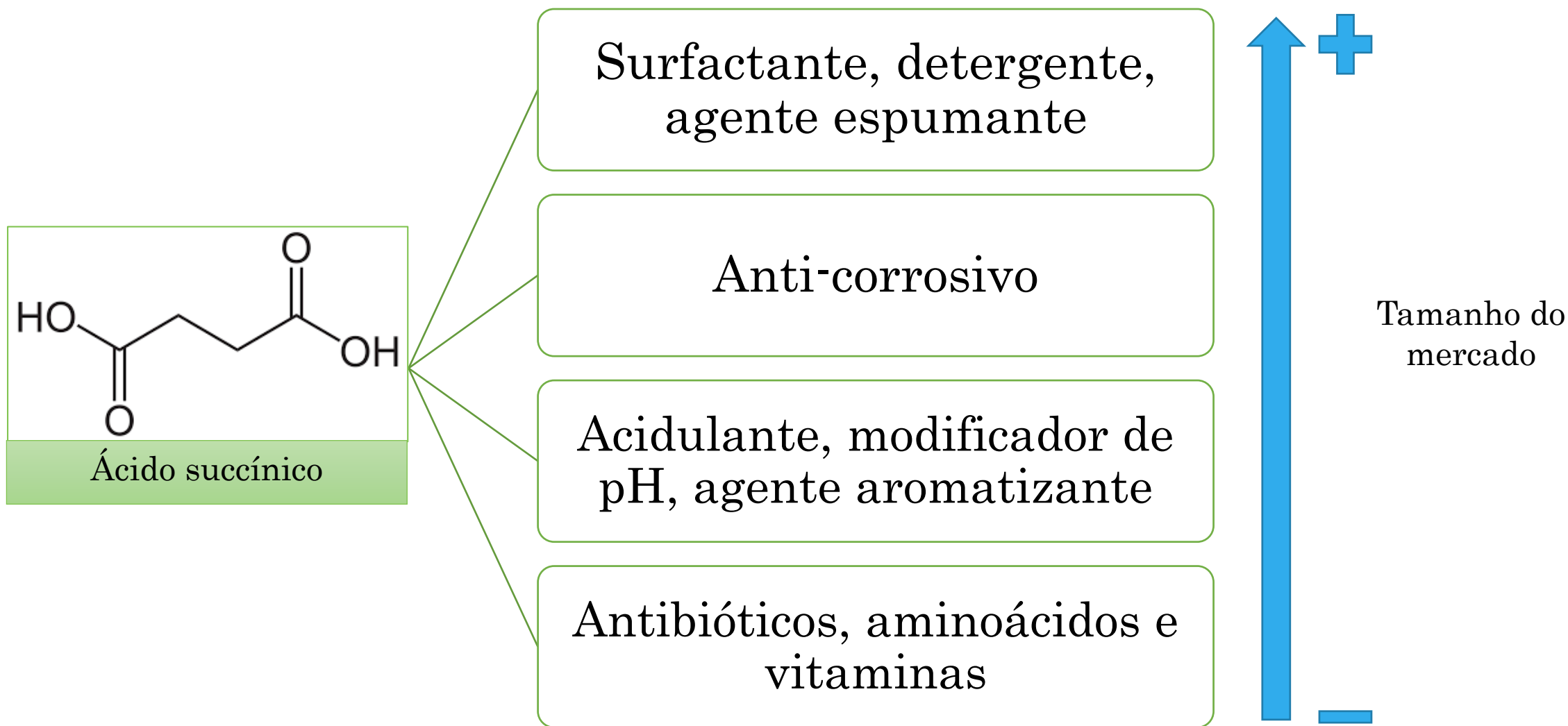
Relatório do Departamento de Energia dos E.U.A (Eficiência Energética e Energia Renovável)

Quatro critérios foram usados para classificar os candidatos potenciais como **plataformas químicas**:

- Materiais obtidos a partir de biomassa lignocelulósica ou amido em Biorrefinarias;
- Valor agregado ao bloco de construção e seus derivados como um substituto ou novo produto químico;
- Complexidade técnica das rotas de transformação:
 - Açúcares → Blocos de construção (transformações biológicas);
 - Blocos de construção → Produtos derivados (transformações químicas)
- Potencial do Bloco de Construção quanto à obtenção de derivados similares às fontes petroquímicas.

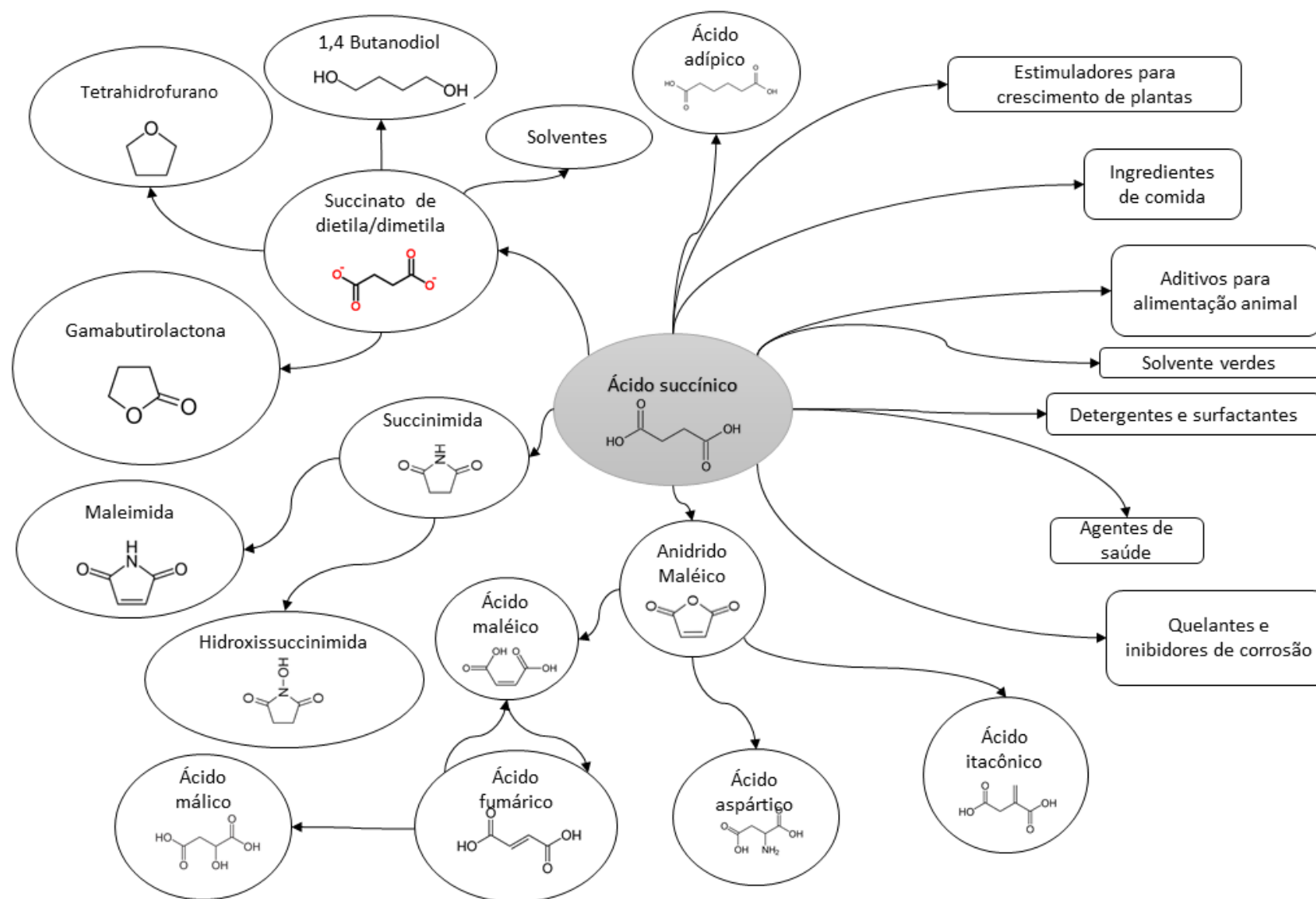


1. O ácido succínico como plataforma química



1. O ácido succínico como plataforma química

Em 2004, o Departamento de Energia dos Estados Unidos declarou o ácido succínico de base biológica uma plataforma química “**building block**” de alto potencial para a síntese de uma infinidade de compostos químicos.



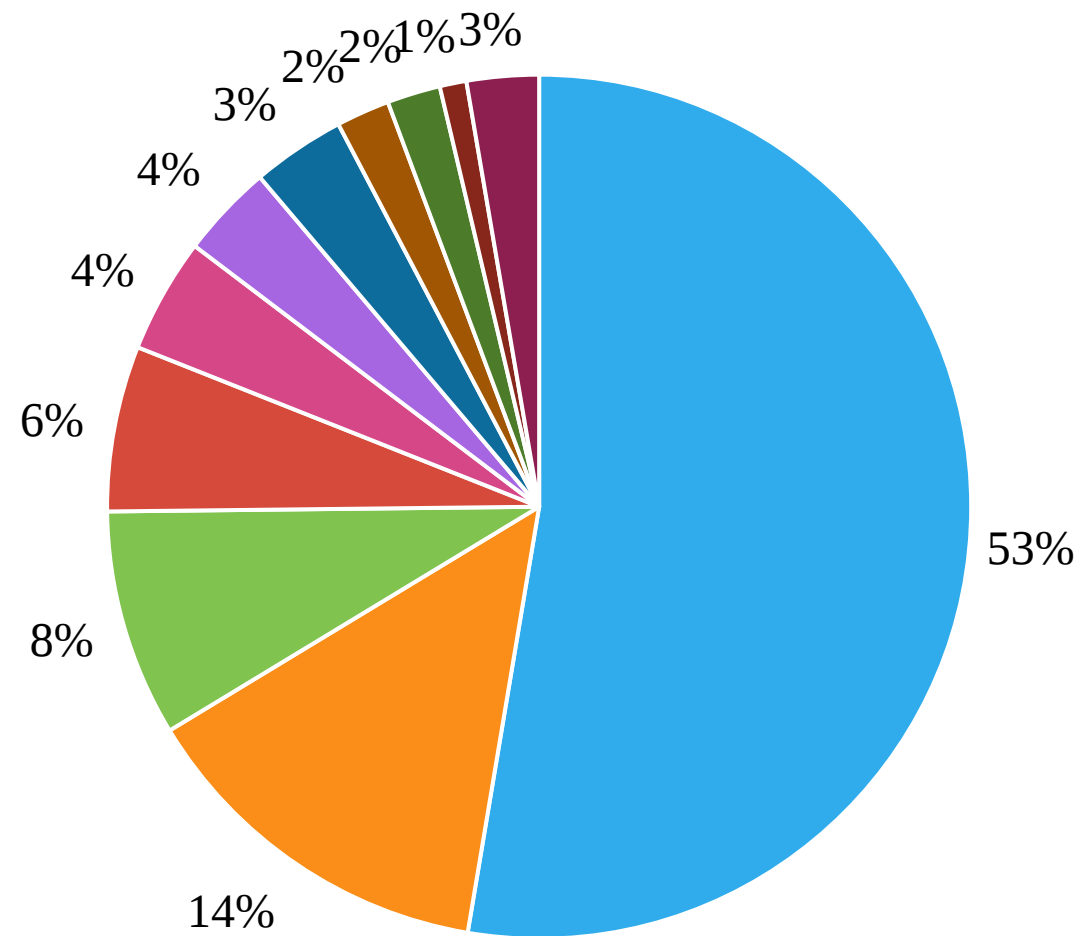
1. O ácido succínico como plataforma química

Participação de mercado para aplicações de ácido succínico em 2020

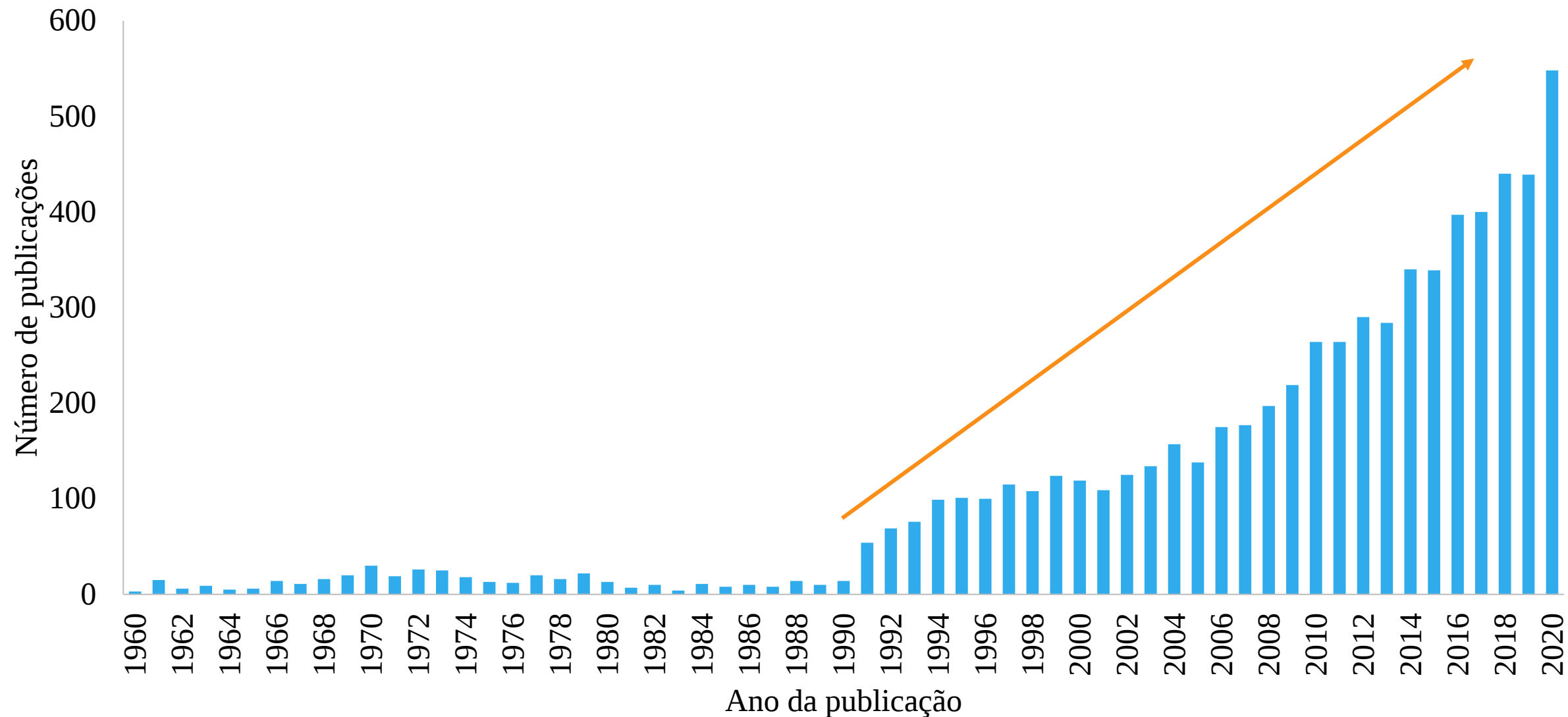
Produção em 2020:
600.000 ton

Meta 2025: 768 milhões de ton

- 1,4 Butanodiol
- PBS, PBST
- Poliéster poliois
- Plastificantes
- Alimentos
- Farmaceutica
- Resinas alquil
- Resinas, revestimento
- Cosméticos
- Solvents & lubrificantes
- Others



1. O ácido succínico como plataforma química



PRODUÇÃO DO ÁCIDO SUCCÍNICO:

ROTAS PETROQUÍMICA E BIOTECNOLÓGICA

2. Produção e uso do ácido succínico por rotas petroquímicas e biotecnológica

Fontes fósseis



Fontes renováveis



2. Produção e uso do ácido succínico por **rotas petroquímica** e biotecnológica



Principais
processos para
produção de
ácido succínico
via rota
petroquímica

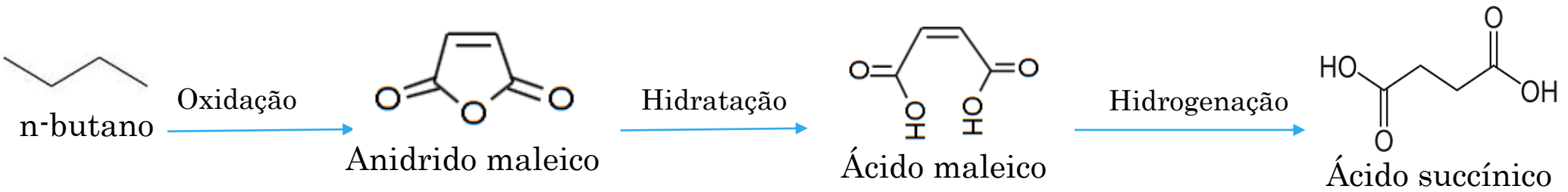
1. Pela oxidação da parafina formando uma mistura de diferentes ácidos carboxílicos, seguida pela separação do ácido succínico;

