

CENTRO UNIVERSITÁRIO DE FORMIGA – UNIFOR-MG
CURSO DE BACHAREL EM ENGENHARIA QUÍMICA
LORENA DE MORAIS RESENDE

**ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS DO POLIETILENO VERDE COMO
ALTERNATIVA A SUBSTITUIÇÃO DO POLIETILENO PETROQUÍMICO**

FORMIGA – MG
2018

LORENA DE MORAIS RESENDE

ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS DO POLIETILENO VERDE COMO
ALTERNATIVA A SUBSTITUIÇÃO DO POLIETILENO PETROQUÍMICO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Engenharia Química do UNIFOR-MG, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química. Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Duarte Silva.

FORMIGA – MG

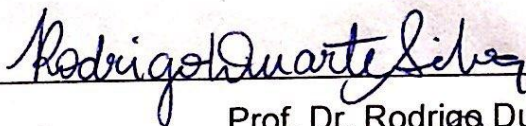
2018

Lorena de Moraes Resende

ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS DO POLIETILENO VERDE COMO
ALTERNATIVA A SUBSTITUIÇÃO DO POLIETILENO PETROQUÍMICO

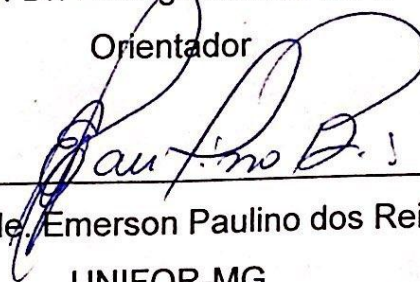
Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Curso de Engenharia
Química do UNIFOR-MG, como requisito
parcial para obtenção do título de
bacharel em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA



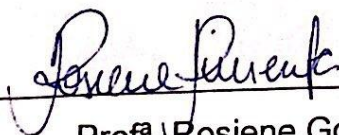
Prof. Dr. Rodrigo Duarte Silva.

Orientador



Prof. Me. Emerson Paulino dos Reis

UNIFOR-MG



Prof.^a Rosiene Gonzaga de Jesus Pimenta

UNIFOR-MG

Formiga, 8 de novembro de 2018.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca UNIFOR-MG

R433 Resende, Lorena de Morais.

Análise das características do polietileno verde como alternativa a substituição do polietileno petroquímico / Lorena de Morais Resende.– 2018.

44 f.

Orientador: Rodrigo Duarte Silva.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Centro Universitário de Formiga - UNIFOR, Formiga, 2018.

1. Polímeros. 2. Polietileno verde. 3. Biopolímeros. I. Título.

CDD 620.192

Catálogo elaborado na fonte pela bibliotecária
Regina Célia Reis Ribeiro – CRB 6-1362

RESUMO

A aplicação de polímeros oriundos da indústria petroquímica tem gerado consequências desastrosas para o meio ambiente devido ao descarte inadequado de tais produtos. Nesse contexto, este trabalho apresenta a instabilidade de recursos fósseis que estimulou o desenvolvimento de pesquisas para o melhoramento, de forma sustentável, do processo de obtenção de materiais poliméricos, levando ao surgimento dos chamados polímeros verdes. Esses materiais são obtidos a partir da biomassa vegetal, como o milho, batata, celulose e beterraba. Em particular, o polietileno verde é um polímero sustentável muito valioso, visto que reduz gastos no processo de obtenção e gera menos resíduos, como redução das emissões de gases do efeito estufa, destacando-se pela alta performance e qualidade por manter as características essenciais do polietileno convencional. Esse material é um biopolímero obtido de matéria-prima renovável e limpa, a partir da exploração da cana-de-açúcar, e tem impulsionado a inovação dos materiais poliméricos com vantagens sobre os produzidos convencionalmente.

Palavras-chave: Polímeros. Polietileno verde. Biopolímeros.

ABSTRACT

The application of polymers from the petrochemical industry has generated disastrous consequences for the environment due to the inadequate disposal of such products. In this context, this work presents the instability of fossil resources that stimulated the development of research to improve, in a sustainable way, the process of obtaining polymeric materials, leading to the emergence of so-called green polymers. These materials are obtained from plant biomass, such as corn, potatoes, pulp and beet. In particular, green polyethylene is a very valuable sustainable polymer, as it reduces costs in the procurement process and generates less waste, such as reducing greenhouse gas emissions, highlighting high performance and quality by maintaining the essential characteristics of the conventional polyethylene. This material is a biopolymer obtained from clean and renewable raw material from the exploitation of sugarcane and has driven the innovation of polymeric materials with advantages over those produced conventionally.

Keywords: Polymers. Green polyethylene. Biopolymers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Polimerização de monômeros para formação de um polímero	17
Figura 2 - Aplicação dos materiais poliméricos no Brasil	20
Figura 3 – Quadro de classificação dos polímeros.....	22
Figura 4 – Polimerização do polietileno.....	23
Figura 5 - Célula unitária ortorrômbica do polietileno	24
Figura 6 - Gráfico da demanda do polietileno até 2020 por uso final	28
Figura 7 - Desidratação do Etanol com a utilização de um catalisador	29
Figura 8 - Processo de produção do polietileno verde	32
Figura 9 - Rendimento final de polietileno verde a partir do etanol da cana-de-açúcar	34
Figura 10 - Sustentabilidade promovida pelo uso do polietileno verde	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos diferentes tipos de polietileno	26
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria de Plástico
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PEBDL	Polietileno Linear de Baixa Densidade
PEUAPM	Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular
PEUBD	Polietilenos de Ultrabaixa Densidade
PMMA	Polimetilacrilato de Metila
PVA	Poliacetato de Vinila
PVC	Policloreto de Vinila

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	PROBLEMA	11
3	HIPÓTESE.....	12
4	JUSTIFICATIVA	13
5	OBJETIVOS	14
5.1	Objetivo geral	14
5.2	Objetivos específicos	14
6	METODOLOGIA.....	15
7	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
7.1	Polímeros	16
7.1.1	Materiais poliméricos	18
7.1.2	Classificação dos polímeros	20
7.2	Polietileno.....	22
7.2.1	Tipos de polietileno	24
7.2.2	Importância econômica do polietileno.....	27
7.3	Polietileno verde	28
7.3.1	Rotas de síntese do polietileno verde.....	30
7.4	Cana-de-açúcar como matéria-prima para obtenção de polietileno verde	32
7.5	Polietileno verde e desenvolvimento sustentável	35
8	CONCLUSÃO.....	38
	REFERÊNCIAS.....	39

1 INTRODUÇÃO

A descoberta dos polímeros representou um marco na história da humanidade, resultando no desenvolvimento de materiais com propriedades distintas e aplicações específicas. Dentre esses polímeros, destaca-se o polietileno, o qual é destinado às mais diversas finalidades, tais como a produção de garrafas plásticas, embalagens, brinquedos, sacolas plásticas entre outros utensílios. Com efeito, a produção desses artigos à base de polímeros sintéticos denotou a revolução da indústria química pela inovação dos produtos que ocasionaram a substituição de matérias-primas de fontes naturais pelas artificiais (ROCHA; SILVA; SOUZA, 2013).

Nesse contexto, a maioria dos polímeros disponíveis comercialmente são oriundos da atividade da indústria petroquímica. Contudo, a aplicação desses polímeros tem gerado consequências desastrosas para o meio ambiente devido ao descarte inadequado desses produtos. Associado a isso, a instabilidade dos recursos fósseis estimulou o desenvolvimento de pesquisas de cunho tecnológico para tornar sustentável o processo de obtenção dos materiais poliméricos. Em meio a essa iniciativa, nasceram os biopolímeros obtidos a partir da biomassa vegetal, chamados “polímeros verdes” (PITT; BOING; BARROS, 2011).

Diversas matérias-primas renováveis podem ser utilizadas na obtenção dos biopolímeros, como o milho, batata, celulose e beterraba. Obviamente, as características físico-químicas de cada material polimérico variam conforme o tipo de insumo utilizado. A cana-de-açúcar, por exemplo, tem sido explorada para a obtenção do eteno via desidratação do etanol para a produção do polietileno verde, um biopolímero de grande importância comercial. O polietileno verde é responsável pela maior parcela do mercado de biopolímeros, representando aproximadamente 50% das vendas. (BOA VISTA; SHIBAO; SANTOS, 2015; BRITO et al., 2011).

O polietileno verde, também conhecido como plástico verde ou biopolietileno, tem impulsionado a inovação dos materiais poliméricos, abrindo vantagens sobre os produzidos convencionalmente. É considerado um polímero sustentável, visto que o processo de obtenção é mais barato e gera menos resíduo. Dentre os benefícios técnicos proporcionados por esse biopolímero, destacam-se a alta performance e qualidade, mantendo as características essenciais do polietileno convencional. Em função disto, essa tecnologia não depende de nenhum investimento adicional em

novos equipamentos, adaptando-se assim às condições de processamento já implementadas (BATISTA, 2013; GIORDANI; OLIVEIRA, 2014).

2 PROBLEMA

O esgotamento das reservas fósseis e o elevado custo da nafta e demais derivados do petróleo tornaram-se motivos de preocupação e discussão entre os mais diversos setores industriais. Assim, alternativamente, iniciou-se a formulação de estratégias a partir de pesquisas visando a utilização de insumos de fontes renováveis para suprir a demanda e suficiência em vários produtos que antes eram dependentes da indústria petroquímica (MARQUES, 2010). De forma paralela, as mudanças climáticas e o impacto das atividades industriais no equilíbrio ecológico fomentaram a formação de uma consciência mais sustentável nas empresas, principalmente através da elaboração de práticas e ações socialmente e ambientalmente responsáveis (ZAMBANINI et al., 2014).