- Catalisador a base de cálcio ou manganês;
- Processo de purificação por destilação, cristalização e secagem
- Rendimento e pureza baixos ❌

2. Síntese eletroquímica a partir do anidrido maleico em célula convencional;

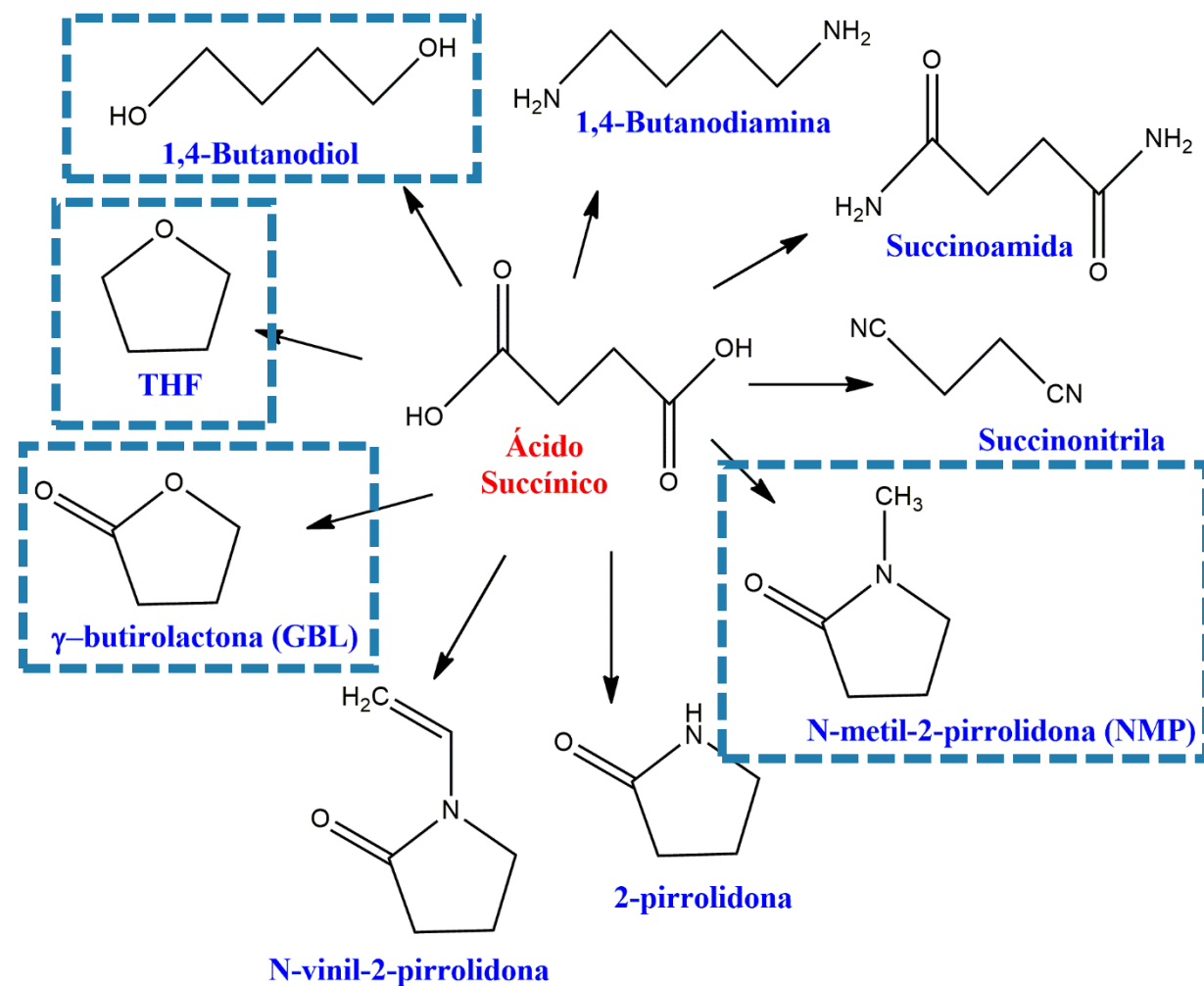
- Rendimento e pureza elevados
- O ácido succínico produzido pelo processo eletroquímico pode ser usado em alimentos e produtos farmacêuticos

3. Hidrogenação catalítica do ácido maleico;

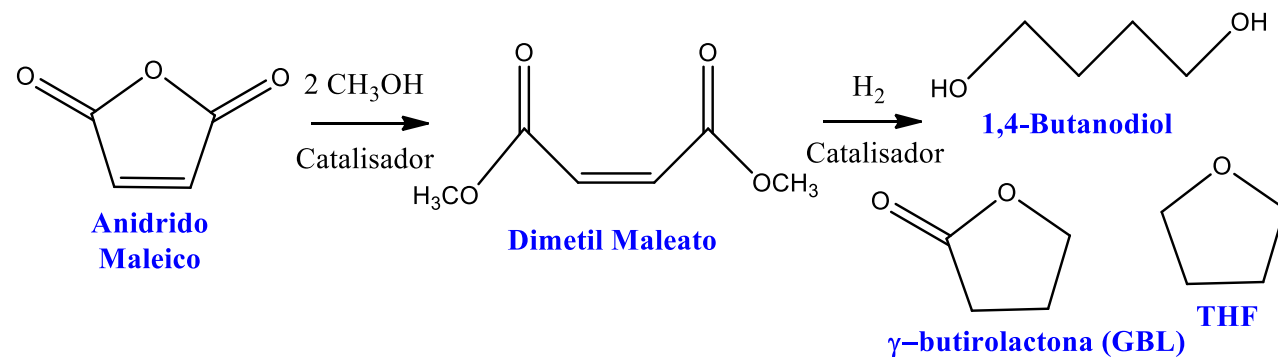


- Tecnologia mais madura
- Anidrido maleico como intermediário para outros compostos como 1,4 Butanodiol e THF
- Oxidação do n-butano é extremamente exotérmica.

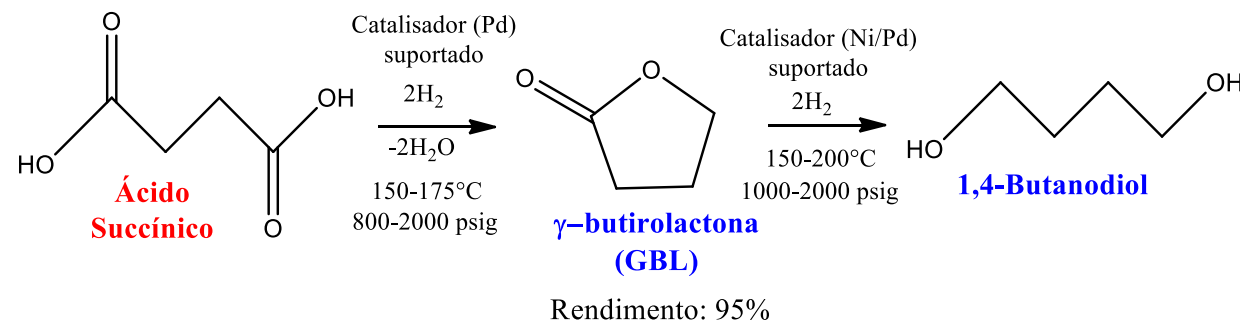
2. Produção e uso do ácido succínico por rotas petroquímica e biotecnológica



Esterificação/Hidrogenação Catalítica:

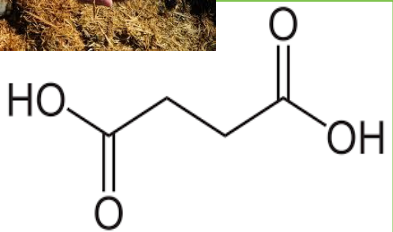


Hidrogenação Catalítica:



Fonte: Werpy, T., Frye, J., Holladay, J. (2006). Succinic Acid – A Model Building Block for Chemical Production from Renewable Resources. In: Biorefineries – Industrial Processes and Products Edited by Birgit Kamm, Patrick R. Gruber, Michael Kamm, Wiley.

2. Produção e uso do ácido succínico por rotas petroquímica e **biotecnológica**



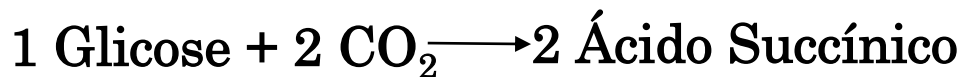
Ácido succínico

Principais vantagens:

Fixa carbono na atmosfera; Por exemplo, 2 mol de resíduo de CO₂ é formado / mol de glicose durante a fermentação do etanol, enquanto a fermentação do ácido succínico consome CO₂.

Potencial para se tornar uma commodity química;

Rendimento superior a 100% em relação a glicose



Processo para
produção de
ácido succínico
via rota
biotecnologica

Processo de forma geral



Biomassa



Pré-tratamento

Microorganismo

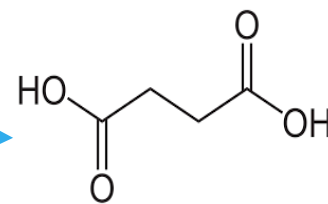
CO₂



Fermentação



Purificação



Ácido
Succínico

- Custo da etapa de purificação chega 70% do custo de todo processo;
- Diferentes tipos de microrganismos anaeróbios;
- BioAmber e Mitsui & Co. abriram uma planta de produção de ácido succínico de base biológica em um parque bioindustrial de propriedade da Lanxess em Sarnia, Ontário, Canadá, em agosto de 2015. Com 30.000 toneladas por ano, a nova planta é a maior de seu tipo no mundo.

2. Produção e uso do ácido succínico por rotas petroquímica e biotecnológica



Processo para
produção de
ácido succínico
via rota
biotecnologica

Tabela 3.3: Capacidade de Produção do AS em diferentes condições.

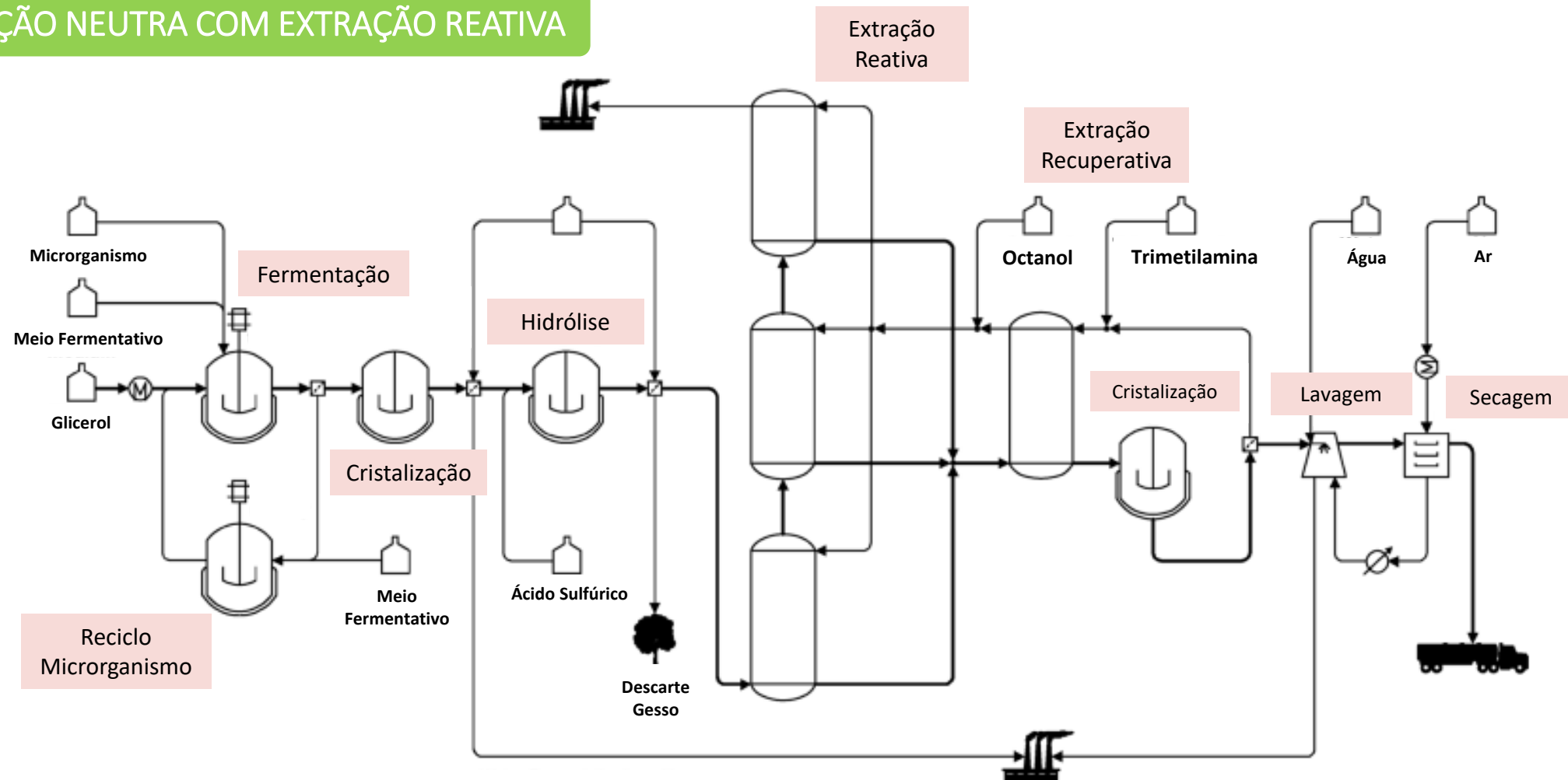
Microorganismo	g/L	g/(L h)	g/g sub	Reator*	Substrato	Ref.
Y. lipolytica	198,2	0,84	-	SB	Glicerol	[12]
Y. lipolytica	51,9	1,46	0,42	RF	Glicerol	[12]
Y. lipolytica	160,2	0,40	0,40	SB	Glicerol Cru	[13]
C. glutamicum	146	3,20	0,92	B	Glicose	[42]
A. succinogenes	145,2	1,30	0,52	SB	Glicose	[3]
A. succinogenes	98,7	2,27	0,89	RF	Glicose	[10]
A. succinogenes	83	10,4	0,88	CR	Glicose	[45]
A. succinogenes	43	22	0,98	C	Glicose	[44]
A. succinogenes	29,3	0,27	1,23	B	Glicerol	[46]
M. succiniciproducens	52,4	1,80	0,76	SB	Glicose	[17]
E. coli	99,2	1,31	1,11	B	Glicose	[15]
A. succiniciproducens	83	10,4	0,88	CR	Glicose	[16]

*Notas: Reator: B-Batelada | SB-Semi-Batelada | RF-Reator de Fibra |

C-Contínuo | CR-Contínuo com Reciclo

2. Produção e uso do ácido succínico por rotas petroquímica e **biotecnológica**

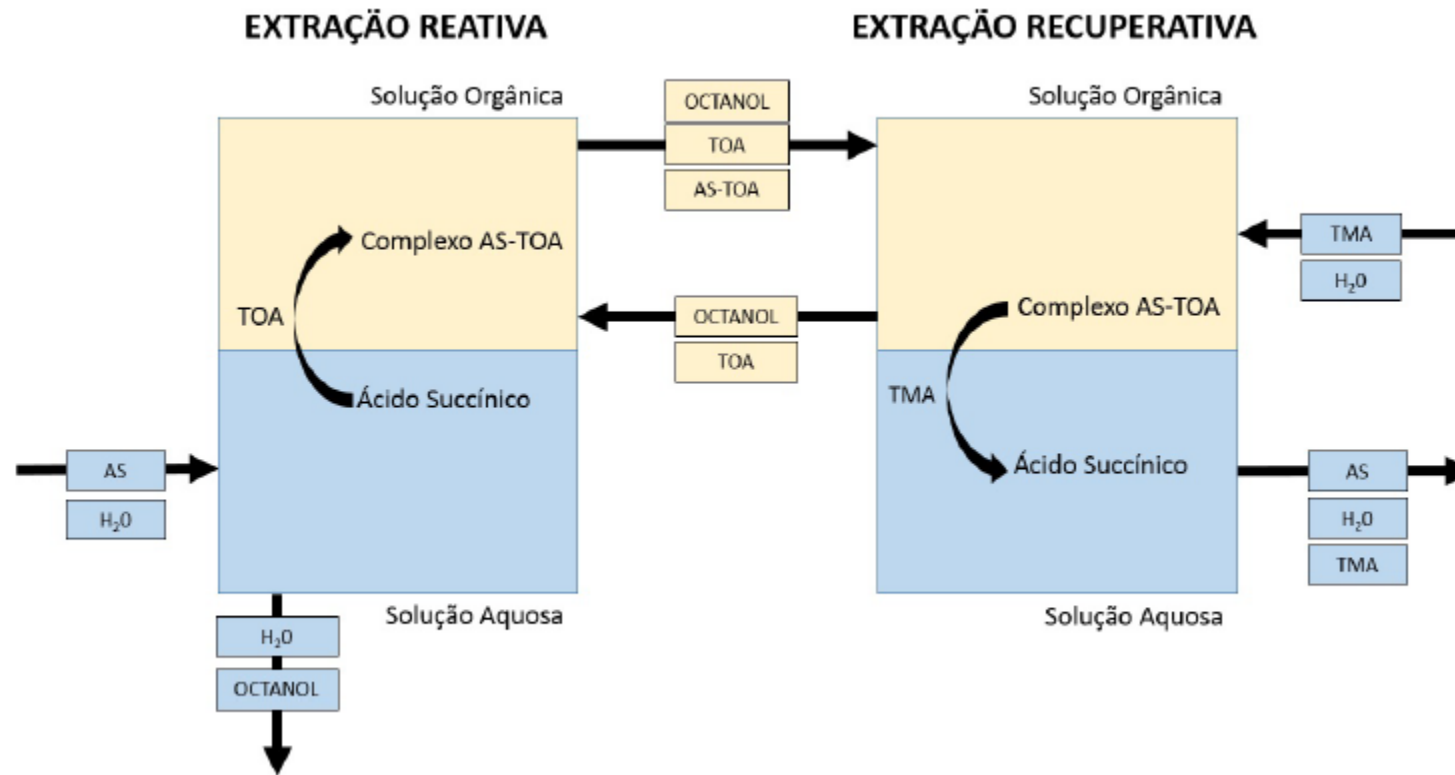
FERMENTAÇÃO NEUTRA COM EXTRAÇÃO REATIVA



- Necessidade de neutralizar o meio
- Necessidade de hidrolisar o succinato de cálcio

2. Produção e uso do ácido succínico por rotas petroquímica e biotecnológica

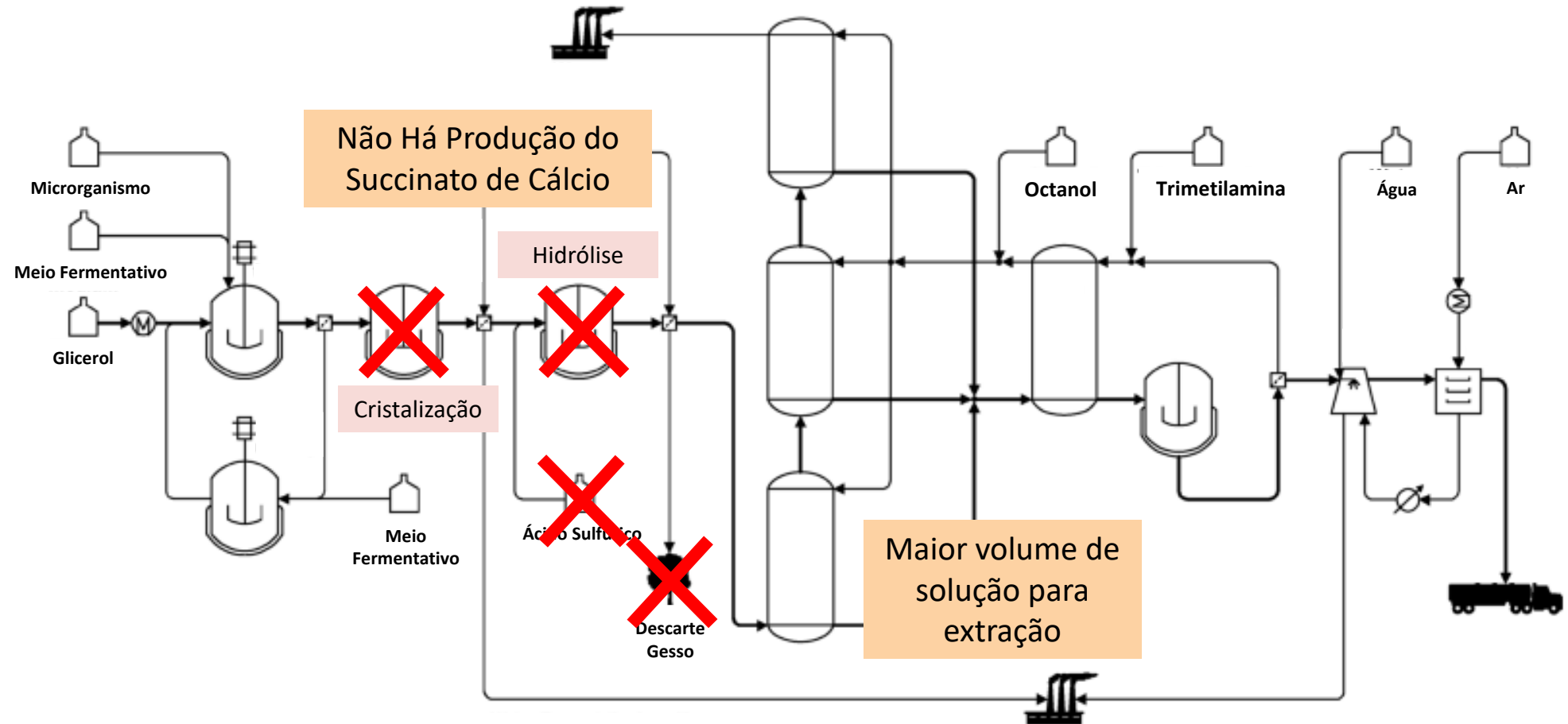
FERMENTAÇÃO NEUTRA COM EXTRAÇÃO REATIVA



- Necessidade de neutralizar o meio
- Necessidade de hidrolisar o succinato de cálcio

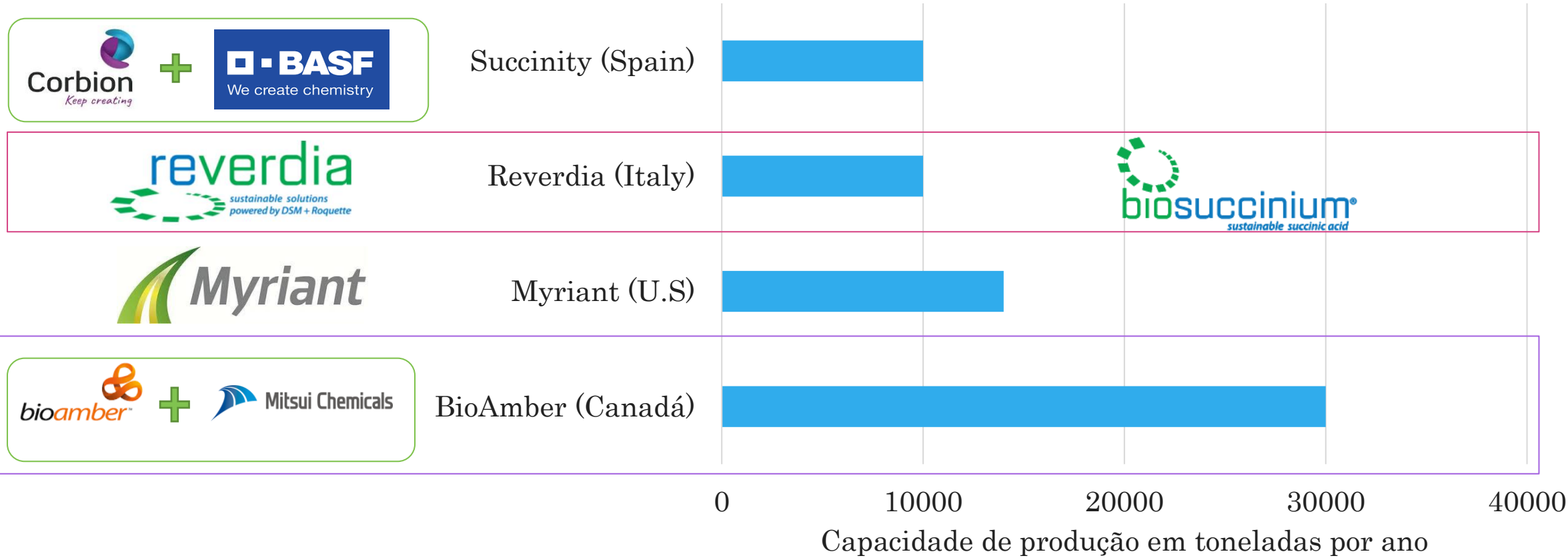
2. Produção e uso do ácido succínico por rotas petroquímica e **biotecnológica**

FERMENTAÇÃO ÁCIDA COM EXTRAÇÃO REATIVA



- Diminuição no custo de na etapa de cristalização e hidrólise
- Maior uso de solventes para extração

2.1. Principais fabricantes de bio ácido succínico

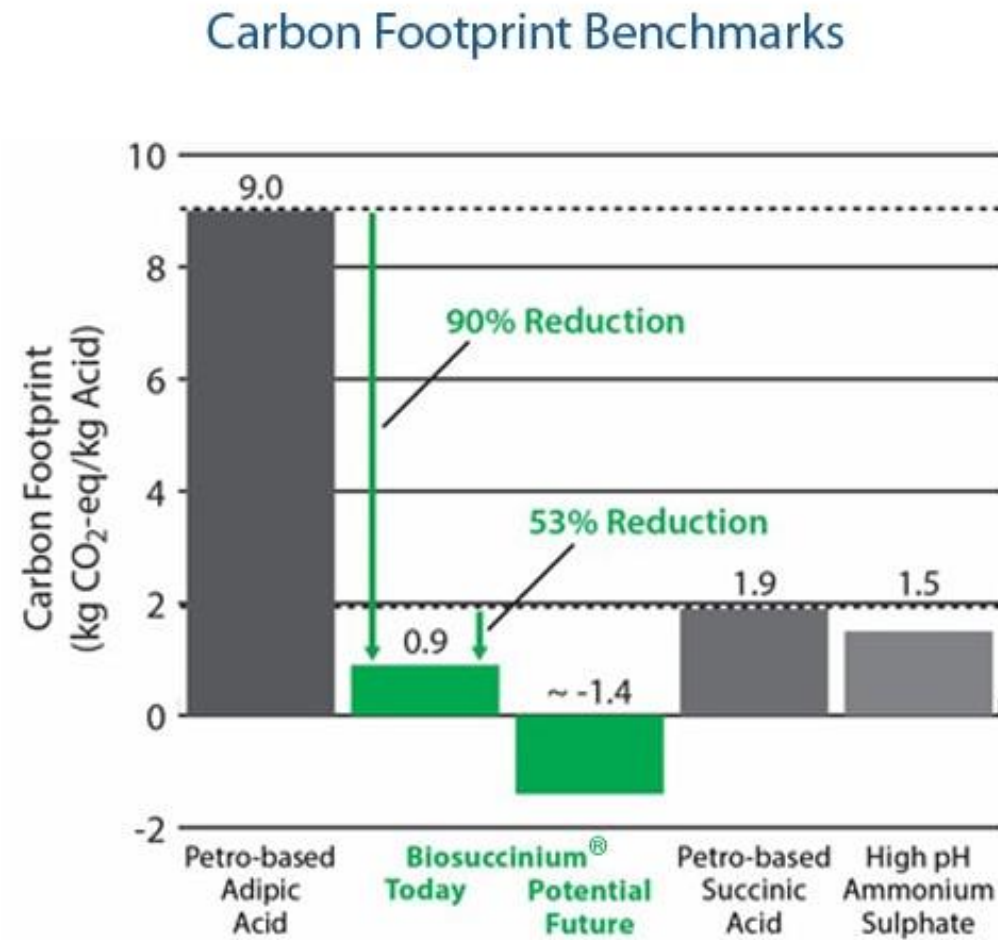


Dado de 2016

2. Rota petroquímica x Rota Fermentativa

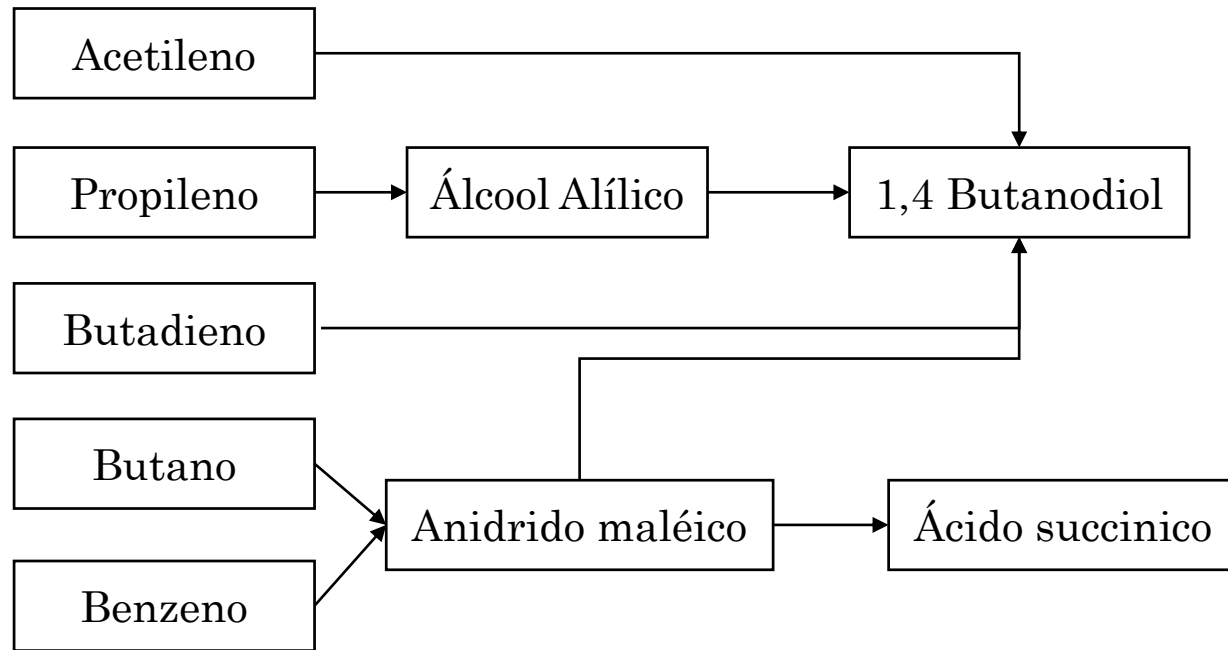
	Petroquímico	Fermentação
Origem		
Preço	\$	Downstream \$\$\$
Rota	✓ Desenvolvida ✓ Tecnologia estabelecida	✓ Rotas estão em constantes aperfeiçoamento ✓ Nova tecnologia
Rendimento	✓ Alto	✓ Diluído no meio ✓ Formação de outros produtos
Desvantagem	✓ Espera-se que a disponibilidade diminua com o tempo ✓ Alta demanda energética ✓ Problema de descarte do catalisador	✓ Tempo de reação longo ✓ Sensibilidade de microorganismos ✓ Processos complexos de recuperação
Conscientização pública	 	  