Nessa perspectiva, a indústria de plásticos é responsável por uma parcela significativa desses impactos, além de utilizar como matéria-prima base resinas à base de materiais poliméricos, os quais estão associados à problemática dos recursos do petróleo. Diante disso, o desenvolvimento dos biopolímeros, como o polietileno verde, de forma a suprir a demanda de plásticos e, ao mesmo tempo, minimizar os impactos ambientais dos polímeros petroquímicos, surgiu como uma alternativa em potencial.

Entretanto, os polímeros sintéticos ainda se apresentam como modelos economicamente mais favoráveis em comparação aos naturais. Isto se deve à cadeia produtiva dos polímeros sintéticos que, em relação aos naturais, produz um número de intermediários de alto valor de mercado, proporcionando lucros superiores. Tendo em vista este cenário, o presente estudo emerge do seguinte questionamento: quais as metodologias utilizadas atualmente para obtenção do polietileno verde a partir do etanol da cana-de-açúcar?

3 HIPÓTESE

Dadas as propriedades tecnológicas do polietileno verde, pressupõe-se que esse biopolímero possa substituir os polietilenos convencionais. Ademais, acredita-se que o Brasil possui grande vantagem competitiva ao produzir esse biopolímero, visto que o país detém uma vasta disponibilidade de matéria-prima, no caso o etanol proveniente da cana-de-açúcar. Diante disso, espera-se que através da literatura consultada possa-se obter informações e evidências para atestar as vantagens técnicas, financeiras e ambientais do polietileno verde que viabilizem a substituição do polietileno petroquímico de origem fóssil e, conseqüentemente, seu emprego na indústria de plásticos.

4 JUSTIFICATIVA

Considerando a expressividade da produção e aplicação do polietileno em vários setores industriais, o entendimento dos benefícios e possíveis impactos ambientais do polietileno verde é primordial para definir suas potencialidades na substituição do polietileno petroquímico. Além disso, o estudo desse biopolímero proporcionará maiores conhecimentos e informações no âmbito acadêmico. Portanto, o tema deste trabalho apresenta relevância prática e científica (ARAGON; GHIRALDELLO, 2014).

Por outro lado, o polietileno verde como objeto de estudo desse trabalho, parte da necessidade de se desenvolver e aperfeiçoar os processos e tecnologias, de modo a atender à crescente demanda do mercado mundial de polietileno. Nesse contexto, a análise das rotas de obtenção do polietileno verde pode sugerir ideias para um processamento mais eficiente desse polímero a partir do etanol, resultando assim, na melhoria das metodologias atuais.

Além do mais, por ser um assunto relativamente novo, evidencia-se a escassez de trabalhos a respeito do polietileno verde, expondo seus reais benefícios e contrapontos. Logo, o presente trabalho vai ao encontro das expectativas de explorar e explicar as vantagens e desvantagens desse biopolímero, sua participação no mercado e seu caráter inovador para a promoção do desenvolvimento sustentável.

Finalmente, este estudo justifica-se também pelo fato de proporcionar, através da investigação sistemática, a contribuição dos biocombustíveis, mais especificamente, o etanol da cana-de-açúcar, como estratégia de obtenção do polietileno verde. Nesse ponto, a compreensão das características diferenciais e inovadoras ajudarão a correlacionar o desenvolvimento sustentável e econômico, abrindo portas para o desenvolvimento de outros biopolímeros de alto valor agregado (MORES, 2013).

5 OBJETIVOS

5.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo principal analisar as atuais metodologias de obtenção do polietileno verde a partir do etanol, bem como investigar suas potencialidades como alternativa para substituição do polietileno de origem fóssil, ou polietileno petroquímico.

5.2 Objetivos específicos

- Relacionar as principais rotas de obtenção do etileno e de produção do polietileno;
- Determinar as vantagens e desvantagens associadas à produção e uso do polietileno verde;
- Identificar as principais aplicações dos biopolímeros à base de polietileno verde e sua contribuição para o desenvolvimento sustentável.

6 METODOLOGIA

O presente estudo caracteriza-se como uma revisão de literatura de caráter exploratório, qualitativo e descritivo. Adotou-se como instrumento metodológico, um levantamento bibliográfico embasado em livros, artigos científicos, dissertações, teses, monografias, entre outras fontes disponibilizadas nos bancos de dados da internet, tais como Scielo, Google Acadêmico e PubMed. Assim, para o direcionamento da busca e seleção deste material, foram utilizadas as palavras-chaves “polietileno verde”, “etanol”, “biopolímeros” e “etileno”. Além disso, foram aplicados os filtros para o período de publicação entre 2010 e 2018 de modo a selecionar na literatura autores que trataram das metodologias de obtenção do polietileno verde a partir do etanol da cana-de-açúcar.

Por fim, com os materiais bibliográficos selecionados na busca geral, foram aplicados os critérios de inclusão e exclusão para identificar os trabalhos para a composição e análise final desse estudo. Dessa maneira, os critérios de inclusão foram assim definidos: ter como base de estudo a temática do “polietileno verde”, ter sido publicado em língua portuguesa e ser caracterizado como estudo de base experimental ou de revisão bibliográfica. Por outro lado, os critérios de exclusão foram baseados nos seguintes itens: ter data de publicação no período que antecede o ano de 2010 e/ou ter como base de estudo outros tipos de polímeros verdes que não fossem o polietileno sintetizado a partir do eteno proveniente da desidratação o etanol produzido a partir da cana-de-açúcar. Assim, foi feita uma análise de tudo o que foi estudado e desenvolvido durante esta pesquisa através de uma discussão sólida para responder os questionamentos iniciais propostos nesse estudo.

7 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

7.1 Polímeros

A palavra polímero tem origem grega, sendo que *poly* e *meros* designam “muitas partes” de uma molécula. Isto posto, considera-se que os polímeros são macromoléculas de elevada massa molar, formadas pela união covalente de unidades básicas de repetição denominadas monômeros (RODRIGUES, 2012; MESQUITA, 2010). Nesse sentido, qualquer material que apresente essa característica em sua formação pode ser considerado um polímero, independentemente de sua origem orgânica ou inorgânica, sintética ou natural (BATISTA, 2013).

A reação na qual se dá a ligação das unidades repetidoras é denominada polimerização e o resultado desse processo é a formação de diferentes arranjos estruturais, compondo assim polímeros lineares, ramificados ou reticulados. Conseqüentemente, a forma estrutural da macromolécula de polímero é fundamental para determinar as propriedades desses compostos. Além disso, o processo de formação do polímero define a nomenclatura da molécula. De fato, para se denominar uma molécula polimérica, usa-se o nome da unidade monomérica do qual o mesmo foi derivado. Assim, para o polímero derivado do etileno, utiliza-se o termo polietileno (RODRIGUES, 2012; MESQUITA, 2010).

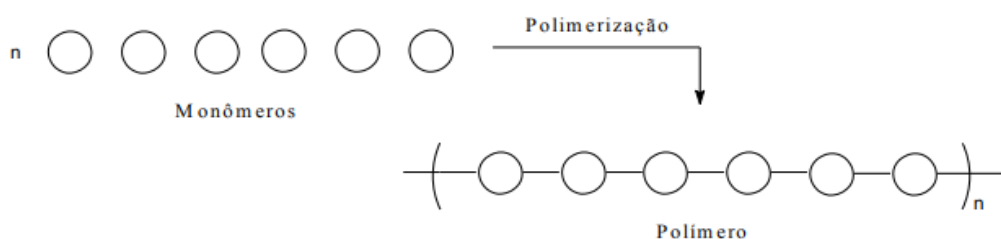
A maioria dos polímeros são compostos orgânicos formados de carbono, hidrogênio e outros elementos não metálicos como o oxigênio, nitrogênio e silício. Dentre esses constituintes, os átomos de carbono representam o cerne da estrutura dos polímeros, interferindo consideravelmente nas particularidades da molécula, especialmente na massa molar e no arcabouço estrutural. Em função disso, os polímeros podem apresentar um arranjo tridimensional cristalino ou semicristalino, que influencia diretamente na resistência, densidade e solubilidade do material. Alternativamente, as cadeias poliméricas podem ser completamente amorfas (LINCK, 2016; SILVEIRA, 2016).

Dentre os principais aspectos que determinam essa cristalinidade dos polímeros, pode-se mencionar a linearidade da cadeia, a presença de grupos laterais que impedem o empacotamento da estrutura e a presença de unidades monoméricas diferentes. Além desses fatores, a presença de impurezas e aditivos

também afetam a cristalinidade. Nesse sentido, as condições de processamento dos polímeros estão intimamente relacionadas com a ordenação do material, bem como das suas propriedades gerais (XIMENES, 2014).

Na natureza, os polímeros são encontrados como parte da estrutura e metabolismo dos organismos vivos, como plantas e animais. Alguns exemplos dessas biomoléculas são a celulose e o amido presente nos vegetais, assim como o glicogênio presente nos animais (RODRIGUES, 2012). Por outro lado, existem os chamados polímeros sintéticos, o quais são produzidos artificialmente por meio de rotas químicas em laboratório. Basicamente, a síntese desses componentes envolve dois tipos de reações orgânicas: polimerização por adição ou por condensação (BARBOSA et al., 2017). A FIG. 1 representa o processo de síntese de um polímero.

Figura 1 – Polimerização de monômeros para formação de um polímero



Fonte: RODRIGUES, 2012 apud BLASS, 1985.

A polimerização por adição ocorre pela inserção repetida de um mesmo tipo de monômero, gerando assim a macromolécula. Geralmente, esses monômeros são estruturalmente constituídos por cadeias carbônicas insaturadas. Por outro lado, no processo de polimerização por condensação, há uma reação entre os grupos funcionais dos monômeros com liberação de pequenas moléculas como a água. Nesse caso, as insaturações na cadeia carbônica não são necessárias, o que contribui para a geração de novos polímeros com propriedades diferenciadas (RODRIGUES, 2012).

Desta maneira, dependendo de como esse processo ocorre e das matérias primas utilizadas na fabricação do polímero, as propriedades mecânicas do produto são alteradas, uma vez que estas são profundamente influenciadas pela massa molar e pelo grau de ramificação da cadeia do composto (GORNI, 2014). Algumas dessas propriedades podem ser resumidas na alta ou baixa resistência a impactos,

transparência, flexibilidade ou rigidez, isolamento térmico e elétrico, inflamabilidade, condução de eletricidade, entre outras (ROCHA; SILVA; SOUZA, 2013).

7.1.1 Materiais poliméricos

A diversificação de estruturas e propriedades dos polímeros explicam o porquê desses materiais estarem entre os mais utilizados pelas civilizações desde a antiguidade. Inicialmente, os primeiros polímeros sintéticos eram produzidos para mimetizar as características encontradas nos polímeros naturais, como a borracha e a seda (BATISTA, 2013; SILVA; SILVA, 2003). Assim, de maneira progressiva, a aplicação desses materiais nos mais variados bens de consumo foi oportunizada graças ao desenvolvimento e incentivo às novas tecnologias. Esse marco histórico da utilização dos materiais poliméricos se deu no período pós-segunda guerra mundial, levando ao surgimento de diferentes materiais (SILVEIRA, 2012).

Os primeiros polímeros foram obtidos a partir de uma resina de nitrato de celulose, a qual tinha como característica principal a alta resistência à água e a elevada flexibilidade. A partir desse material, diversos estudos emergiram com o propósito de investigar e criar novos polímeros com propriedades diferenciadas. Nesse sentido, em 1930 foi desenvolvido o poliestireno, que por apresentar novas características de interesse, foi aplicado em vários produtos, especialmente na substituição de alguns materiais como vidro, metais e madeira (RODRIGUES, 2012).

Atualmente, diferentes tipos de matérias-primas vêm sendo exploradas para a produção de materiais poliméricos mais resistentes com baixo custo. Alguns exemplos de insumos já consolidados na fabricação desses materiais são o petróleo, etanol, carvão mineral, entre outros (BARBOSA et al., 2017). Entretanto, a indústria de materiais poliméricos não se limitou apenas à busca de matérias primas variadas, mas também se preocupou em aperfeiçoar os processos de produção para que assim se pudesse obter materiais cada vez mais elaborados (GORNÍ, 2014).

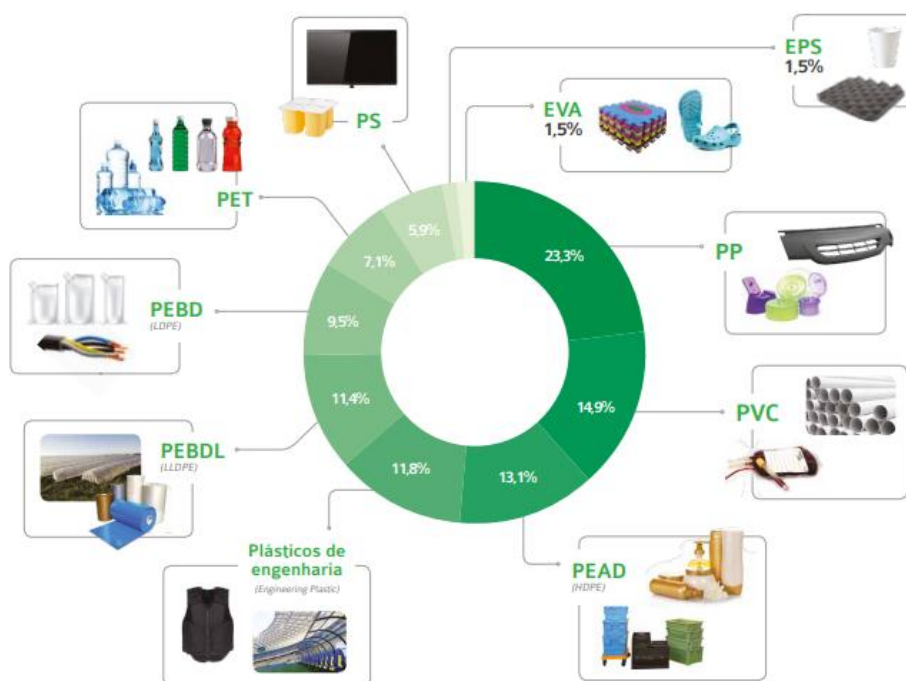
Nesse contexto, com a evolução dos processos químicos e com a compreensão da síntese do poliestireno, outros polímeros sintéticos foram produzidos, como o policloreto de vinila (PVC), polimetilacrilato de metila (PMMA), poliacetato de vinila (PVA) e o polietileno (PE). Por possuírem propriedades diferentes, cada tipo de polímero destina-se a uma finalidade distinta e específica

(RODRIGUES, 2012). Assim, os materiais poliméricos apresentam-se em três formas distintas: plásticos, borrachas e fibras (MESQUITA, 2010). O que caracteriza cada tipo de material são um conjunto de fatores durante o processo de síntese, tais como as condições do sistema (temperatura, pressão, tipo de catalisador, reação e velocidade) além das características intrínsecas do polímero, como o tamanho da cadeia, o tipo de monômero incorporado e das ligações formadas (ROCHA; SILVA; SOUZA, 2013).

A aplicação desses materiais poliméricos na indústria é bastante abrangente, sendo incorporados desde os setores alimentícios até mesmo o mecânico e o automobilístico. No que diz respeito à indústria de automóveis, o uso dos materiais poliméricos na composição de peças é significativo, sendo empregados em média mais de 200 quilos de material polimérico por veículo. A vantagem da aplicação dos materiais poliméricos nesse segmento é a redução do peso médio, que impacta diretamente na economia de combustível e, conseqüentemente, na redução das emissões de gases de efeito estufa, além da melhoria do desempenho dos automóveis. Ao mesmo tempo, a utilização desses materiais gera um custo menor para as montadoras e assim, maior lucro (LINCK, 2016).

Além da indústria automobilística, a aplicação dos materiais poliméricos tem ganhado destaque na construção civil e no desenvolvimento de embalagens para alimentos e bebidas. Na construção civil, os materiais poliméricos são destinados à elaboração de tubos, conexões, mangueiras, entre outros componentes. No caso das embalagens, os materiais poliméricos são de grande valia pois ajudam na conservação dos alimentos e bebidas devido às suas propriedades de barreira (ABIPLAST, 2014). A FIG. 2 apresenta as aplicações dos principais materiais poliméricos produzidos industrialmente no Brasil no ano de 2014.

Figura 2 - Aplicação dos materiais poliméricos no Brasil



Fonte: ABIPLAST, 2014.

7.1.2 Classificação dos polímeros

Os polímeros podem ser classificados de diversas formas levando-se em conta inúmeras variáveis, como o método de obtenção, estrutura química, comportamento mecânico, características tecnológicas e processamento (BHERING; BARBOSA, 2017). Quanto ao método de obtenção, os polímeros podem ser sintéticos ou naturais. Os polímeros sintéticos são sintetizados artificialmente em laboratório e produzidos industrialmente em larga escala. Geralmente, as fontes de matérias-primas dessa classe de polímeros são oriundas do petróleo, carvão mineral e etanol. Por outro lado, os polímeros naturais consistem de macromoléculas encontradas já disponíveis na natureza, como proteínas, celulose e látex de seringueira (BATISTA, 2013).

Os polímeros também podem variar conforme sua estrutura em número de monômeros e no tipo de arranjo físico (MANO; MENDES, 2004). Sendo assim, os polímeros podem ser classificados em dois grupos: os chamados homopolímeros, que são aqueles que derivam de um único tipo de monômero, enquanto que os denominados copolímeros são constituídos de pelo menos dois tipos de monômeros distintos unidos na sua estrutura. Ainda de acordo com a estrutura, os polímeros

podem ser agrupados em polímeros de cadeia carbônica e polímeros de cadeia heterogênea (BARBOSA et al., 2017; CANEVAROLO JUNIOR, 2006).

Os polímeros de cadeia carbônica são aqueles que apresentam unidades monoméricas de hidrocarbonetos alifáticos de cadeia insaturada (CANEVAROLO JUNIOR, 2006). Esse grupo é representado pelo polietileno, polipropileno, polibuteno e poliisobuteno. Por outro lado, os polímeros de cadeia heterogênea são aqueles que, além do carbono em sua cadeia principal, apresentam um heteroátomo como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, entre outros. Nesta classe, encontram-se os poliésteres, poliéteres, poliamidas, policarbonatos e etc (BARBOSA et al., 2017).

O comportamento mecânico também é outro aspecto que permite diferenciar os polímeros em três grupos: os plásticos, elastômeros e as fibras. Os polímeros plásticos são aqueles que possuem baixa rigidez, podendo ser facilmente moldados por aquecimento ou pressão, como o polietileno, polipropileno e poliestireno. Os elastômeros são mais conhecidos como borrachas, e representam materiais com flexibilidade e propriedades intermediárias aos plásticos e fibras. Nesse caso, os polímeros de polibutadieno, poliestireno-co-butadieno e a borracha nitrílica são bons representantes desta classe. As fibras, por sua vez, apresentam um arranjo estrutural bem organizado, sendo assim, bem resistentes mecanicamente. Os exemplos mais comuns desses tipos de polímeros são os poliésteres, poliamidas e poliacrilonitrila (LAZZAROTTO, 2016).