2. Principais fabricantes do ácido biosuccínico

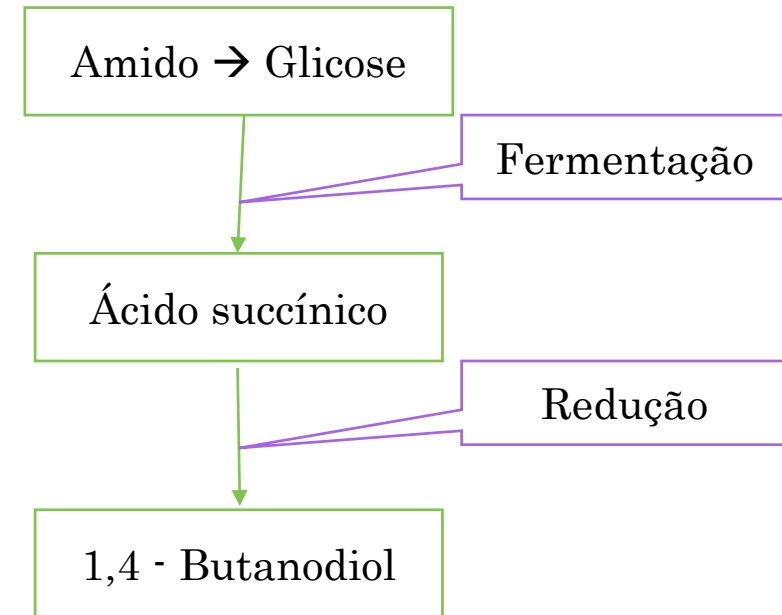


2. Rota petroquímica x Rota Fermentativa

Rota Petroquímica



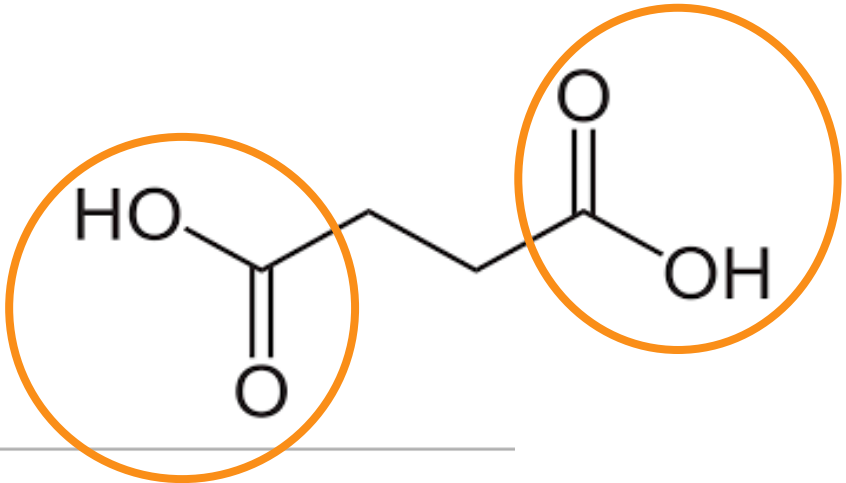
Rota Fermentativa



USO DO ÁCIDO SUCCÍNICO COMO MONÔMERO EM POLICONDENSAÇÕES

3. Uso do ácido succínico como monômeros em policondensações

Por ser bifuncional o ácido succínico é um excelente monômero pra formação de poliéster e poliamidas



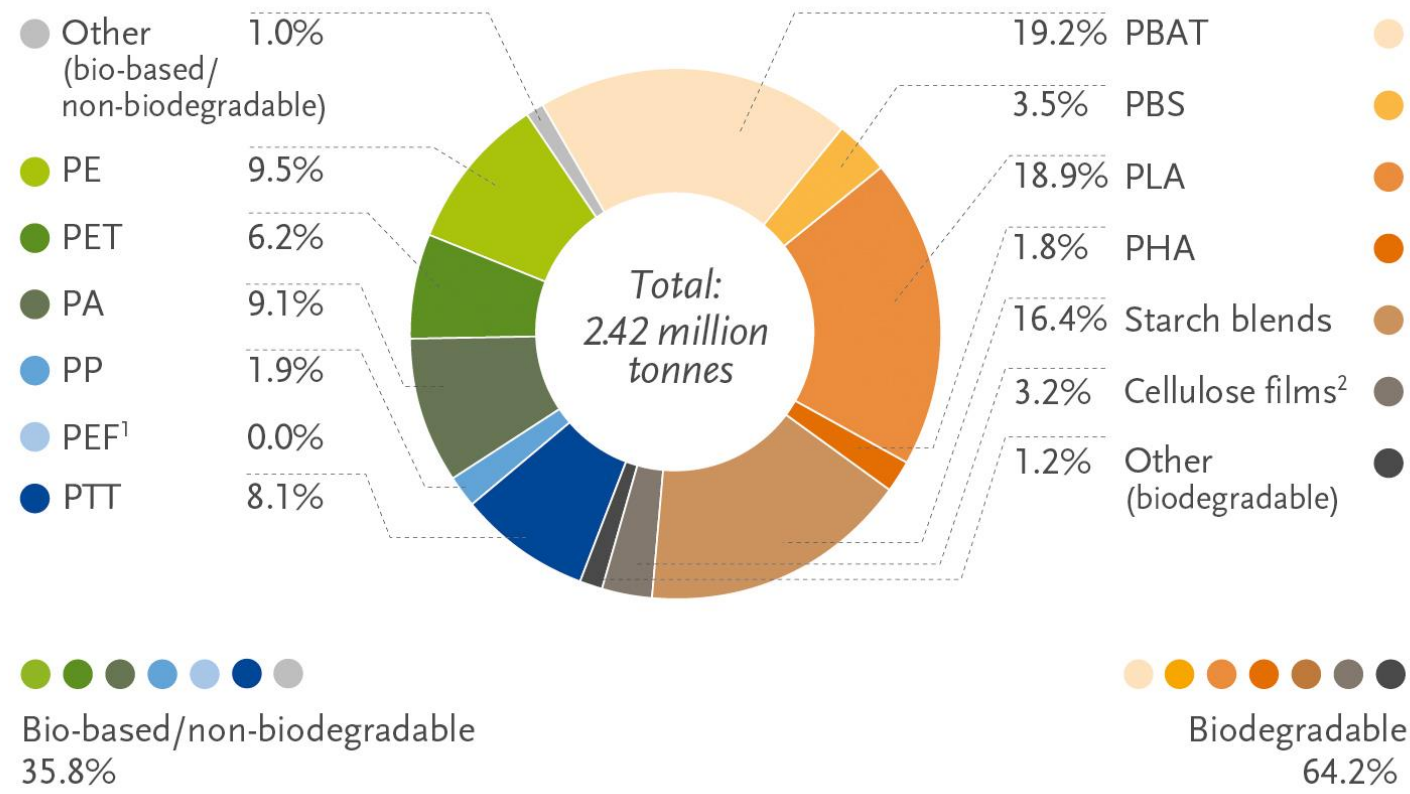
Tipo	Ligação característica	Reação de polimerização		
		Álcool	Ácido	Poliéster
Poliéster	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—O—}$	HO-R-OH	$\text{HO}_2\text{C-R}'\text{-CO}_2\text{H}$	$\text{H-(O-R-OCO-R}'\text{-CO-)}_n\text{-OH} + \text{H}_2\text{O}$
		HO-R-OH	$\text{R}''\text{O}_2\text{C-R}'\text{-CO}_2\text{R}''$	$\text{H-(O-R-OCO-R}'\text{-CO-)}_n\text{-OH} + \text{R}''\text{OH}$
			$\text{HO-R-CO}_2\text{H}$	$\text{H-(O-R-CO-)}_n\text{-OH} + \text{H}_2\text{O}$
Poliamida	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-NH—}$	Grupo amino	Ácido ou cloreto de acila	Poliamida
		$\text{H}_2\text{N-R-NH}_2$	$\text{HO}_2\text{C-R}'\text{-CO}_2\text{H}$	$\text{H-(-NH-R-NHCO-R}'\text{-CO-)}_n\text{-OH} + \text{H}_2\text{O}$
		$\text{H}_2\text{N-R-NH}_2$	$\text{ClCO-R}'\text{-COCl}$	$\text{H-(-NH-R-NHCO-R}'\text{-CO-)}_n\text{-Cl} + \text{HCl}$
		$\text{H}_2\text{N-R-CO}_2\text{H}$		$\text{H-(-NH-R-CO-)}_n\text{-OH} + \text{H}_2\text{O}$

POLÍMEROS DO ÁCIDO SUCCÍNICO:

POLIÉSTERES E POLIAMIDAS

4. Polímeros oriundos de fontes renováveis

*Global production capacities of bioplastics 2021
(by material type)*



¹PEF is currently in development and predicted to be available at commercial scale in 2023. ² Regenerated cellulose films

Source: European Bioplastics, nova-Institute (2021)
More information: www.european-bioplastics.org/market and www.bio-based.eu/markets

4. Polímeros oriundos de fontes renováveis

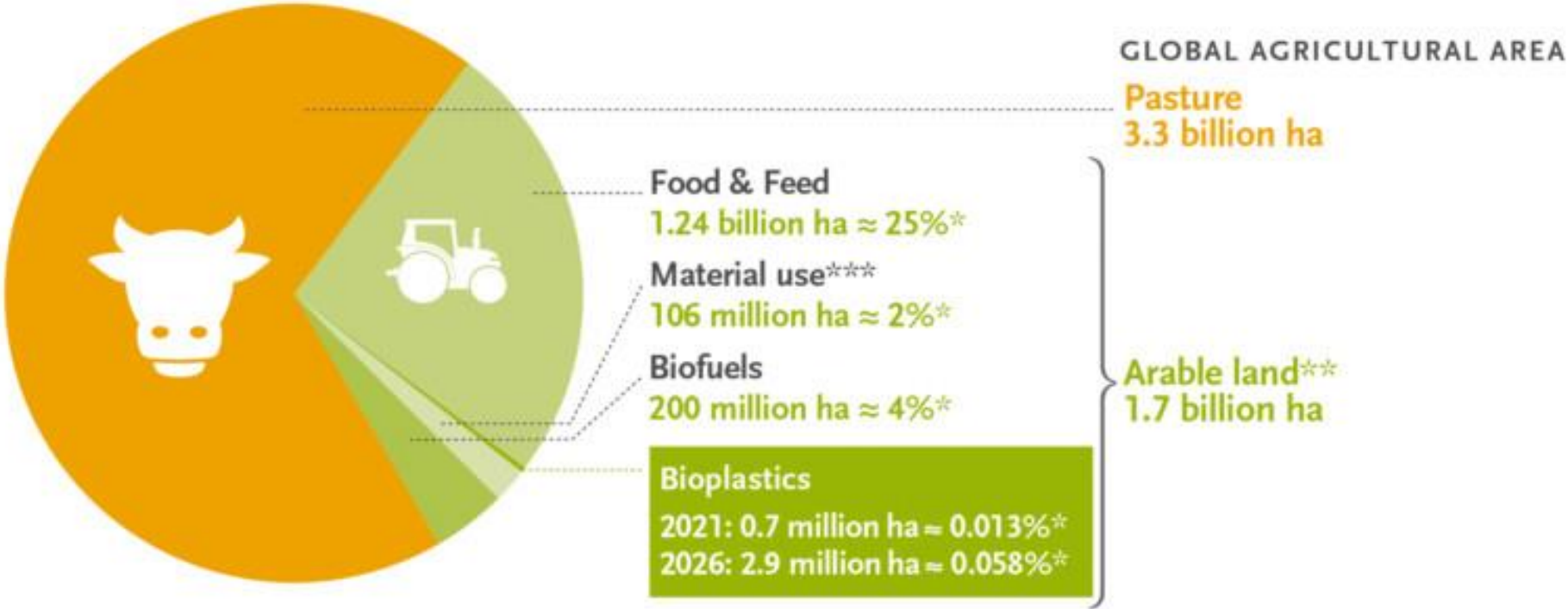
Global production capacities of bioplastics in 2021 (by region)



Source: European Bioplastics, nova-Institute (2021)
More information: www.european-bioplastics.org/market and www.bio-based.eu/markets

4. Polímeros oriundos de fontes renováveis

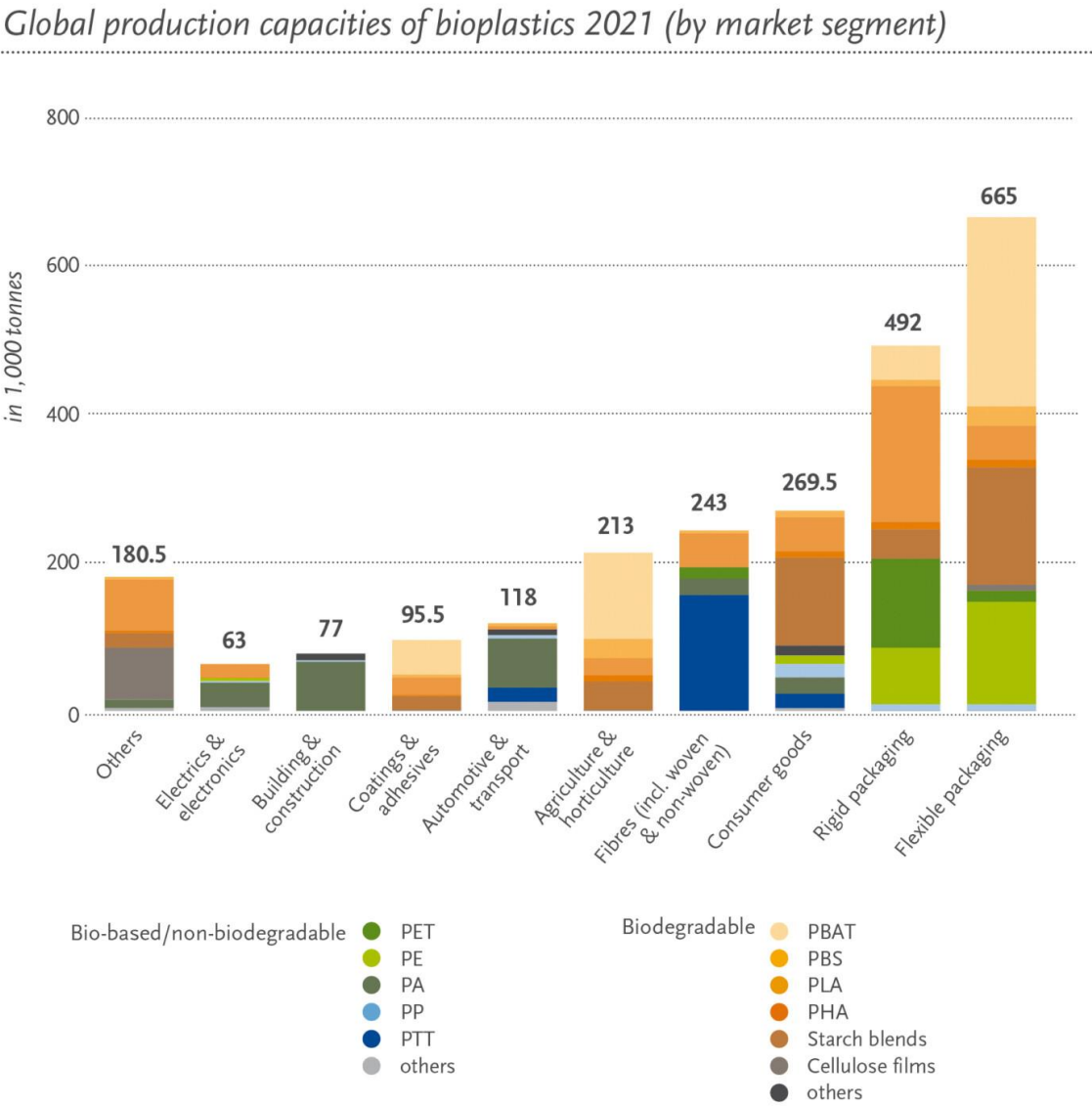
Land use estimation for bioplastics 2021 and 2026



Source: Source: European Bioplastics (2021), FAO Stats (2020), nova-Institute (2021), and Institute for Bioplastics and Biocomposites (2019), University of Virginia (2016). Info: www.european-bioplastics.org