Os plásticos podem ser subdivididos em: termoplásticos, termofixos e baroplásticos. Os do tipo termoplásticos são resinas de estrutura linear ou ramificada, que se apresentam parcialmente cristalinos e sofrem com a influência da temperatura e pressão tendendo a amolecer e fluir, porém retornam ao estado sólido após a retirada do processo. Em contrapartida, os termofixos ou termorrígidos, são plásticos formados por polímeros em rede ou em retículo. Embora sejam mais resistentes ao calor, ainda sim, esses polímeros apresentam influência ao aquecimento. Contudo, os mesmos alcançam um estado de transformação irreversível, se tornando rígidos e incapazes de se fundir novamente. Os baroplásticos por sua vez, são plásticos que apresentam um estado físico borrachoso, sendo influenciado pela temperatura e pressão (BARBOSA et al., 2017; CANEVAROLO JUNIOR, 2006; RODRIGUES, 2012).

No que diz respeito ao método de preparação, os polímeros podem ser classificados em polímeros de adição e polímeros de condensação. Os polímeros de

adição são aqueles que, durante sua síntese, não sofrem redução de massa molar. Por outro lado, os polímeros de condensação são aqueles que tem a liberação de uma molécula de água em decorrência de seu processo de formação. Quanto à reação química, os polímeros podem sofrer adição etênica, como no caso do polietileno; esterificação, para gerar os polímeros do tipo poliéster; amidação, formando as poliamidas; acetilação que produz os acetatos de celulose, etc (CANEVAROLO JUNIOR, 2006; MANO; MENDES, 2004). A FIG. 3 apresenta de forma sintética as várias formas de classificação dos polímeros.

Figura 3 – Quadro de classificação dos polímeros

Critério	Classe do polímero
Origem	<ul style="list-style-type: none"> • Natural • Sintético
Número de monômeros	<ul style="list-style-type: none"> • Homopolímero • Copolímero
Método de preparação	<ul style="list-style-type: none"> • Polímero de adição • Polímero de condensação • Modificação de outro polímero
Fusibilidade e/ou solubilidade	<ul style="list-style-type: none"> • Termoplástico • Termorrígido
Comportamento mecânico	<ul style="list-style-type: none"> • Borracha ou elastômero • Plástico • Fibra

Fonte: Adaptado de MANO; MENDES, 2004.

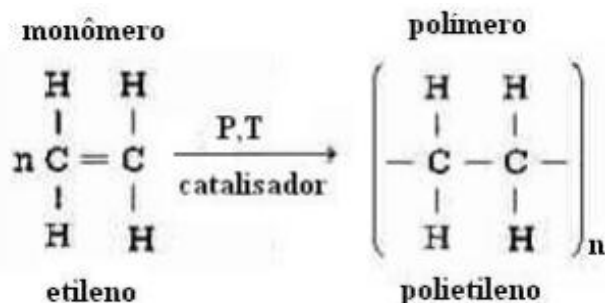
7.2 Polietileno

O polietileno é um dos polímeros mais simples, sendo constituído basicamente por átomos de hidrogênio e carbono oriundos de várias unidades monoméricas do gás etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) (SANTOS; COELHO; ASSAD FILHO, 2014; SIQUEIRA et al., 2016). Caracteristicamente, essa molécula é formada por uma longa cadeia hidrocarbonada saturada e com grupos metila em suas extremidades. Além disso, a cadeia pode conter ramificações, o que permite a discriminação entre um tipo e outro de polietileno. Ainda mais, a presença dessas ramificações determina as características do polímero, principalmente a densidade, que é inversamente proporcional ao grau de ramificações (LIMA, 2014; SAVINI, 2016).

De um modo geral, os polímeros de polietileno são alcanos que apresentam a fórmula $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}$, na qual n representa o número de monômeros de eteno polimerizados na estrutura do polímero, o qual pode chegar a mais de 250 mil

(LIMA, 2014; SILVEIRA, 2012). A FIG. 4 esquematiza o processo de síntese do polietileno e sua estrutura na forma mais simples.

Figura 4 – Polimerização do polietileno



Fonte: BATISTA, 2013.

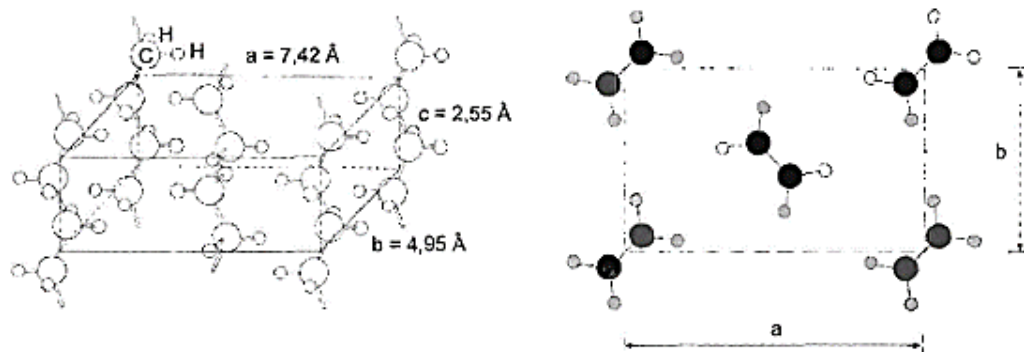
Historicamente, o polietileno foi sintetizado pela primeira vez em 1936, quando por acaso, uma amostra de etileno foi submetida a pressão de 1400 atm e 170°C. Nesse experimento, o oxigênio presente na reação foi o catalisador do processo de polimerização por adição. Contudo, atualmente, dependendo do objetivo final que se destina o polímero, o modo de obtenção do polietileno se altera. Assim, pela facilidade de execução e rentabilidade, o polietileno se tornou o polímero com melhor custo-benefício, especialmente por apresentar características de interesse industrial, como leveza, boa processabilidade e atoxicidade (LONTRA, 2011; SIQUEIRA et al., 2016).

O polietileno é um polímero muito explorado por causa de suas propriedades estruturais e físico-químicas. Esses compostos pertencem ao grupo dos termoplásticos que tem densidade maior do que da água e fusão entre 80 a 130°C. São considerados bons isolantes elétricos e com boa resistência química, podendo ser transparentes ou de aparência opaca. Além disso, em função de sua natureza parafínica, massa molar elevada e arranjo estrutural, os polietilenos são considerados inertes à grande parte dos reagentes (BARBOSA et al., 2017; LONTRA, 2011).

No que se refere às características estruturais desse polímero, os polietilenos são parcialmente cristalinos e sua célula unitária é ortorrômbica, ou seja, possui a forma de um paralelepípedo (FIG. 5). Por outro lado, esse polímero possui baixa rigidez. Apesar disso, os polímeros de polietileno possuem solubilidade parcial em praticamente todos os solventes. Essas características estruturais e intrínsecas fazem

com que o polietileno seja empregado na constituição de diferentes tipos de materiais, especialmente de embalagens alimentícias e de produtos farmacêuticos (BATISTA, 2013; SILVEIRA, 2012; SIQUEIRA et al., 2016).

Figura 5 - Célula unitária ortorrômbica do polietileno



Fonte: CANEVAROLO JUNIOR, 2006.

Atualmente, grande parte dos polietilenos produzidos tem a nafta, um dos derivados do petróleo, como matéria-prima. Contudo, outras fontes podem ser utilizadas para a obtenção desse material, como o gás natural e o gás liquefeito de petróleo. Além disso, tem-se buscado outros recursos alternativos para produção de etileno e conseqüentemente, do polietileno. Dentre esses recursos, insumos renováveis como o etanol têm possibilitado a obtenção de resultados satisfatórios (MESQUITA, 2010).

As vantagens do uso dos polietilenos aplicados aos materiais residem nas suas propriedades que podem ser resumidas pela extensa durabilidade, rigidez ou flexibilidade, não deformação, facilidade de manipulação e transporte, além do processamento simples com baixo consumo de energia e de água. Por outro lado, existem alguns pontos negativos relacionados ao uso desses polímeros, sendo que o principal é o descarte desses materiais no ambiente, visto que o processo de degradação dos mesmos é longo e causa grandes impactos ambientais (ARAGON; GHIRALDELLO, 2014).

7.2.1 Tipos de polietileno

Durante o processo de produção, o polietileno pode ser polimerizado com outros tipos de monômeros além do etileno, tais como 1-buteno, 1-hexeno, propeno, 1-octeno e acetato de vinila. Desse modo, dependendo do monômero adicionado à

cadeia, o polietileno formado recebe propriedades específicas, dentre as quais destacam-se a cristalinidade, empacotamento e densidade do polímero. Logo, o resultado desse processo é a geração de polímeros diversificados que permitem sua classificação em diferentes famílias (LIMA, 2014). Antigamente, os polietilenos eram distinguidos apenas pela densidade e tipo de processamento (BATISTA, 2013). Atualmente os polietilenos podem ser agrupados de acordo com as condições de reação, tipo de cadeia e existência de ramificações. Basicamente, os polietilenos podem ser classificados em cinco tipos principais: os polietilenos de baixa densidade (PEBD), polietilenos de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), polietilenos de ultra alto peso molecular (PEUAPM) e polietilenos de ultrabaixa densidade (PEUBD) (LONTRA, 2011; SILVEIRA, 2012).

Os PEBD foram os primeiros polietilenos a serem produzidos em escala comercial, apresentando como principal característica o elevado grau de ramificações curtas e longas em sua cadeia, oriundas do processo de produção altamente exotérmico. Essa propriedade faz com que esses polímeros sejam parcialmente cristalinos e flexíveis, com baixo ponto de fusão (LIMA, 2014). Além disso, esse grupo de polietilenos apresenta boa resistência, estabilidade e propriedades elétricas notáveis, o que faz com que esses materiais sejam empregados na produção de embalagens para alimentos, eletrodomésticos, eletroeletrônicos, produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos, utilidades domésticas, dentre outras aplicações industriais (BARBOSA et al., 2017).

Por outro lado, os PEAD são polímeros com baixo grau de ramificação, apresentando-se assim, na forma de cristais. Esse atributo confere a esses materiais uma alta densidade, pois a linearidade da cadeia oferece um melhor empacotamento da estrutura. Em função disso, os PEAD são aplicados em diversos segmentos da indústria de plásticos, desde a produção de embalagens e sacolas plásticas até a fabricação de utensílios domésticos, engradados, capacetes, baldes, frascos, entre outros. Nesse sentido, pode-se perceber que o PEAD se assemelha ao PEBD em muitas aplicações, porém o polietileno de alta densidade é mais duro e resistente, sendo por isso, utilizado na produção de materiais que exigem um maior nível de rigidez (LIMA, 2014).

Os polietilenos de baixa densidade linear (PEBDL) são classificados como termoplásticos, cuja estrutura é constituída por uma cadeia principal linear com ramificações curtas, sendo formadas pela polimerização de várias moléculas de

etileno, além dos co-monômeros 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno e 1-octeno. Esse aspecto confere uma maior cristalinidade ao polímero (BATISTA, 2013). Por essa razão, esse tipo de polietileno apresenta uma estrutura intermediária ao PEAD e PEBD, sendo mais resistentes em comparação ao PEBD, porém sua dureza é menor do que a do PEAD. Isto posto, os polietilenos do tipo PEBDL são muito utilizados para a composição de filmes esticáveis e destinados a embalagens, assim como sacaria industrial (MESQUITA, 2010; MARIANO, 2012).

Apesar de muito semelhantes aos PEAD em termos de estrutura molecular, temperatura de fusão cristalina, permeabilidade e inércia química, os polietilenos de ultra alto peso molecular (PEUAPM) possuem massa molar superior, o que dificulta o seu processamento. Contudo, os mesmos apresentam alta resistência que possibilita seu uso como isolante térmico e acústico, para fabricação de revestimentos de caçambas e demais equipamentos da indústria química e construção civil. Ademais, esses polímeros podem ser empregados para a produção de embalagens de alimentos e bebidas, bem como de coletes à prova de balas. Por serem biocompatíveis, também são bastante utilizados na área médica como matéria prima para próteses (LIMA, 2014).

Por fim, os polietilenos de ultrabaixa densidade (PEUBD) são polímeros de baixa densidade ($0,825 \text{ g/cm}^3$) que foram desenvolvidos recentemente. Além da baixa densidade, as principais características desses polietilenos são a alta resistência, flexibilidade, e melhores propriedades ópticas que o PEBDL. Em função disso, as aplicações desse polímero estão voltadas para produção de resinas modificadoras para polímeros com maior densidade, tais como o PEAD e PEBD (BATISTA, 2013). A TAB. 1 compara as propriedades de cada tipo de polietileno.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos diferentes tipos de polietileno

	PEBDL	PEBD	PEAD	PEUAPM
Densidade (g/cm³)	0,91-0,94	0,91-0,94	0,94-0,97	0,93-0,94
Temperatura de fusão (°C)	110-125	106-112	130-133	132-135
Temperatura de transição vítrea (°C)	-120	-100	-70 a -95	-100 a -125
Cristalinidade (%)	50-70	40-60	60-90	40-50
Massa molar numérica média (g/mol)	20.000 a	30.000 a	50.000 a	2.000.000 a
Resistência a tração (MPa)	14-21	7-17	18-30	20-41
Alongamento até ruptura (%)	200-1200	100-700	100-1000	300-500
Resistência ao impacto (J/m)		0,67-21	27-160	Não quebra
Resistência química	Boa	Boa	Boa	Excepcional
Dureza (shore D)	41-53	45-60	60-70	64

Fonte: Adaptado de SAVINI, 2016.

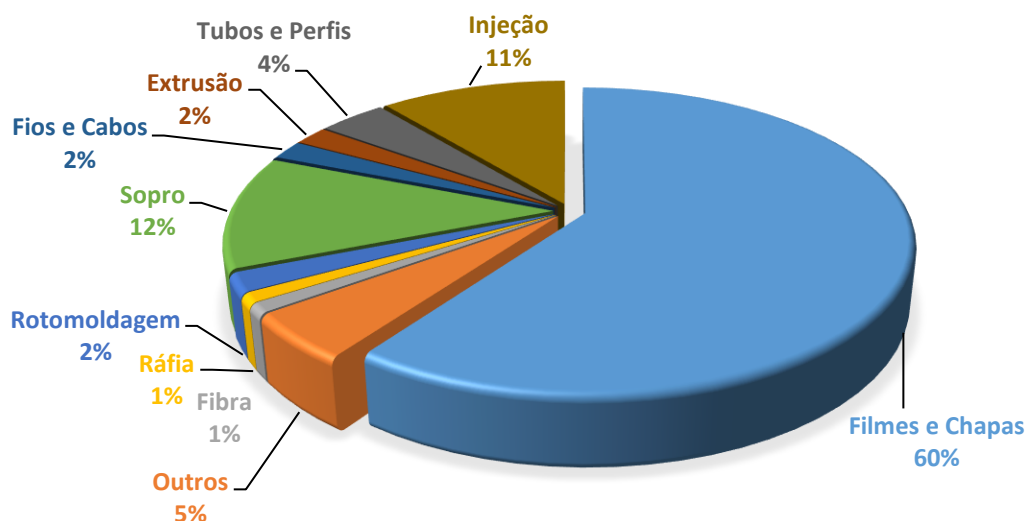
7.2.2 Importância econômica do polietileno

O polietileno representa um dos tipos de polímero mais importantes para o setor industrial e econômico devido à sua versatilidade de aplicação. De fato, desde a sua descoberta em 1933, o polietileno vem sendo amplamente utilizado pela indústria química para as mais diversas finalidades, o que faz do mesmo um polímero de alto valor agregado e de grande consumo mundial (SILVEIRA, 2012). Esse tipo de polímero é o termoplástico mundialmente mais produzido, sendo seguido pelo polipropileno e pelo policloreto de vinila (PVC) (LIMA, 2014).

Na América Latina, a demanda dos polímeros de polietileno é crescente, e deverá superar a marca de 8 milhões de toneladas por ano até 2020 (CMAI, 2015). Nesse contexto, o Brasil tem se destacado como referência na produção de produtos à base de polietileno. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Plástico - ABIPLAST (2014), apenas em 2013, a escala de produção atingiu cerca de 250 milhões de toneladas. Dessa forma, o polietileno contribui significativamente para o desenvolvimento do país, uma vez que gera empregos diretos e indiretos e movimentam diversos segmentos da economia (LIMA, 2014).

A alta demanda do polietileno é consequência de sua alta aplicabilidade, a qual proporcionou vantagens econômicas a diversos setores industriais, que passaram a utilizar esse componente em produtos voltados para a construção civil, automóveis, alimentos, telecomunicações, hospitais, entre outros (ARAGON; GHIRALDELLO, 2014; DALANESI; SANTANA, 2013). Conforme observado na FIG. 6, o emprego do polietileno na produção de filmes e chapas lidera a demanda mundial desse polímero, sendo esses produtos destinados principalmente ao setor de alimentos. No caso da indústria automobilística e de telecomunicações, a aplicação do portfólio do polietileno é voltada para o desenvolvimento de peças. Enquanto isso, na área da construção civil, esses polímeros são utilizados para a fabricação de tubos, perfis, fios e cabos.

Figura 6 - Gráfico da demanda do polietileno até 2020 por uso final



Fonte: Adaptado de CMAI, 2015.

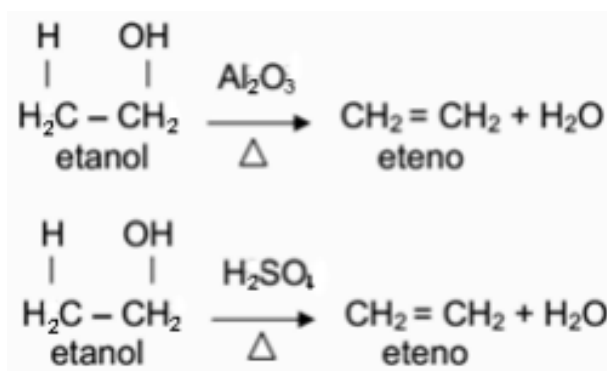
Dentre os maiores benefícios desses produtos oriundos do polietileno, destacam-se a substituição dos materiais tradicionais por outros com propriedades diferenciadas, além de outras vantagens comerciais, como a melhoria da logística, especialmente no que diz respeito ao custo-benefício (ROCHA; SILVA; SOUZA, 2013). Outro ponto positivo desses materiais é a capacidade de reuso através da reciclagem. Essa característica abre uma vantagem significativa desses materiais frente aos convencionais, pois impacta diretamente no custo total de produção e na promoção da sustentabilidade. Esse fato faz com que a importância econômica do polietileno cresça ano a ano de forma exponencial. Apesar disso, o mercado dos produtos à base de polietileno sofre com a falta de informação dos consumidores, especialmente em relação à qualidade técnica dos produtos, o que faz do polietileno um produto muito comercializado, mas pouco conhecido (ARAGON; GHIRALDELLO, 2014).