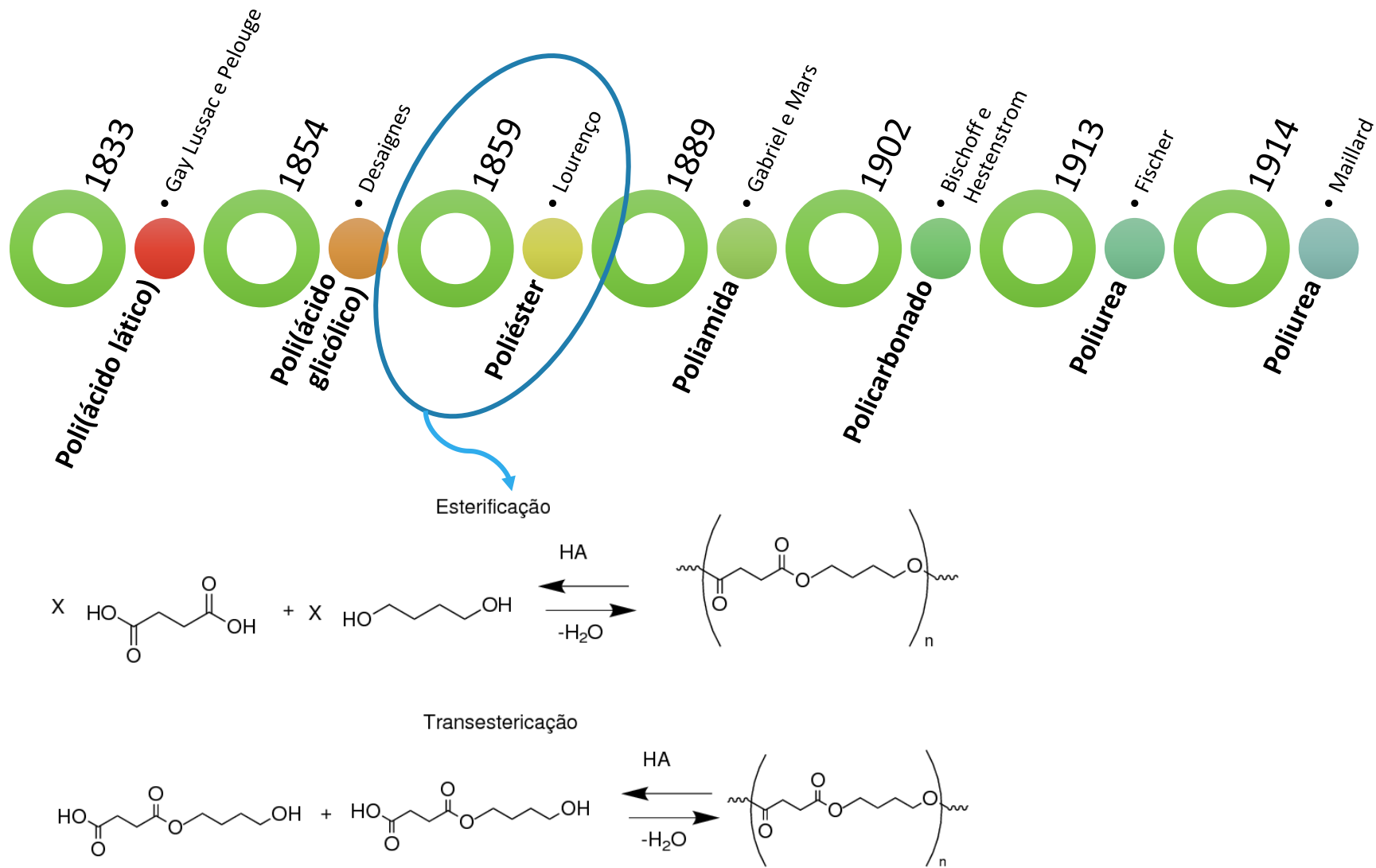
*In relation to global agricultural area, **Including approx. 1% fallow land, ***Land-use for bioplastics is part of the 2% material use

4. Polímeros oriundos de fontes renováveis



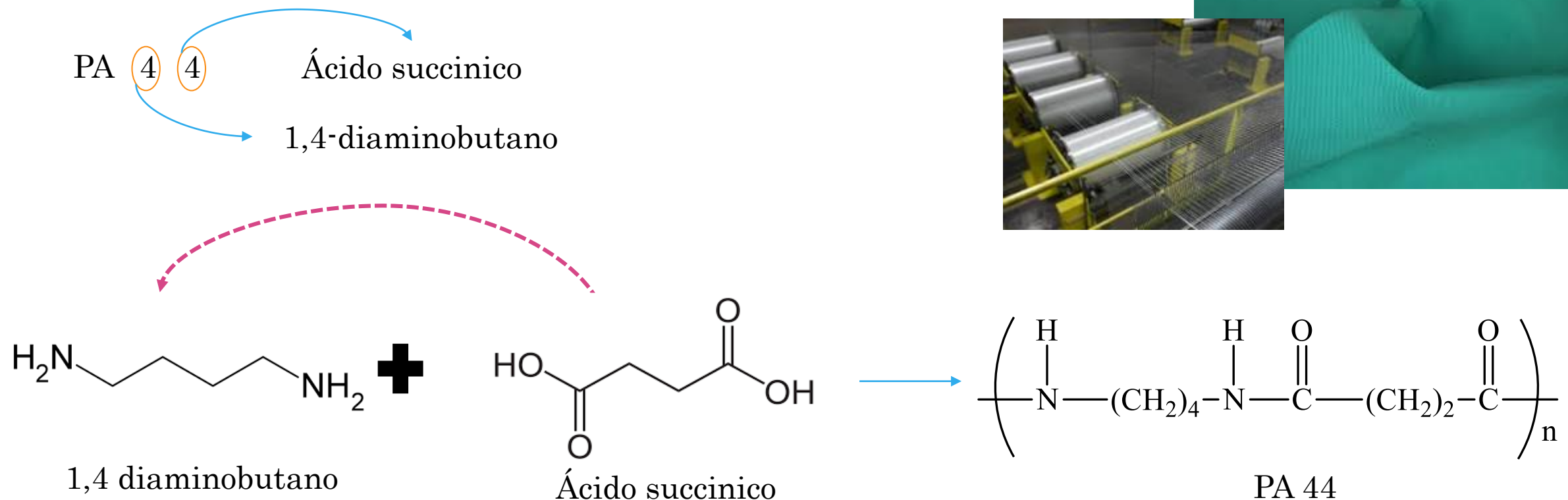
Source: European Bioplastics, nova-Institute (2021). More information: www.european-bioplastics.org/market and www.bio-based.eu/markets

4. Polímeros oriundos de fontes renováveis - Policondensação



4. Poliésteres e **poliamidas** baseadas em ácido succínico

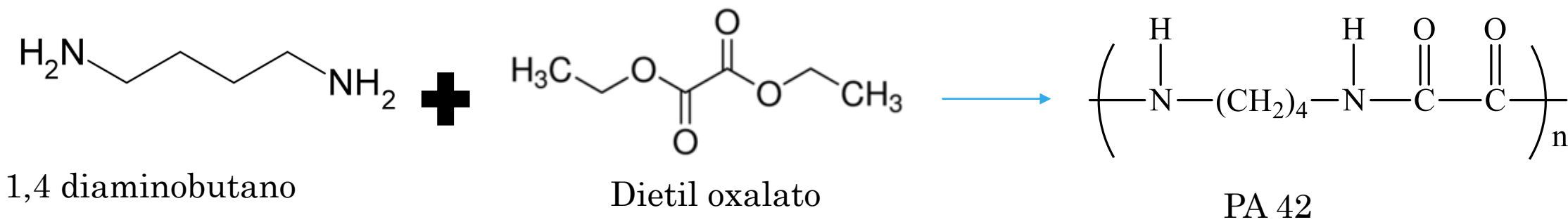
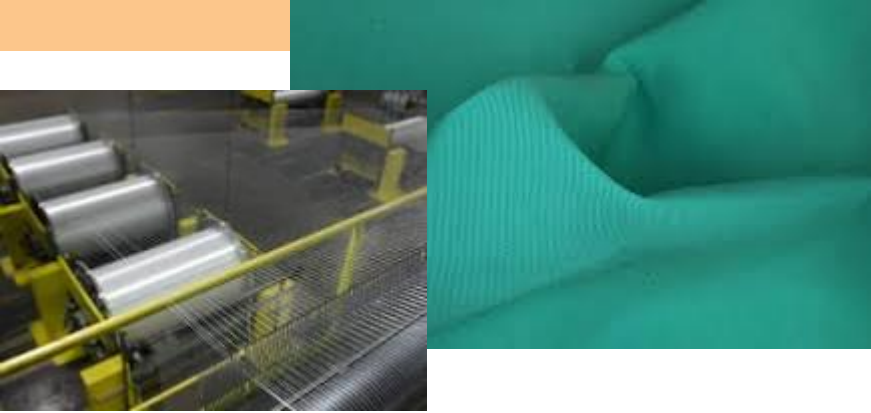
As poliamidas são plásticos técnicos com alto desempenho. Suas propriedades incluem a alta durabilidade, dureza e rigidez.



Poliamidas obtidas a partir de ácido succínico, como PA 24, PA 44 e PA 46, mostram alta resistência térmica e mecânica

4. Poliésteres e **poliamidas** baseadas em ácido succínico

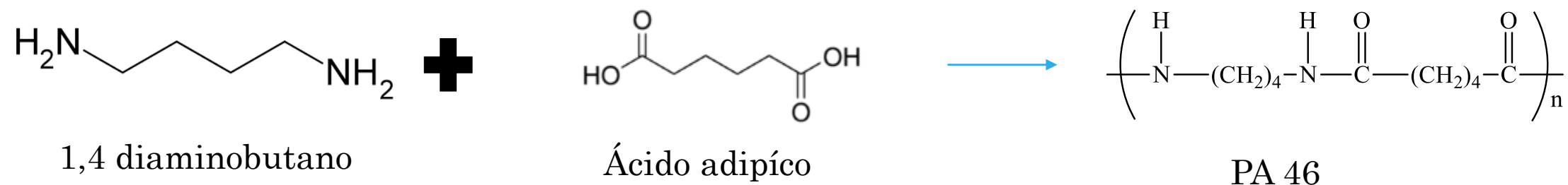
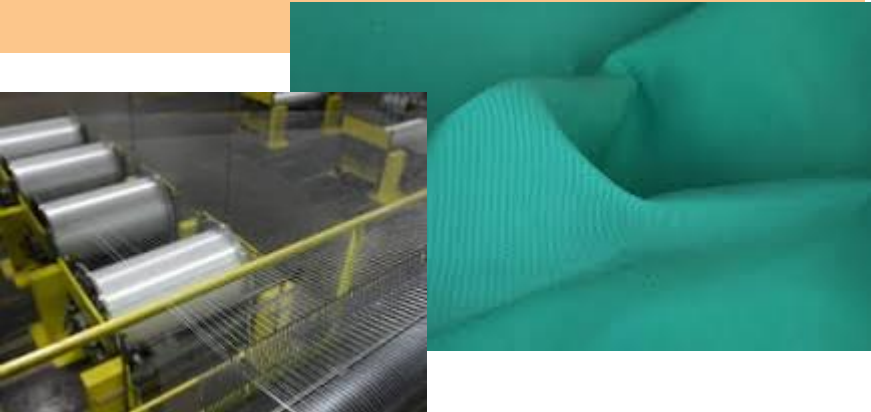
As poliamidas são plásticos técnicos com alto desempenho. Suas propriedades incluem alta durabilidade, dureza e rigidez.



Poliamidas obtidas a partir de ácido succínico, como PA 24, PA 44 e PA 46, mostram alta resistência térmica e mecânica

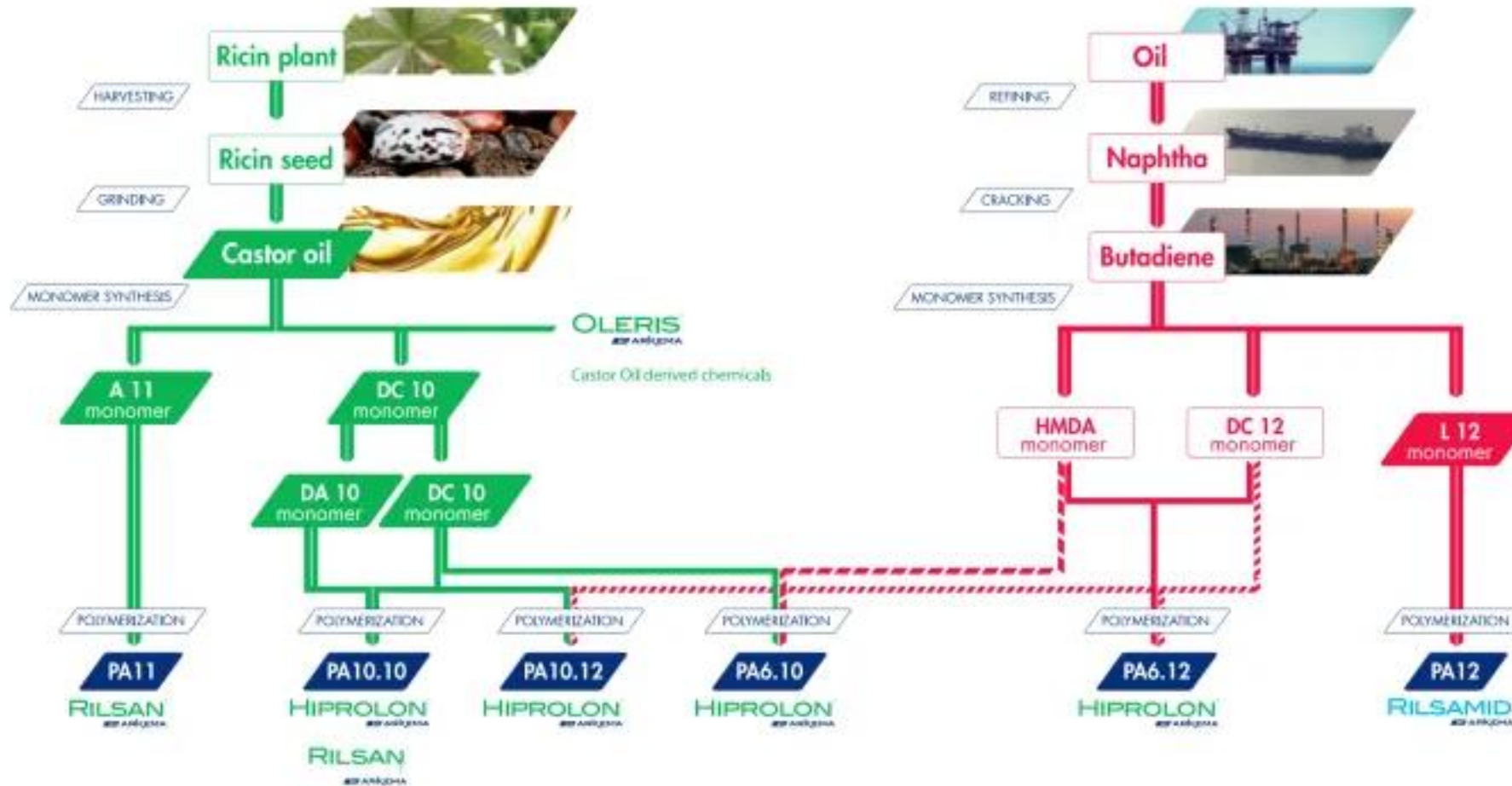
4. Poliésteres e **poliamidas** baseadas em ácido succínico

As poliamidas são plásticos técnicos com alto desempenho. Suas propriedades incluem alta durabilidade, dureza e rigidez.



Poliamidas obtidas a partir de ácido succínico, como PA 24, PA 44 e PA 46, mostram alta resistência térmica e mecânica

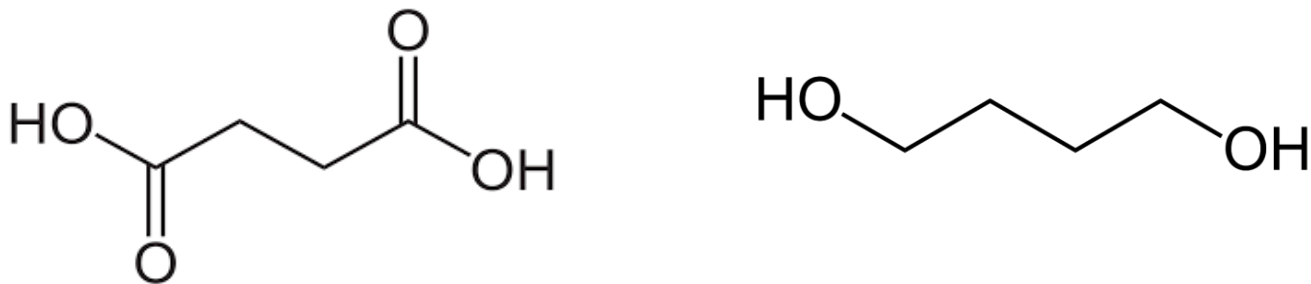
THE MOST COMPREHENSIVE LONG-CHAIN POLYAMIDES PORTFOLIO



Aparentemente apenas uma empresa produz Biopoliamida, mas ainda não tem grade dos oriundos de Ácido succínico

4. Poliésteres e poliamidas baseadas em ácido succínico

O PBS é um poliéster alifático linear com excelentes propriedades mecânicas e biodegradabilidade.