7.3 Polietileno verde

O polietileno verde pode ser definido como um biopolímero do tipo termoplástico, o qual é produzido a partir da polimerização do eteno (C_2H_4) gasoso. Caracteristicamente, esse gás é incolor, inflamável, levemente adocicado e de odor etéreo, apresentando ponto de fusão de $-169^\circ C$ e ponto de ebulição de $103^\circ C$. A

principal via para obtenção de polietileno verde é a partir da produção do eteno via desidratação do etanol utilizando um ácido ou alumina como catalisador em temperaturas elevadas (FIG. 7). Nesse sentido, a partir do etanol, é possível produzir todos os tipos de polietileno, desde o de alta densidade e massa molar (PEAD e PEUAPM) até mesmo os de baixa densidade (PEBD e PEBDL) (GIORDANI; OLIVEIRA, 2014; NASCIMENTO, 2011).

Figura 7 - Desidratação do Etanol com a utilização de um catalisador



Fonte: GIORDANI; OLIVEIRA, 2014.

Devido ao fato de o etanol ser obtido a partir de uma fonte renovável, como a cana-de-açúcar, o polietileno verde é considerado um polímero verde. Por essa razão, ele é um polímero de alto valor agregado e sustentável, pois além de possuir características técnicas vantajosas para o mercado de polímeros, ainda ajuda a minimizar os impactos da emissão de gases de efeito estufa. Apesar disso, essa característica não faz do polietileno verde um polímero biodegradável (BELLOLI, 2010; KRUTER, 2011; PEREIRA et al., 2013).

Basicamente, as propriedades físico-químicas, mecânicas e de processamento do polietileno verde são idênticas às do polietileno petroquímico, o que favorece sua aplicação. Esse fato representa uma vantagem desse polímero frente aos demais tipos de biopolímeros, os quais têm aplicações mais restritas. A única diferença entre esses compostos é a matéria-prima, que no caso do polietileno verde é uma fonte renovável, enquanto que o polietileno de origem fóssil é produzido a partir da nafta proveniente do petróleo. Essa característica remete à durabilidade desse polímero e sua possibilidade de reuso por inúmeras vezes sem perder a qualidade (BELLOLI, 2010; EISELE; PETRINI; VACCARO, 2015; KRUTER, 2011; NASCIMENTO, 2011).

Nessa perspectiva, o polietileno verde é distinguido do petroquímico através da quantificação do teor de carbono 14. Esse elemento está presente tanto nos animais quanto nos vegetais, porém, a partir da morte do ser vivo, os níveis desse componente químico reduzem gradativamente até uma quantidade considerada ínfima para mensuração precisa. Logo, o polietileno de origem renovável contém uma maior quantidade de carbono 14 em comparação ao polietileno convencional. Conforme o tipo de resina (homopolímero ou copolímero), o teor médio desse elemento pode variar entre 84% a 96% (SOARES, 2012).

Assim como os polietilenos convencionais, o polietileno verde se apresenta como um material muito versátil, sendo aplicado com as mesmas finalidades que as resinas petroquímicas. Ademais, esse polímero verde não demanda investimentos em maquinários ou adaptações na cadeia produtiva do polietileno. Outro aspecto importante é o custo de produção competitivo no cenário mundial. Alguns exemplos de setores que utilizam esses biopolímeros são o automobilístico, brinquedos, ferramentas, utensílios domésticos, entre outros. Em função disso, o polietileno verde é considerado um polímero sustentável, pois além de possibilitar as mesmas potencialidades, ainda reduz o impacto ambiental gerado nas etapas de processamento (BELLOLI, 2010; BRITO et al., 2011; NASCIMENTO, 2011).

Apesar de todas as vantagens associadas ao polietileno verde, alguns contrapontos podem ser destacados como a possível aceleração do desmatamento para a expansão das áreas cultiváveis, a ausência de biodegradação desse polímero e o elevado custo de produção. De fato, esse composto demanda um processamento muito complexo que acarreta na alta do preço do produto final e, conseqüentemente, em sua acessibilidade pelo consumidor (CORREIA, 2012; ZAMBANINI et al., 2014).

7.3.1 Rotas de síntese do polietileno verde

A síntese de polietileno verde é similar à do convencional, contudo a etapa crítica do processo é a obtenção do gás eteno a partir do etanol, que ao final é purificado e polimerizado gerando o polietileno verde. Nesse sentido, a primeira fase do processo da produção do polietileno é a obtenção do etanol por uma fonte de biomassa como a cana-de-açúcar. Para tanto, após a colheita, o insumo é transferido às biorrefinarias para moagem, fermentação e destilação do mosto

fermentado, gerando o etanol (BELLOLI, 2010; DALANESI; SANTANA, 2013; MORES, 2013).

O etanol pode ser utilizado tanto nas formas hidratada ou anidro. Basicamente, a diferença entre essas duas formas é o impacto no custo de produção, visto que o etanol anidro é mais caro e, em muitos casos, sua escolha não compensa. Inicialmente, o etanol na sua forma hidratada é misturado em uma corrente pré-aquecida de vapor d'água. Subsequentemente, essa mistura é aquecida em uma fornalha até atingir uma temperatura ideal. Após esse processo, a mistura segue para o reator onde ocorrerá a desidratação do etanol utilizando um catalisador. Diversos tipos de catalisadores podem ser empregados nessa etapa, como a sílica, alumina, metais óxido refratários, zeólitas, resinas de troca iônica e muitos outros (BELLOLI, 2010; LIMA, 2010).

A etapa de desidratação propriamente dita do etanol é conduzida em três reatores de leito fixo ou fluidizado em série. Entre cada reator tem-se sistemas de aquecimento para manter a temperatura da mistura. Assim, a reação transcorre de forma endotérmica tendo como principais influenciadores do processo o catalisador, a pressão, temperatura, tempo e a concentração de etanol. Logo, a desidratação constitui a fase mais minuciosa do processo, necessitando ser rigorosamente controlada, visto que durante esse procedimento, pode haver a formação de contaminantes que alteram o rendimento e a qualidade do produto final (BELLOLI, 2010; HANSEN, 2013; LIMA, 2010; MORES, 2013).

Diante disso, a temperatura é uma das variáveis mais importantes dessa etapa, a qual deve ser constantemente monitorada, pois a produção de eteno é favorecida em altas temperaturas (acima de 360°C). Por outro lado, quando a temperatura é inferior a 300°C, há um desvio da produção, gerando éter etílico de forma indesejada, o que reduz o rendimento da reação. O tipo de catalisador também interfere na reação, especialmente no que diz respeito à seletividade, conversão e formação de subprodutos. Dessa forma, torna-se importante otimizar as características do processo para aperfeiçoar a obtenção do produto final (BELLOLI, 2010; LIMA, 2010).

Após a desidratação, torna-se necessária uma etapa de condensação e purificação do eteno bruto para se alcançar 99% de pureza. Nesse processo, várias operações sequenciais são realizadas, iniciando com o resfriamento da amostra em torre de *quench* para retirada da água oriunda da etapa de desidratação, bem como

das substâncias polares condensadas, como ácido acético e acetaldeído. Em seguida, o eteno pré-purificado entra em uma torre de lavagem com hidróxido de sódio para a remoção de gás carbônico (CO₂). Após esse processo, ainda há uma sequência de purificação em leito dessecante, o qual proporciona uma pureza de 99% do eteno. Por fim, esse produto é fracionado em uma destilação criogênica para obter um monômero grau polímero (BELLOLI, 2010; MORES, 2013).

Uma vez obtido o eteno em sua forma mais pura, o processo segue da mesma maneira que o polietileno convencional. Nessa rota, o eteno é transferido para um reator com um catalisador metalloceno para que ocorra a transformação deste composto em um pó que é o polietileno. Esse processo é denominado polimerização, mas ainda não gera o produto final, que precisa passar por uma fase de extrusão para formar o polietileno em sua forma granular. Essa forma então é comercializada para indústrias que fazem o processamento desse polímero nos mais diversos produtos (CORREIA, 2012; MORES, 2013). A FIG. 8 esquematiza a rota de produção do polietileno verde.

Figura 8 - Processo de produção do polietileno verde



Fonte: CORREIA, 2012.

7.4 Cana-de-açúcar como matéria-prima para obtenção de polietileno verde

Desde a crise do petróleo em 1973, iniciou-se uma preocupação com o esgotamento dos recursos fósseis e o impacto dessa escassez no suprimento de combustíveis. Associado a isso, o crescimento da demanda por energia e as

mudanças climáticas fomentaram a busca por alternativas para a substituição desses recursos, havendo estímulos significativos no uso de fontes renováveis para gerar biocombustíveis de origem vegetal, como o etanol, e materiais plásticos (BELLOLI, 2010; EISELE; PETRINI; VACCARO, 2015).

No Brasil, a produção de etanol posicionou o país como um dos maiores produtores mundiais de biocombustíveis. Esse fato é correlacionado à produção da maior fonte de matéria-prima para a geração desse insumo, que é a cana-de-açúcar. Essa commodity é uma das principais culturas do Brasil, a qual corresponde a uma parcela significativa da economia do país por gerar produtos de alto valor agregado como açúcar e o próprio etanol. De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB (2016), o cultivo da cana-de-açúcar ocupa aproximadamente 9 milhões de hectares, sendo que grande parte desse total está localizado no sudeste do país. Além disso, essa cultura representa uma alternativa sustentável e de baixo custo, uma vez que a própria energia utilizada no processamento do etanol advém da queima do bagaço da cana (BELLOLI, 2010; MORES, 2013).