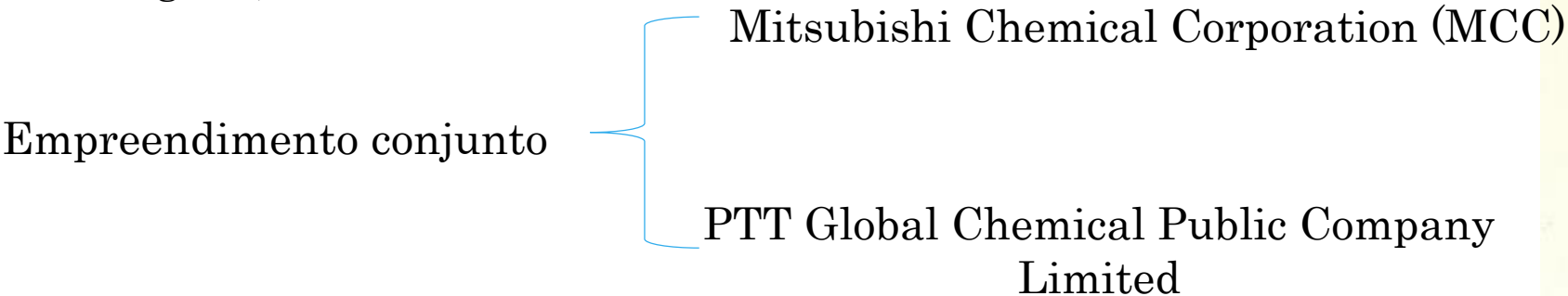
- Por que o PBS?
 - Polímero biodegradável oriundo de fonte renovável.
 - Possui característica semelhante às principais poliolefinas.
 - Processo de compostagem começa a degradar em 6 semanas.
 - PBS é um polímero hidrolisável produzindo como produto de degradação seus monômeros que **não são nocivos** para o meio ambiente.

Propriedades	PBS	PP	HDPE	LDPE
Densidade (g/mL)	1,25	0,90	0,95	0,92
Ponto de fusão (°C)	115	170	135	110
Temperatura de transição vítrea (°C)	-30	15	-60	-60
Temperatura de amolecimento (°C)	96	110	85	83
Grau de cristalinidade (%)	35-40	55	75	50
Resistência a tração (MPa)	36	31	27	15
Elongação (%)	430	500	650	800
Resistencia à flexão (MPa)	37	-	-	16
Módulo de flexão (MPa)	530	1370	1070	600

4. Poliésteres e poliamidas baseadas em ácido succínico

Produção do PBS obtido de Fonte Renovável

- ❑ 2017: Estabelecimento da PTT MCC Biochem Company Limited (Bangkok, Tailândia)



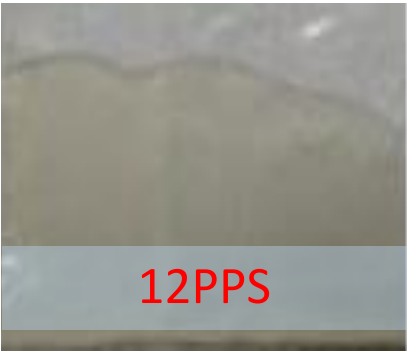
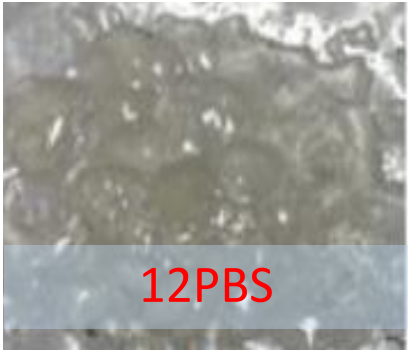
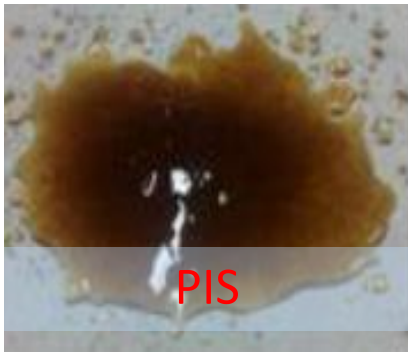
- ❑ Produção de PBS a partir de ácido succínico e 1,4-butanodiol derivados de recursos naturais;
- ❑ Capacidade Produtiva Estimada: 20 mil ton/ano



Poliésteres oriundos do Ácido Succínico

- **Aplicações:**
 - Uso como plastificantes renováveis
 - Uso como filmes poliméricos
- **Vantagens:**
 - Variedade de aplicações;

Ácido	Álcool	Polímero	Característica
Ácido Succínico	Etileno Glicol	PES	Sólido
	Dietileno Glicol	PDES	Gel
	1,2 – Propanodiol	12PPS	Gel
	1,3 – Propanodiol	PPS	Gel
	1,2 - Butanodiol	12PBS	Gel
	1,3 – Butanodiol	13PBS	Gel
	1,4 - Butanodiol	PBS	Sólido
	Isosorbide	PIS	Gel

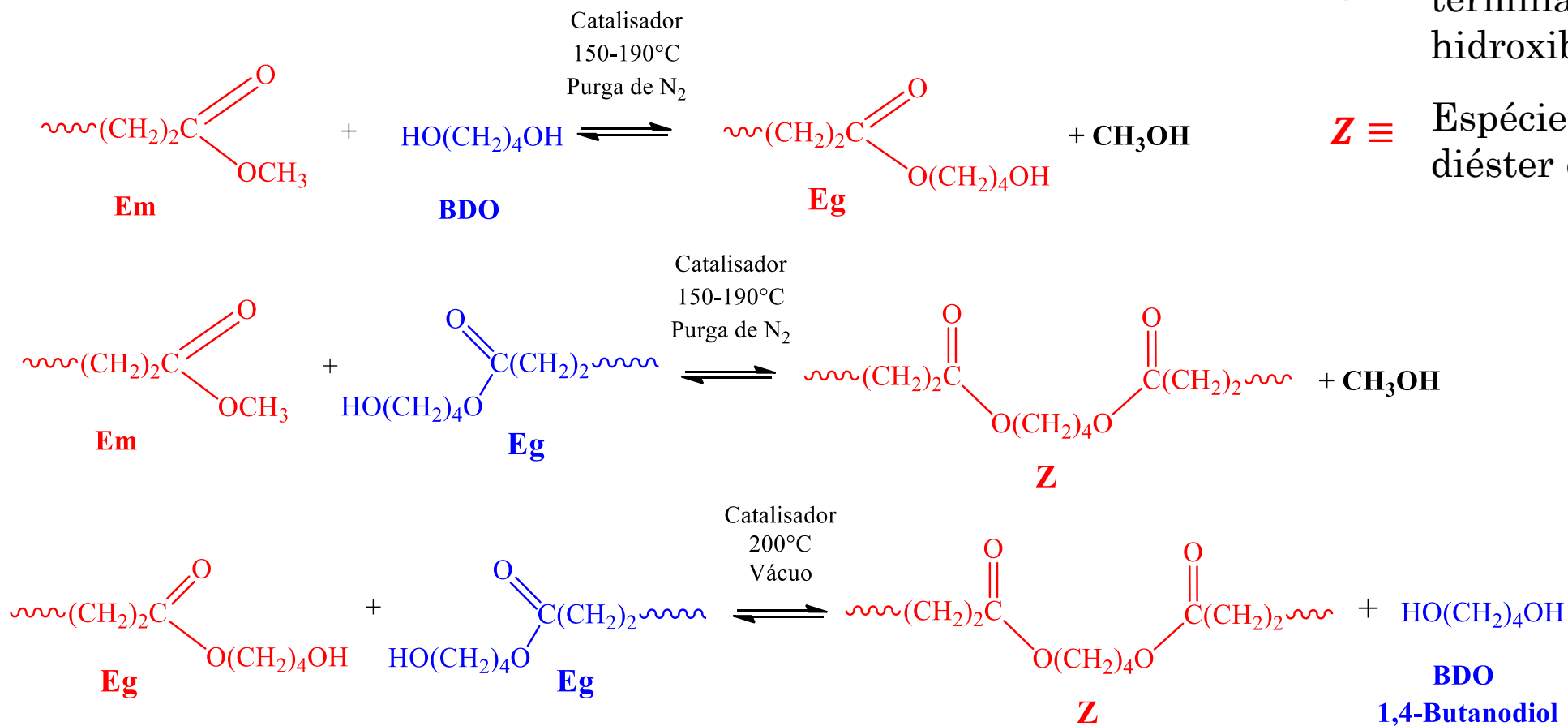


PROCESSOS DE POLICONDENSAÇÃO DO ÁCIDO SUCÍNICO

Síntese de Poliésteres a partir do Ácido Succínico

Rotas de Polimerização por Crescimento em Etapas

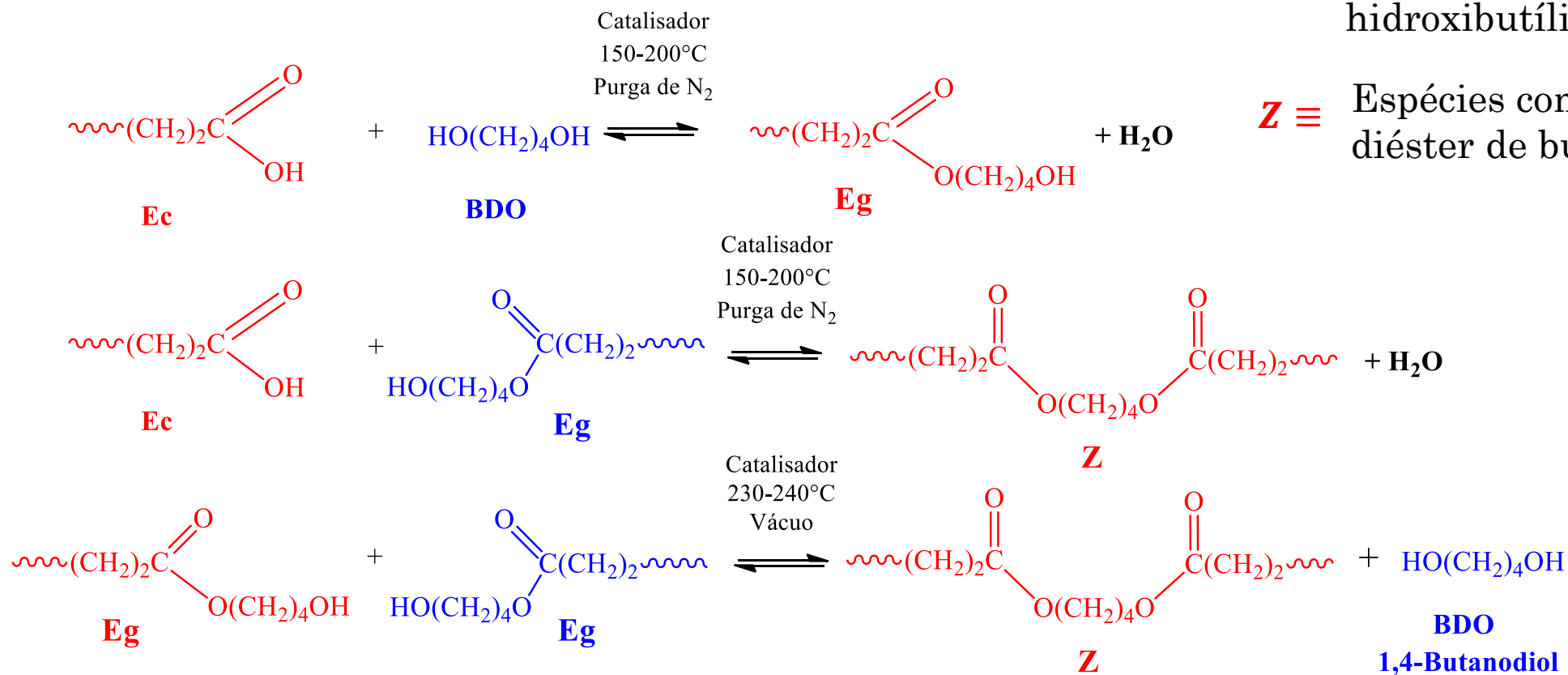
Transesterificação do DMS seguida pela Policondensação



Síntese de Poliésteres a partir do Ácido Succínico

Rotas de Polimerização por Crescimento em Etapas

Esterificação direta do AS seguida pela Policondensação



Ec $\equiv$ Espécies com grupo funcional terminal do tipo ácido

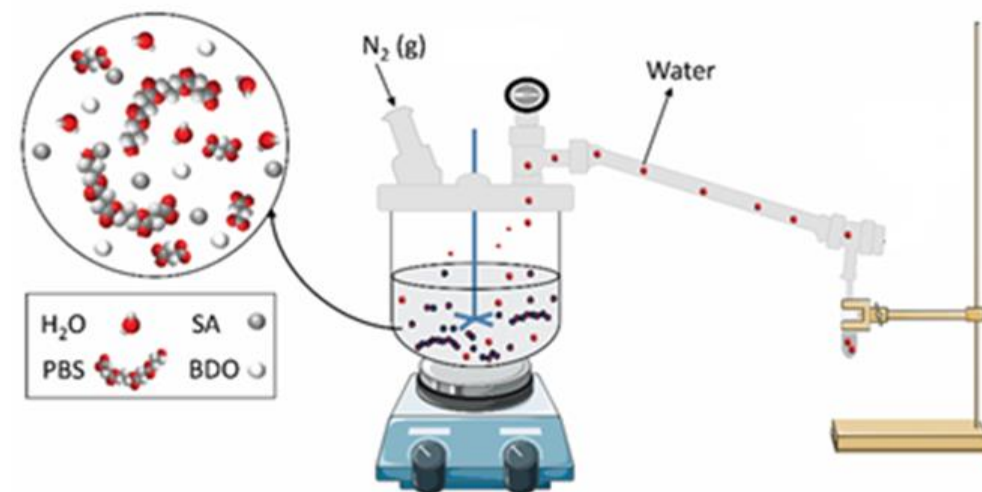
Eg $\equiv$ Espécies com grupo funcional terminal do tipo éster hidroxibutílico

Z $\equiv$ Espécies com grupo funcional diéster de butileno

Policondensação em Sistemas Homogêneos

Policondensação em Estado Fundido

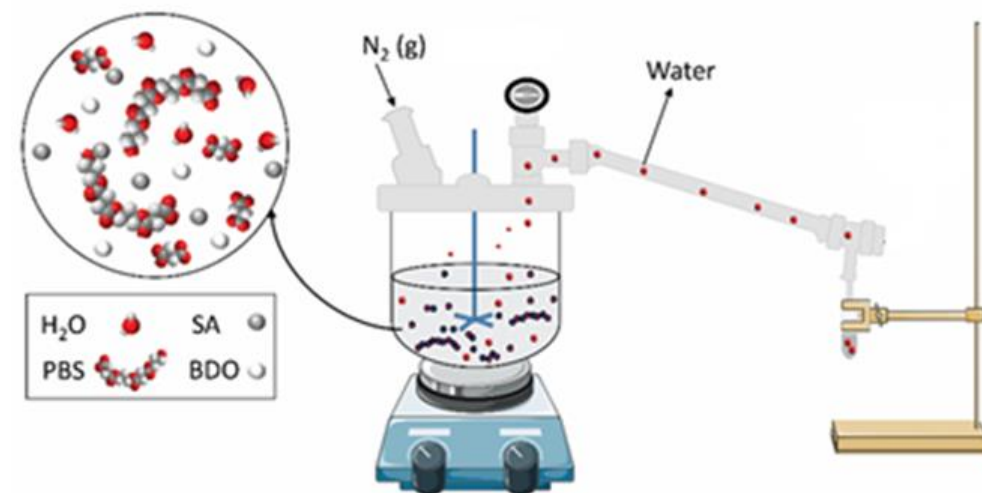
- ☐ Reações em **única fase**;
- ☐ Remoção de subproduto pela aplicação de **vácuo** ou **purga de gás inerte**;
- ☐ Obtenção de **Polímeros Puros**;
- ☐ Uso de **Temperaturas Elevadas**;
- ☐ Viscosidades elevadas;
- ☐ Massas molares controladas pela taxa de remoção dos subprodutos;