Como o etanol representa a matéria-prima base para a produção de polietileno verde, a cana-de-açúcar tem ganhado destaque na indústria química. Um dos motivos é o enorme potencial da indústria sucroalcooleira para produzir etanol e conseqüentemente, eteno a partir desse insumo. A produção de eteno oriundo do etanol da cana no Brasil responde por cerca de 2,8% do total mundial. Esse etanol é extremamente eficiente em termos de conversão a eteno, alcançando até 95% de rendimento, ou seja, para cada quilo de eteno produzido, são gastos em média 2,18 litros de etanol. Em termos de produto final, para produzir 200 mil toneladas de polietileno verde a partir do etanol, são necessários 65 mil hectares de cana-de-açúcar, o que representa apenas 0,02% da capacidade do cultivo Brasileiro (BRASKEM, 2012; MARQUES, 2010).

Nessa perspectiva, esse potencial produtivo pode ser aumentado por hectare com a adoção de novas tecnologias, como por exemplo aquelas que permitem a conversão do bagaço da cana para aumentar em até 40% a produção de etanol (MARQUES, 2010). Dessa maneira, apesar de ser um processo recente, essa cadeia produtiva mostra-se mais eficiente e competitiva. A FIG. 9 esquematiza essas relações na obtenção do polietileno verde oriundo da cana-de-açúcar. Além do mais, o polietileno desenvolvido a partir desse insumo tem sido destinado a suprir

os mercados internacionais que demandam produtos com alto desempenho e qualidade (BELLOLI, 2010; BOA VISTA; SHIBAO; SANTOS, 2015).

Figura 9 - Rendimento final de polietileno verde a partir do etanol da cana-de-açúcar



Fonte: BELLOLI, 2010.

O polietileno verde encontra ainda diversas vantagens ao utilizar o etanol da cana-de-açúcar como fonte de matéria-prima. Uma dessas vantagens é a extensão territorial, especialmente de áreas cultiváveis da cana. Outro benefício está relacionado ao clima tropical, o qual é extremamente favorável para a produção da biomassa dessa espécie vegetal. Ademais, a cana-de-açúcar apresenta um potencial competitivo superior ao da nafta, pois o custo de extração é menor e independe do preço do barril de petróleo como acontece com a nafta (MARQUES, 2010).

Assim, a alta capacidade da cana-de-açúcar em gerar biomassa aliada à eficiência do etanol produzido por essa fonte, o qual é capaz de produzir energia superior à fóssil usada como insumo, resumem o grande potencial da cana para a produção de polietileno verde. Uma possível desvantagem do uso da cana-de-açúcar como matéria-prima para produção de polietileno é o aumento dos preços dos outros produtos derivados desse insumo, como o açúcar e o etanol (ZAMBANINI et al., 2014). Entretanto, Belloli (2010) considera esses aspectos como mitos que levam a desentendimentos e prejudicam o uso da cana-de-açúcar e o mercado do polietileno verde.

Por fim, sendo o etanol da cana-de-açúcar um insumo mais barato e menos poluente, além de outras vantagens econômicas e ambientais, pode-se perceber que o investimento nessa cadeia produtiva é bastante promissor. De fato, além do

polietileno verde, o processo ainda é capaz de gerar subprodutos que são de grande utilidade, especialmente como fertilizantes. Contudo, vale ressaltar que a indústria alcoolquímica ainda depende de apoio governamental e conhecimento da população para ganhar viabilidade econômica (BATISTA, 2013).

7.5 Polietileno verde e desenvolvimento sustentável

O desenvolvimento sustentável se relaciona com os princípios de crescimento econômico aliado à proteção do meio ambiente, de modo a garantir a manutenção das futuras gerações e a conservação dos recursos. Esse tema começou a ser foco das discussões nos anos 90, quando o incentivo às inovações tecnológicas na forma de produtos e processos passou a ser uma alternativa importante das empresas na busca da proteção ambiental e de vantagens competitivas (BATISTA, 2013; BOA VISTA; SHIBAO; SANTOS, 2015).

Essa preocupação atingiu a produção e o processamento dos materiais poliméricos não biodegradáveis e resinas plásticas. Sabidamente, esses produtos são responsáveis por grandes danos, visto que o tempo de degradação é extenso gerando acúmulo no ambiente (DALANESI; SANTANA, 2013). Nessa perspectiva, Kruter (2011) destaca que a indústria química tem repensado a cadeia produtiva, as fontes de recursos e formas de descarte de forma a suprir as necessidades e, ao mesmo tempo, reduzir os impactos ambientais.

Nesse contexto, o desenvolvimento de biopolímeros, polímeros verdes e biodegradáveis têm emergido como uma alternativa para amenizar esses problemas. Dentre esses materiais, o polietileno verde encaixa-se no padrão de sustentabilidade, visto que as características de síntese e processamento desse polímero são menos poluentes em comparação às dos polímeros convencionais (BRITO et al., 2011; DALANESI; SANTANA, 2013).

O desenvolvimento sustentável promovido por esse polímero está presente em toda a cadeia de produção. Além do diferencial da fonte de matéria-prima renovável e limpa, o polietileno verde oportuniza a redução das emissões de gases do efeito estufa, como o dióxido de carbono (FIG. 10) (BRASKEM, 2012). De fato, segundo Ziem et al. (2013), para cada quilo de polietileno verde que é produzido, são retirados até 2,15 quilos desse gás na atmosfera.

Figura 10 - Sustentabilidade promovida pelo uso do polietileno verde



Fonte: BRASKEM, 2012.

Nesse sentido, enquanto a produção de resinas de origem petroquímica emite cerca de 2,1 toneladas de CO₂ na atmosfera, aproximadamente 4,6 toneladas de CO₂ são capturados por tonelada de polietileno verde produzido. Dessa maneira, esse polímero auxilia na minimização do impacto do aquecimento global (BRASKEM, 2012; DALANESI; SANTANA, 2013). Outro aspecto interessante na produção do polietileno verde é o crédito de energia gerado pelo reaproveitamento do bagaço da cana nas caldeiras durante a produção de etanol (ZIEM et al., 2013).

Diante disso, percebe-se que o polietileno verde se apresenta como uma solução viável que associa benefícios técnicos e ambientais. Esse fato é muito importante, pois a maioria dos recursos sustentáveis desenvolvidos, como por exemplo o carro elétrico, enfrentam grandes desafios para sua implementação. Isto porque a relação custo/benefício dessas alternativas impedem o avanço para escala industrial, uma vez que comprometem economicamente a cadeia produtiva e a tomada de decisão. Assim, o polietileno verde desponta neste cenário pela redução dos custos de produção e agregação de características inovadoras (BELLOLI, 2010).

Entretanto, a não biodegradabilidade do polietileno verde ainda representa um desafio para a promoção do desenvolvimento sustentável. Outro aspecto importante que precisa ser melhorado é a questão da eficiência da área cultivável de cana-de-açúcar. Correlacionando a alta demanda mundial de resinas plásticas com a necessidade de uma grande quantidade de biomassa para produção de polietileno verde, torna-se essencial repensar a eficiência das plantações e o incentivo às políticas de reciclagem (ZAMBANINI et al., 2014).

Em se tratando de reciclagem, o polietileno abre mais uma vantagem para a promoção do desenvolvimento sustentável. Além de ser altamente durável, esse polímero é 100% reciclável, o que possibilita a reutilização do material por inúmeras

vezes. Uma das aplicações desse tipo de material de forma reciclada é através do reprocessamento do polímero, que possibilita a utilização em vários setores da indústria, ganhando assim competitividade até mesmo em sua forma reciclada. Ademais, essa elevada durabilidade faz com que o CO₂ incorporado pelo polietileno verde permaneça assim fixado por todo o ciclo de vida do plástico (ARAÚJO et al., 2016; BELLOLI, 2010).

No que diz respeito aos subprodutos oriundos do processo de produção desse polímero, destaca-se a água que é gerada durante a desidratação do etanol, assim como em outras etapas de purificação. Geralmente esse líquido é reutilizado na própria cadeia produtiva ou ainda na etapa agrícola. Neste cenário, a substituição dos polímeros petroquímicos pelos biopolímeros, como o polietileno verde, representa uma medida viável e eficaz. Portanto, esse tipo de polímero é considerado um produto de uso comercial promissor, o qual pode ser reprocessado sem perder suas propriedades. Logo, a aplicação do polietileno verde se mostra favorável ao desenvolvimento sustentável (ARAÚJO et al., 2016; NASCIMENTO, 2011).

8 CONCLUSÃO

O polietileno, polímero de etileno, é quimicamente o polímero mais simples e também o mais versátil. Basicamente, os polietilenos classificam-se em PEBD (polietilenos de baixa densidade), PEAD (polietilenos de alta densidade), PEBDL (polietileno linear de baixa densidade), PEUAPM (polietilenos de ultra alto peso molecular) e PEUBD (polietilenos de ultrabaixa densidade). O polietileno representa um dos tipos de polímero mais importantes para o setor industrial e econômico, em que sua alta demanda é consequência de sua alta aplicabilidade.

A maioria dos polietilenos produzidos tem a nafta como matéria-prima, contudo, podem ser utilizados o gás natural e o gás liquefeito de petróleo como fonte de obtenção desse material. Mas buscam-se recursos alternativos, como a utilização do etanol.

No Brasil, a produção de etanol posicionou o país como um dos maiores produtores de biocombustíveis a nível mundial. Esse fato está relacionado à produção da maior fonte de matéria-prima para a geração desse insumo, que é a cana-de-açúcar. Devido ao fato que o etanol provém de uma fonte renovável, o polietileno derivado é considerado um polímero verde.