Policondensação em Sistemas Homogêneos

Policondensação em Solução

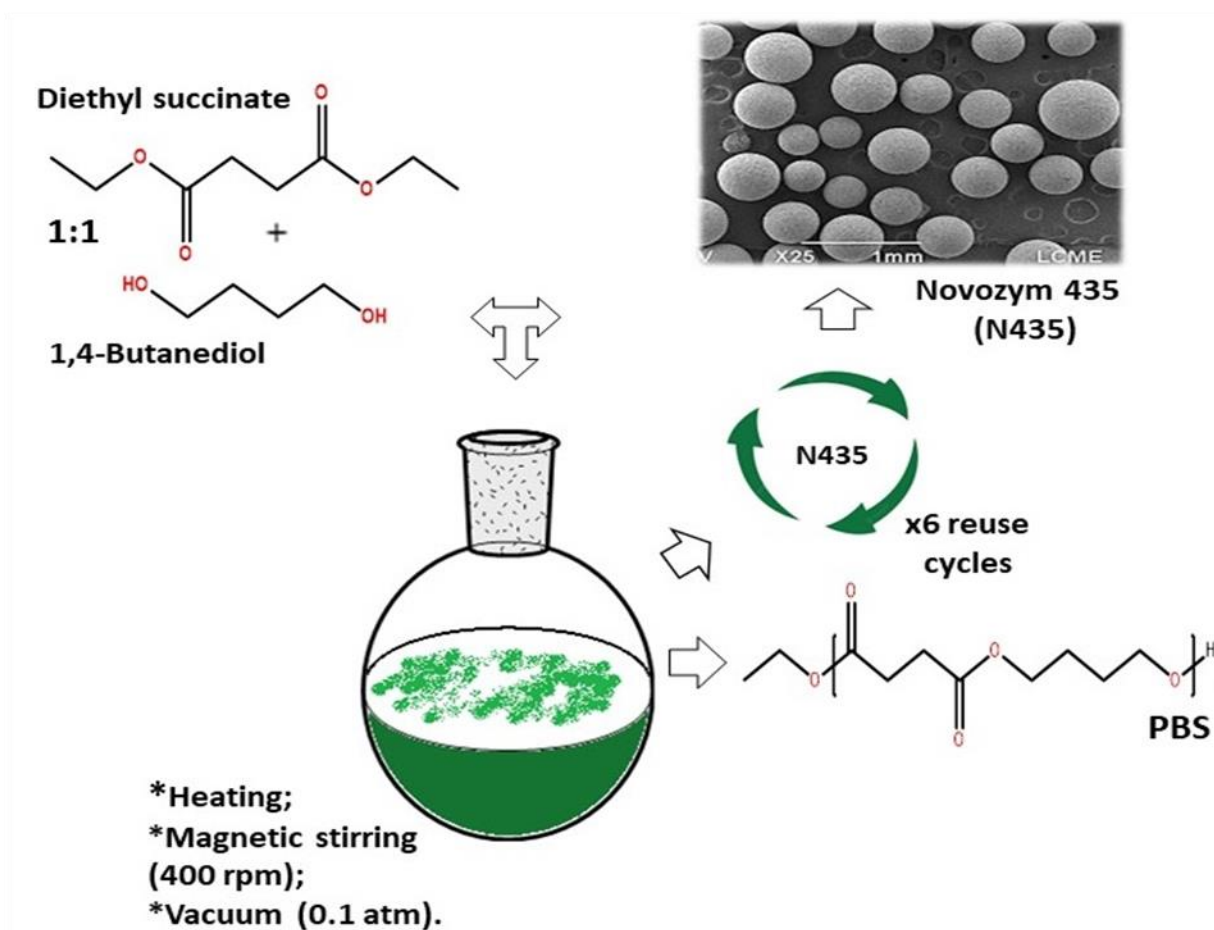
- ❑ Reações em **única fase**;
- ❑ Remoção de subproduto pela aplicação de **vácuo** ou **purga de gás inerte**;
- ❑ Obtenção de **Polímeros em Solução**;
- ❑ Viscosidades mais **Baixas**;
- ❑ Massas molares controladas pela **taxa de remoção dos subprodutos**;



Policondensação em Sistemas Heterogêneos

Policondensação Enzimática em Massa

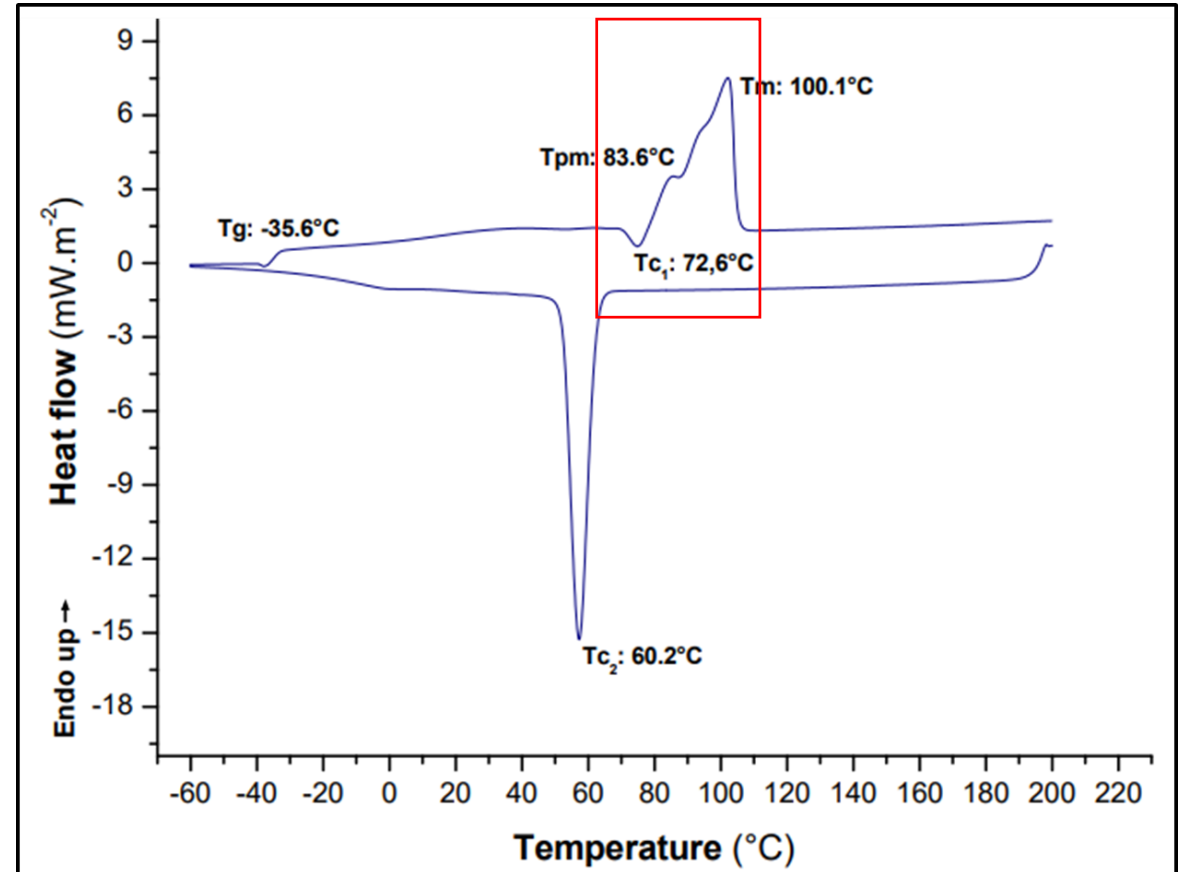
- ❑ Reações catalisadas por lipases imobilizadas em suportes poliméricos (N435);
- ❑ Reuso das enzimas imobilizadas;
- ❑ Remoção de subproduto pela aplicação de **vácuo**;
- ❑ Obtenção de **Polímeros Puros**;
- ❑ Uso de **Temperaturas Amenas (70-90°C)**;
- ❑ Viscosidades mais Altas;
- ❑ Massas molares controladas pela temperatura e pela difusão interna nos suportes poliméricos;



Policondensação em Sistemas Heterogêneos

Policondensação Enzimática em Massa

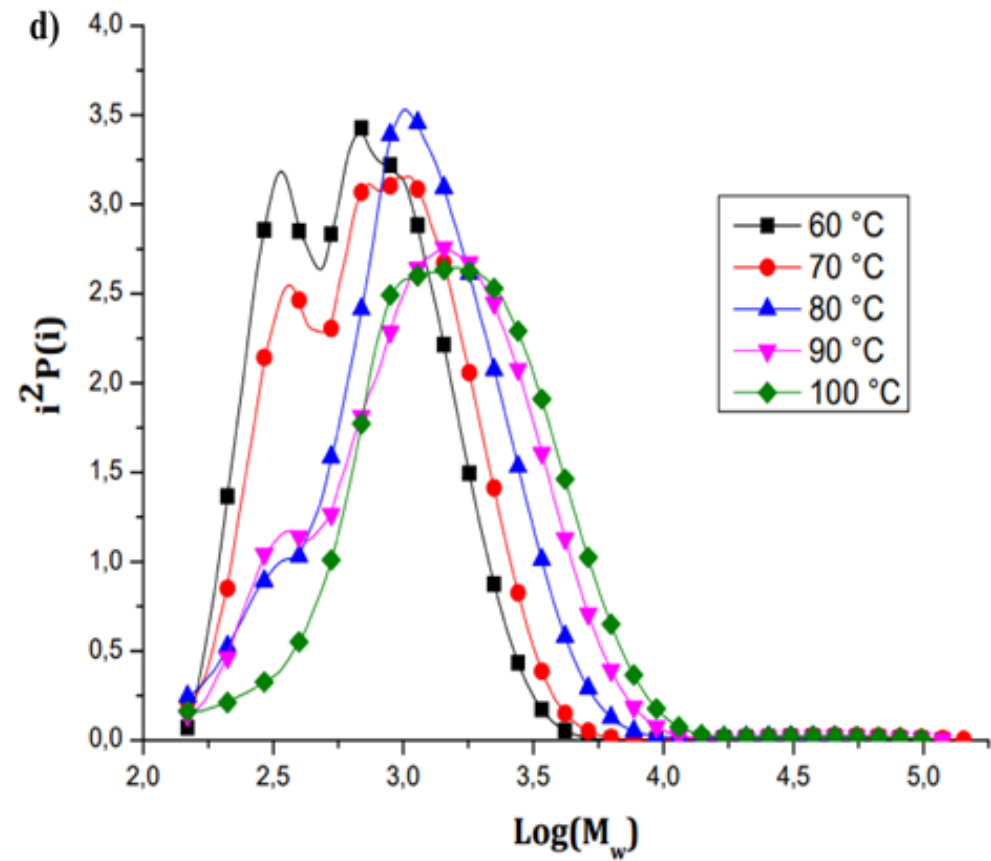
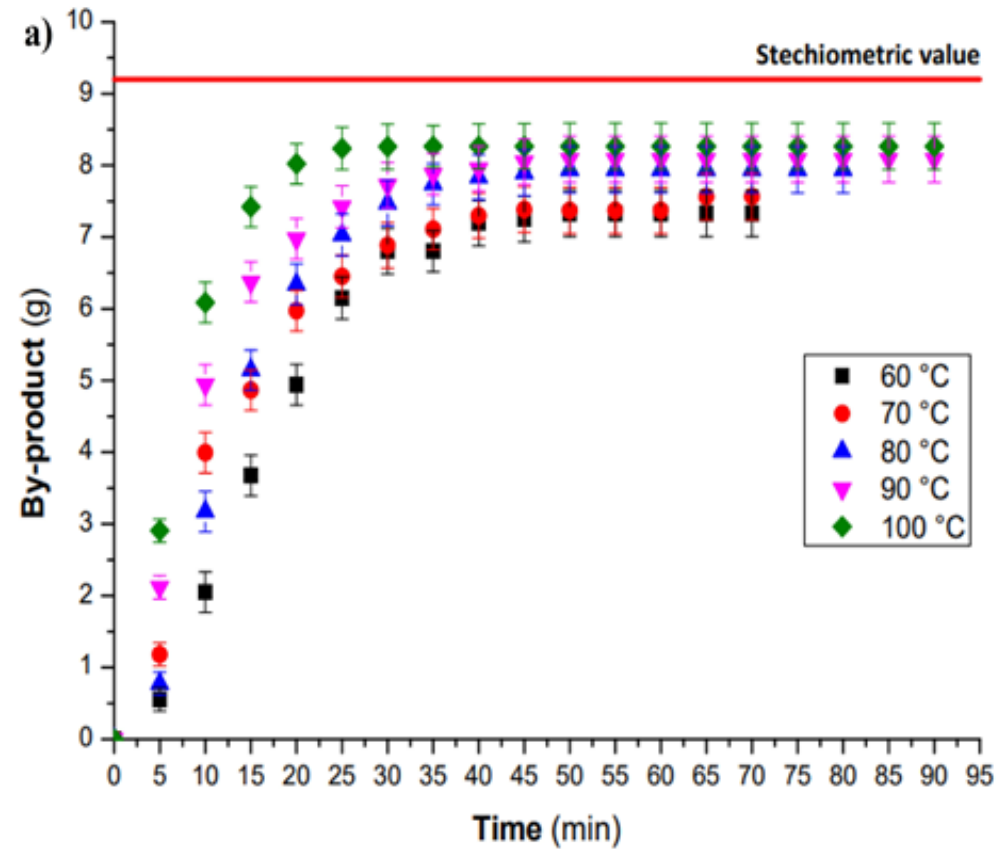
- ❑ Reações em transição entre o estado sólido e fundido;
- ❑ Desnaturação das enzimas em temperaturas acima de 100°C;
- ❑ Oligomerização (produtos com massas molares intermediárias);



Policondensação em Sistemas Heterogêneos

Policondensação Enzimática em Massa

Comportamento Cinético (Efeito da Temperatura):

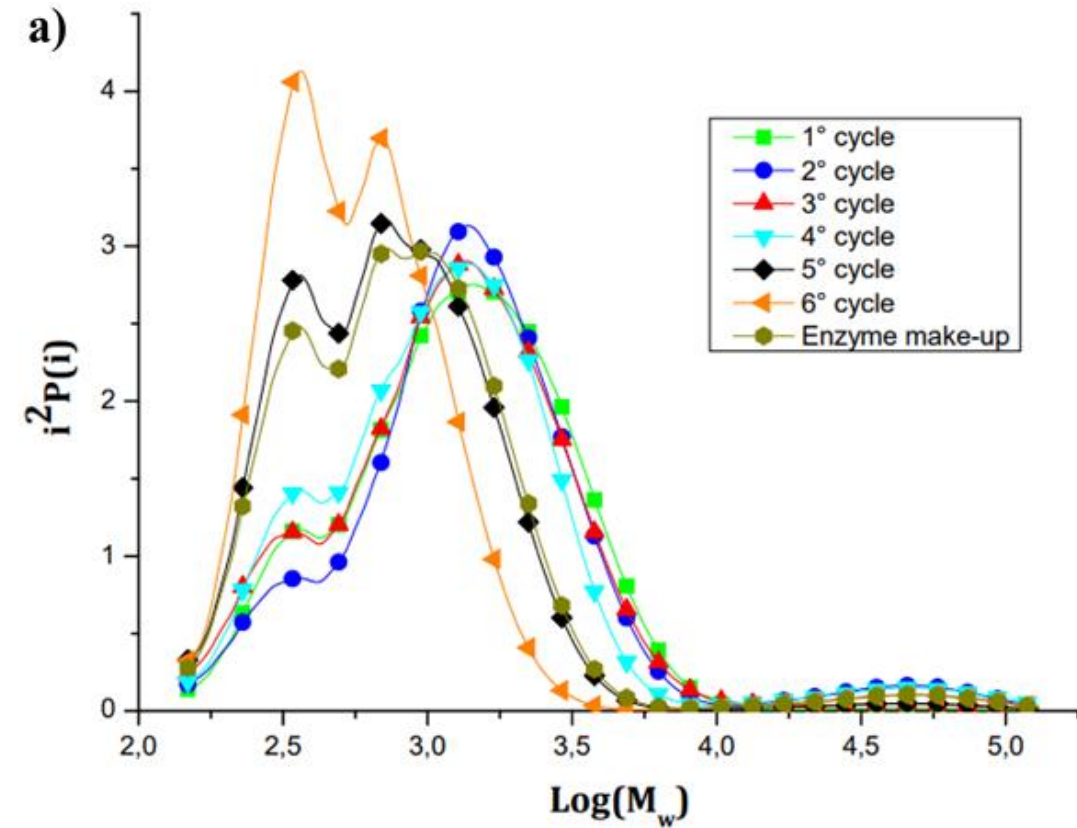
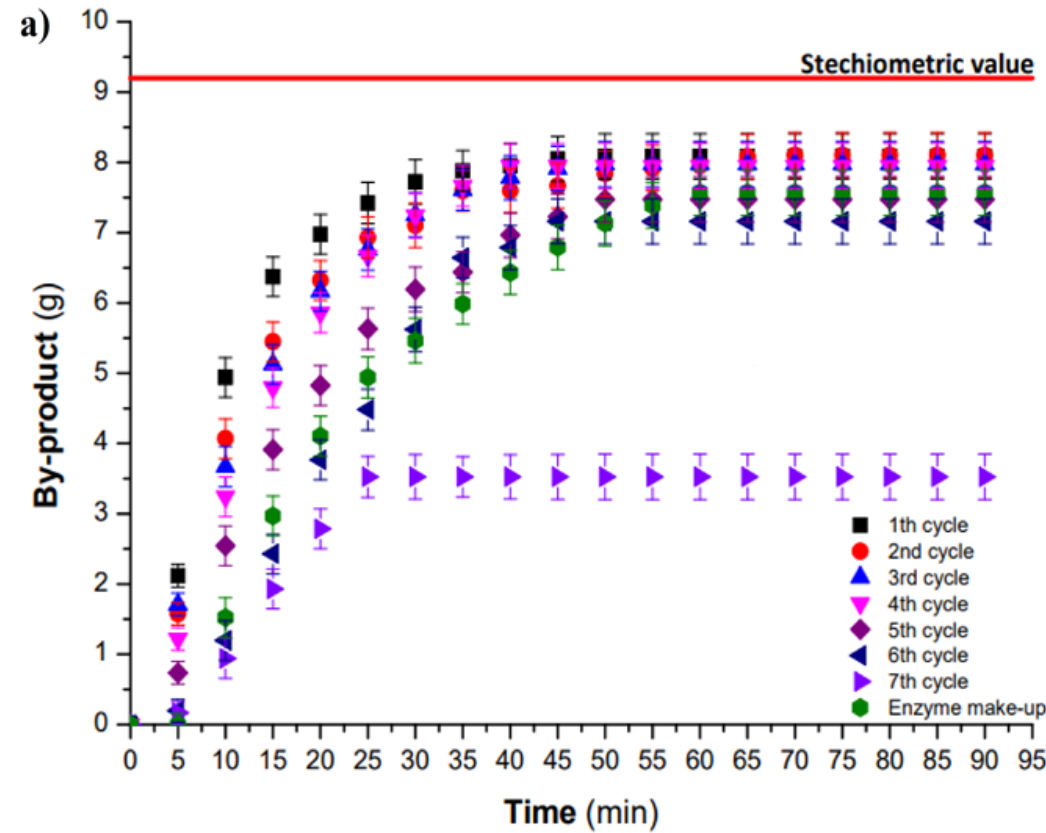


Guckert, F.E., Sayer, C., Oliveira, D., Araújo, P.H.H., Oechsler, B.F. Synthesis of polybutylene succinate via Lipase-Catalyzed Transesterification: Enzyme Stability, reuse and PBS properties in bulk polycondensations. European Polymer Journal, 179, 2022.

Policondensação em Sistemas Heterogêneos

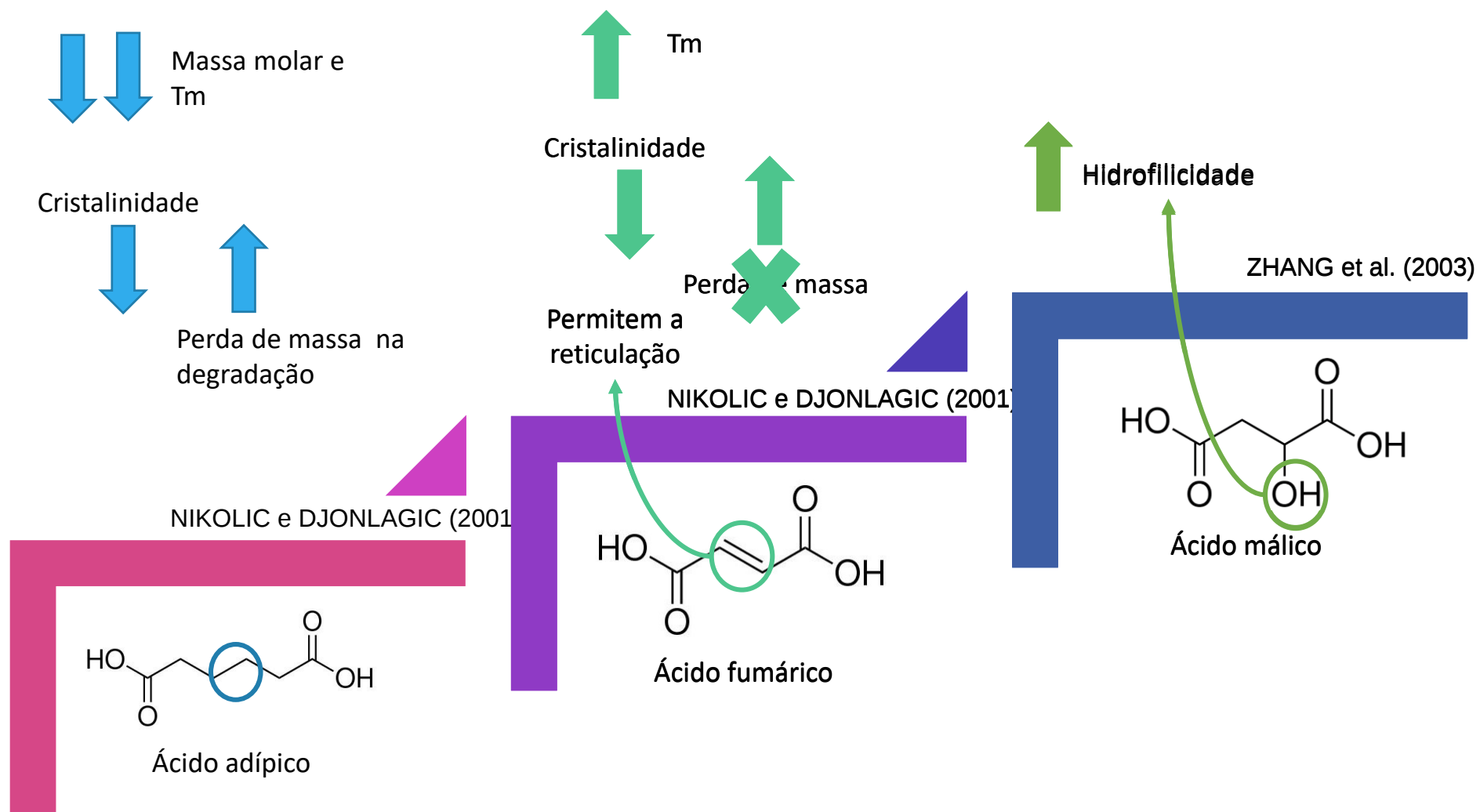
Policondensação Enzimática em Massa

Comportamento Cinético (Efeito do Reuso):

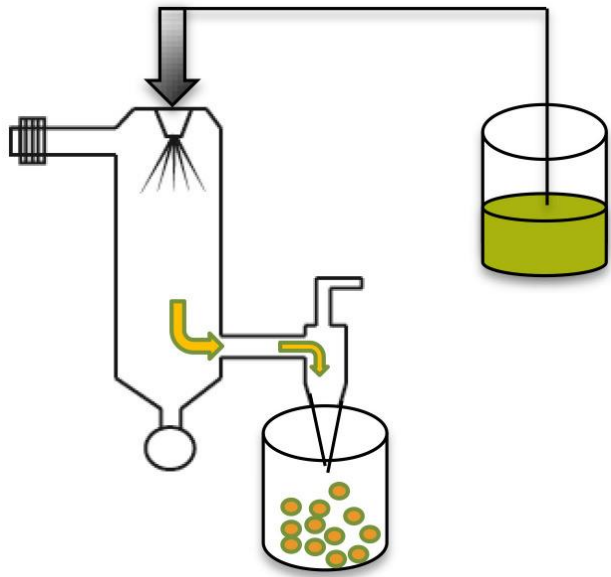


Guckert, F.E., Sayer, C., Oliveira, D., Araújo, P.H.H., Oechsler, B.F. Synthesis of polybutylene succinate via Lipase-Catalyzed Transesterification: Enzyme Stability, reuse and PBS properties in bulk polycondensations. European Polymer Journal, 179, 2022.

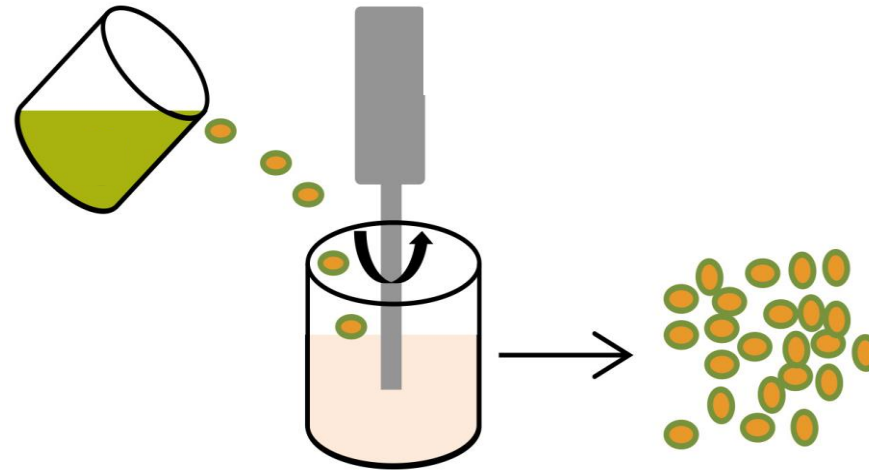
Policondensação



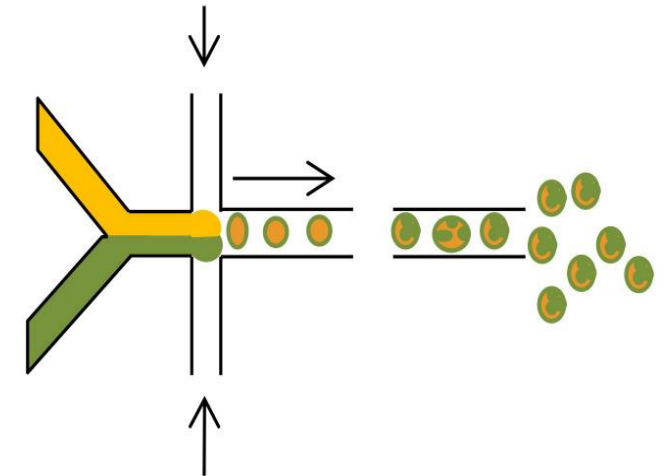
Como as micropartículas biodegradáveis são produzidas?



Spray Drying



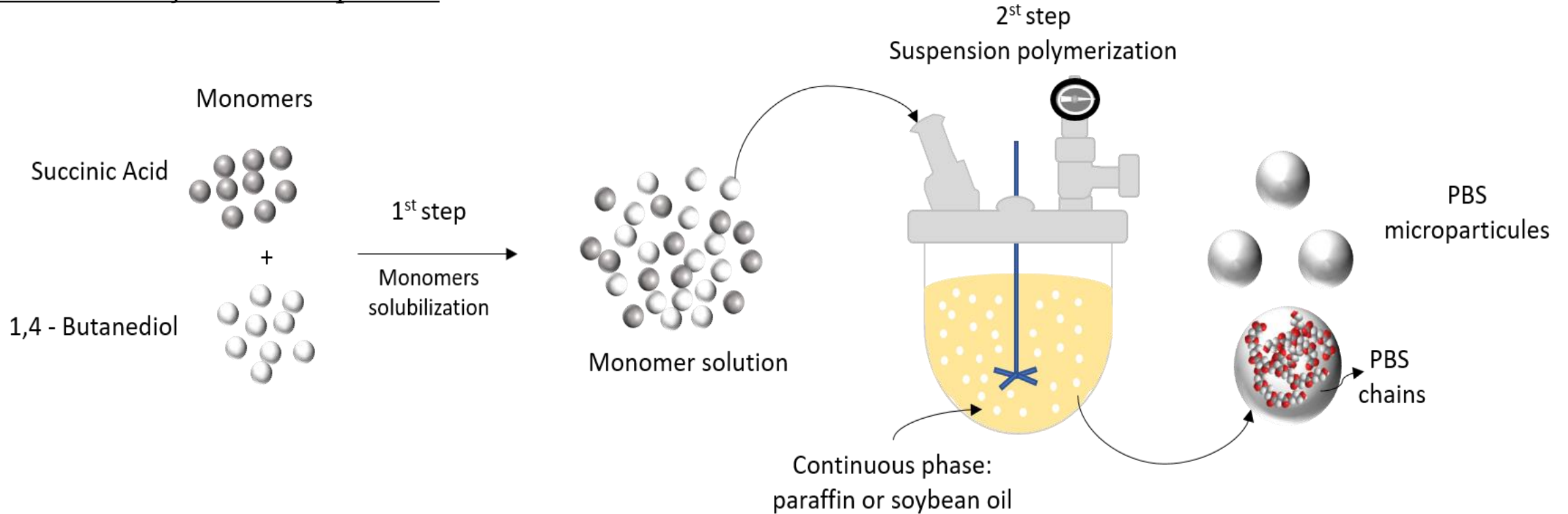
Evaporação por solvente



Microfluidodinâmica

Policondensação em Sistemas Heterogêneos

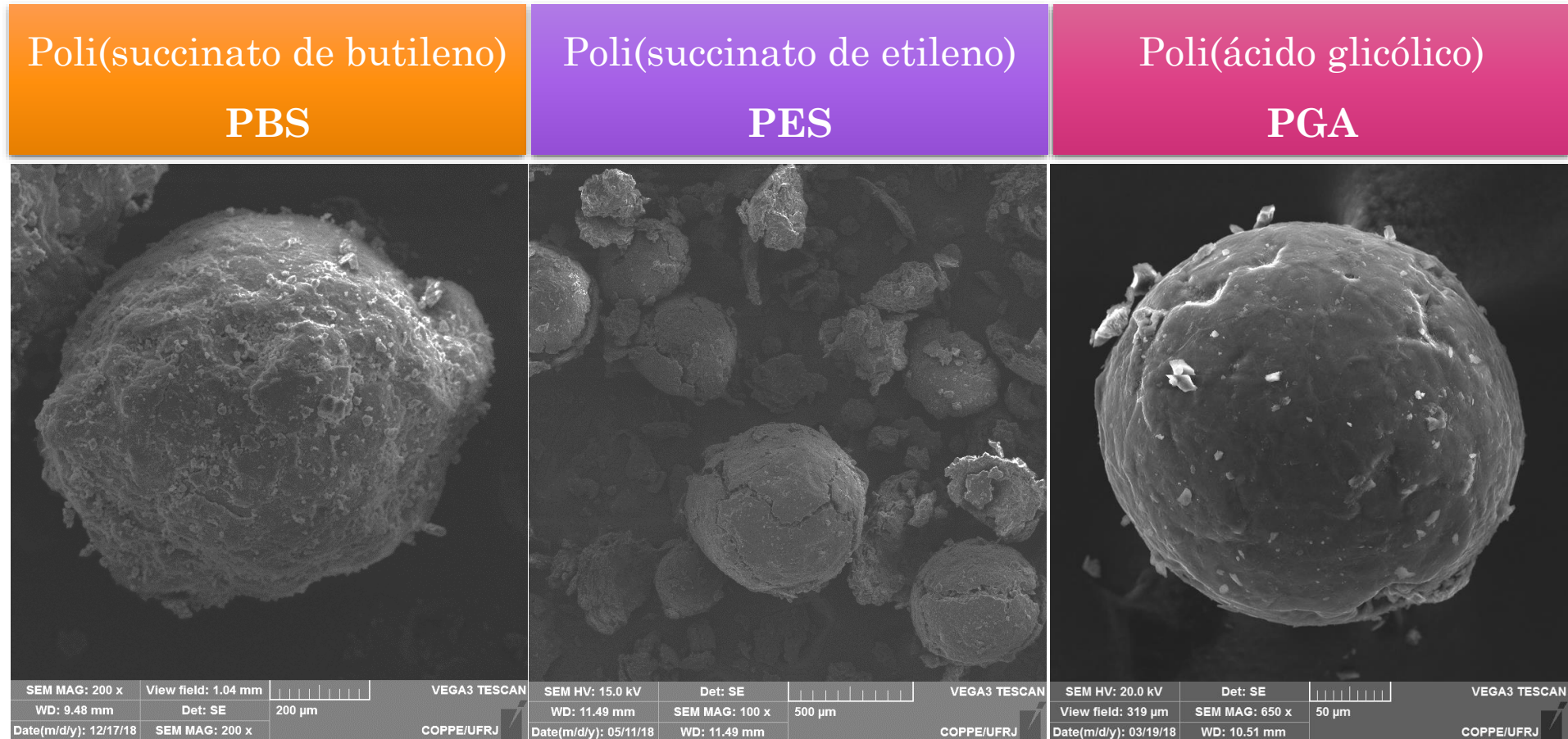
Policondensação em Suspensão



1. Dutra L, Nele M, Pinto JC (2018) A Novel Approach for the Preparation of Poly(Butylene Succinate) Microparticles. Macromol Symp 381:1800118. <https://doi.org/10.1002/masy.201800118>

2. Dutra L, Souza MN, Pinto JC (2018) Preparation of Polymer Microparticles through Nonaqueous Suspension Polycondensations. Part II—Effects of Operating Variables on Properties of Poly(butylene succinate). Macromol React Eng 12:1800039. <https://doi.org/10.1002/mren.201800039>

Polímeros produzidos por Policondensação em Suspensão:



1. da Silva Dutra L (2019) Desenvolvimento de um processo de policondensação em suspensão para produção de micropartículas biodegradáveis.
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Obrigado pela Atenção!!!