O polietileno verde pode ser definido como um biopolímero do tipo termoplástico, o qual é produzido a partir da polimerização do eteno gasoso. A síntese de polietileno verde é similar à do convencional, contudo a etapa crítica do processo é a obtenção do gás eteno a partir do etanol, que ao final é purificado e polimerizado gerando o polietileno verde.

Assim como os polietilenos convencionais, o polietileno verde apresenta grande versatilidade, sendo aplicado com as mesmas finalidades que as resinas petroquímicas. Ademais, esse polímero verde não demanda investimentos em maquinários ou adaptações na cadeia produtiva do polietileno. Apesar das inúmeras vantagens associadas ao polietileno verde, tem-se como desvantagem a possível aceleração do desmatamento para a expansão das áreas cultiváveis, a ausência de biodegradação desse polímero e o elevado custo de produção.

O desenvolvimento sustentável promovido por esse polímero está presente em toda a cadeia de produção. Além do diferencial da fonte de matéria-prima renovável e limpa, o polietileno verde oportuniza a redução das emissões de gases do efeito estufa, como o dióxido de carbono.

REFERÊNCIAS

ARAGON, A.T.; GHIRALDELLO, L. Produtos a base de polietileno (PET) na construção civil: um estudo diagnóstico no município de Poços de Caldas. **Revista Gestão e Conhecimento**, 3, 2014.

ARAÚJO, A.V.C.; et al. Avaliação do Efeito do Reprocessamento nas Propriedades Térmicas do Polietileno de Alta Densidade (PEAD) Verde por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). In: 5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente. **Anais**. Bento Gonçalves – RS, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO – ABIPLAST. **O Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico 2014**. 2014.

Disponível em:<

http://file.abiplast.org.br/download/links/2015/perfil_abiplast_2014_web.pdf> Acesso em: Abr de 2018.

BARBOSA, L.A.; et al. Polietileno de baixa densidade - PEBD: mercado, produção, principais propriedades e aplicações. **Revista Espacios**, v. 38, n.17, 2017.

BATISTA, R.A. **Obtenção do polietileno a partir de fontes renováveis**. 2013. 84f. Monografia (Graduação em Engenharia Industrial Química) - Universidade de São Paulo. Lorena, 2013.

BELLOLI, R. **Polietileno verde do etanol da cana-de-açúcar Brasileira: biopolímero de classe mundial**. 2010. 34f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

BHERING, V.P.C.C.; BARBOSA, L.G.P. **Análise experimental do polipropileno em ensaio de tração à diferentes taxas de deformação e temperaturas**. 2017. 36f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2017.

BLASS, A. **Processamento de Polímeros**. Série didática. Editorial da UFSC, 1985.

BOA VISTA, A.H.; SHIBAO, Y.F.; SANTOS, M.R. Produto sustentável: equipamento de proteção individual fabricado com plástico verde. **Revista de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v.4, n.1, 2015.

BRASKEM. **Biopolímero polietileno verde, inovação transformando plástico em sustentabilidade**. 2012. Disponível em: <
http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/Download/Upload/Catalogo_PE_Verde.pdf> Acesso em Maio de 2018.

BRITO, G.F.; et al. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6, 2011.

CANEVAROLO JUNIOR, S.V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CMAI. **Latin america polyethylene market: supply shortfalls, the growing opportunity.** Chemical Market Associates Inc., IHS Chemical, 2015.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Acompanhamento da safra Brasileira: cana-de-açúcar.** Brasília: Conab, 2016.

CORREIA, G.C. **Plástico verde: identificando os valores pessoais por trás do consumo do produto.** 2012. 70f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Administração) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

DALANESI, L.A.; SANTANA, J.C.C. **Produção de tanques rotomoldados: uma perspectiva da cadeia produtiva do polietileno verde.** In: X Simpósio de Gestão e Tecnologia para a Competitividade. **Anais.** Resende – RJ, 2013.

EISELE, F.V.P.; PETRINI, M.C.; VACCARO, G.L.R. **Inovação sustentável na cadeia suprimentos do plástico verde a partir da ótica do ciclo de vida do produto.** In: XII Congresso Latino-Iberoamericano de Gestão da Tecnologia. **Anais.** Porto Alegre – RS, 2015.

GIORDANI, A.; OLIVEIRA, A.M.S. **Estudo e caracterização de embalagens plásticas produzidas a partir do bioplástico (plástico verde).** 2014. 36f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas, 2014.

GORNI, A. **A evolução dos materiais poliméricos ao longo do tempo.** 2014. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/237482315_A_EVOLUCAO_DOS_MATERIAIS_POLIMERICOS_AO_LONGO_DO_TEMPO> Acesso em Abr de 2018.

HANSEN, A.P. **Análise do efeito em termos de desempenho ambiental da substituição de eteno de origem fóssil por equivalente renovável na produção de poliestireno.** 2013. 229f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2013.

KRUTER, G.E. **Atitudes do consumidor em relação ao plástico verde: um estudo exploratório.** 2011.78f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Administração) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.

LAZZAROTTO, P. **Design de embalagem: uma análise sobre embalagens de shampoos e condicionadores e como elas são percebidas pelo consumidor.** 2016. 176f. Monografia (Graduação em Design) – Centro Universitário UNIVATES. Lajeado, 2016.

LIMA, A.M. **Estudo termodinâmico, cinético e otimização da produção de etileno a partir de etanol em alumina e óxido misto de cério-zircônio.** 2010. 123f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2010.

LIMA, R.N.T. **Estudo da pré-polimerização do catalisador ziegler-natta em uma planta comercial de produção de polietileno**. 2014. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2014.

LINCK, C. **Influência dos parâmetros de processamento por injeção na correlação estrutura, propriedades e características geométricas do polipropileno**. 2016. 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

LONTRA, B.G.F. **Estudo da Tenacificação de Materiais à Base de Polietileno Submetidos a Temperaturas Extremas**. 2011. 44f. Projeto de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2011.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a polímeros**. 2ª ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 2004.

MARIANO, D. M. **Desenvolvimento de compósitos e/ou nanocompósitos de polietileno de alta densidade com argila organofílica via extrusão**. 2012. 53f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia de Polímeros) – Centro Universitário Estadual da Zona Norte. Rio de Janeiro, 2012.

MARQUES, J.J. **O plástico “verde” e o mercado brasileiro de etanol**. 2010. 154f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

MESQUITA, F. A. **Modificação das propriedades do Polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão**. 2010. 82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia)-Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

MORES, G.V. **Inovação e sustentabilidade na cadeia produtiva do plástico verde**. 2013. 135f. Dissertação (Mestrado em Agronegócios) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

NASCIMENTO, L.B. **O impacto das sacolas plásticas no meio ambiente**. 2011. 56f. Monografia (Especialização em Gestão Ambiental) – Universidade Candido Mendes. Niterói, 2011.

PEREIRA, C.G.; et al. Estudo de novos polímeros biodegradáveis para a aplicação no segmento de utilidades domésticas. In: I Congresso de Pesquisa e Extensão da FSG. **Anais**. Caxias do Sul, 2013.

PITT, F.D.; BOING, D.; BARROS, A.A.C. Desenvolvimento histórico, científico e tecnológico de polímeros sintéticos e de fontes renováveis. **Revista da Unifebe**, n. 9, 2011.

ROCHA, C.A.; SILVA, E. F.; SOUZA, R.C.C. **Polímero de entretenimento: uma macromolécula biodegradável**. 2013. 94f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Centro Universitário Católico Salesiano Auxilium. Lins, 2013.

RODRIGUES, T. S. **Polímeros naturais e sintéticos: uma abordagem das características a partir de uma transposição didática**. 2012. 51f. Monografia (Graduação em Química) – Universidade de Brasília. Brasília, 2012.

SANTOS, B.; COELHO, T.M; ASSAD FILHO, N. Produção de plástico biodegradável a base de amido modificado. In: IX EPCT (Encontro de Produção Científica e Tecnológica). **Anais**. Campo Mourão, 2014.

SAVINI, G. **Estudo da Tenacificação de Materiais à Base de Polietileno Submetidos a Temperaturas Extremas**. 2016. 73f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2016.

SILVA, A.L.B.B.; SILVA, E.O. **Conhecendo materiais poliméricos**. Universidade Federal de Mato Grosso, 2003.

SILVEIRA, M.R.S. 2012. 99f. **Funcionalização do polietileno linear de baixa densidade para promover adesão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

SILVEIRA, J.F.C. **Nanocristais de celulose bacteriana: da obtenção, sob diferentes condições de hidrólise, à incorporação como reforço em poli(l-ácido láctico)**. 2016. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade da Região de Joinville. Joinville, 2016.

SIQUEIRA, F.F.S.; et al. Nanocompósito de polímero verde: comportamento mecânico e de inflamabilidade. In: 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. **Anais**. Natal, 2016.

SOARES, A.L.F. **Estudo da permeabilidade em filmes de polietileno verde**. 2012. 33f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

XIMENES, E.S. **Influência dos parâmetros de processamento por injeção na correlação estrutura, propriedades e características geométricas do polipropileno**. 2014. 90f. Dissertação (Mestrado em Microeletrônica) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2014.

ZAMBANINI, M.E.; et al. Sustentabilidade e inovação: um estudo sobre o plástico verde. **Revista Agronegócios e Meio Ambiente**, v.7, n.2, 2014.

ZIEM, S.; et al. **Avaliação ambiental do polietileno verde I'm Green da Braskem**. 2013. Disponível em: <
<http://www.braskem.com/Portal/Principal/Arquivos/ModuloHTML/Documentos/1191/20131206-enviro-assessment-summary-report-final-TRADUCAO-BL-outubro-2014.pdf>> Acesso em: maio de 2018.