

Curso de Tecnologia em Biocombustíveis

DESIDRATAÇÃO DO ETANOL PARA PRODUÇÃO DE POLIETILENO

PRISCILA BUENO SILVEIRA

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Lucas Madaleno
Coorientador: Prof^a. Dr^a Luciana Maria Saran

**Trabalho apresentado a Faculdade de Tecnologia
de Jaboticabal - Fatec, para obtenção do título de
Tecnólogo em Biocombustíveis.**

Silveira, Priscila Bueno

S587d Desidratação do etanol para produção de polietileno / Priscila Bueno
Silveira— Jaboticabal : Fatec, 2012.
45f.

Orientador: Prof^o. Dr^o. Leonardo Lucas Madaleno
Coorientador: Prof^a. Dr^a. Luciana Maria Saran

Trabalho (graduação) – Apresentado ao Curso de Tecnologia em
Biocombustíveis, Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal, 2012.

1. Plásticos. 2. Química verde. 3 Alcoolquímica. I. Madaleno, L. L. II.
Título

CDU 662.754

Curso de Tecnologia em Biocombustíveis

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: DESIDRATAÇÃO DO ETANOL PARA PRODUÇÃO DE POLIETILENO

AUTOR: PRISCILA BUENO SILVEIRA

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Leonardo Lucas Madaleno

COORIENTADOR(A): Prof^a. Dr^a. Luciana Maria Saran

Trabalho de Graduação aprovado pela Banca Examinadora como parte das exigências para conclusão do Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis, apresentado à FATEC-JB para a obtenção do título de Tecnólogo.

PROF. DR. LEONARDO LUCAS MADALENO

PROF. DR. CELSO ANTONIO JARDIM

PROF^a. DR^a. ROSE MARIA DUDA

Data da apresentação: 21 de dezembro de 2012.

Presidente da Comissão Examinadora

Dedicatória

A Deus, pela fonte de vida, amor, alegria, força e misericórdia ser completamente inesgotável. N'Ele está a verdadeira felicidade, aquela que status sociais não proporciona, pessoas não trazem, e dinheiro não compra.

Pois “A loucura de Deus é mais sábia que a sabedoria humana, e a fraqueza de Deus é mais forte que força humana” (1 Coríntios 1:25).

Aos meus pais, João e Benedita com todo meu amor e carinho.

Por ser exemplo de honestidade, determinação, generosidade e amizade. Vocês são minha fonte de inspiração, a vocês, meus pais, minha eterna admiração.

AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus por tudo que me proporcionou até aqui.

A Faculdade de Tecnologia em Biocombustíveis, pelo ensino de qualidade.

Ao meu orientador Prof. Dr. Leonardo Lucas Madaleno, pela dedicação, auxílio, ensino no desenvolvimento deste trabalho.

A coorientadora Prof^ª. Dr^ª Luciana Maria Saran, pela competência e ensino.

A banca composta pela Prof^ª. Dr^ª Rose Maria Duda e ao Prof. Dr. Celso Antonio Jardim.

A todos os professores que contribuíram para a minha formação.

A minhas amigas, companheiras de estudo e descontração, pela amizade sincera e verdadeira, por compartilhar momentos inesquecíveis.

Maria Luiza, pessoa linda, grande amiga, bem-humorada. Luciana, um exemplo de dedicação, mãe e superação. Juliana, inteligente, aplicada, sempre me ajudando em todos os trabalhos, provas e seminários e a Carina, me fazendo rir em vários momentos, deixando nossas aulas mais divertidas.

E por fim todos os outros, que imperdoavelmente, esqueci de agradecer, mas levarei comigo a lembrança de sua ajuda.

RESUMO

PRODUÇÃO DE POLIETILENO A PARTIR DO ETANOL DA CANA-DE-AÇÚCAR

Diversos motivos sociais, econômicos, políticos e ambientais conduzem vários países a procurarem fontes de energia e matérias-primas renováveis. A criação do Programa Nacional do Alcool, em 1972, promoveu o surgimento e fortalecimento de indústrias químicas, fator importante, na substituição do petróleo por insumos renováveis. O Brasil se destaca pela produção de etanol em larga escala, produto que além de combustível, é matéria-prima para diversos produtos químicos. Atualmente o mercado de etanol para indústrias químicas e farmacêuticas, movimentava volume considerável desse álcool no país, valores que tendem a aumentar, pelo avanço tecnológico, investimentos e novas aplicações. O biopolietileno é um produto resultante do processo de polimerização, tem como diferencial a matéria-prima renovável, obtido através da desidratação do etanol da cana-de-açúcar. Produto que substitui o polietileno de fonte fóssil, mantendo as mesmas características de aplicações e versatilidade. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo reunir informações desde a produção de etanol, até a produção de polietileno, levando em consideração conceitos importantes, como alcoolquímica, química verde, biomassa, e biorrefinarias.

Palavras-chave: Plásticos. Química verde. Alcoolquímica.

ABSTRACT

POLYETHYLENE PRODUCTION OF ETHANOL FROM THE CANE SUGAR

Several reasons social, economic, political and environmental lead many countries to seek sources of energy and renewable raw materials. The creation of the National Alcohol Program in 1972, promoted the emergence and strengthening of chemical industries, an important factor in replacing oil by renewable inputs. Brazil stands for ethanol production scale, a product which in addition to fuel, is the raw material for various chemicals. Currently the ethanol market for chemical and pharmaceutical industries, moves considerable amount of alcohol in the country, which values tend to increase, by technological advances, investments and new applications. The bio polyethylene is a product of the polymerization process, is the differential renewable raw material, obtained through dehydration of ethanol from sugar cane. Product that replaces the polyethylene fossil source, keeping the same characteristics of applications and versatility. Therefore, this study aims to gather information from the production of ethanol to polyethylene production, taking into consideration important concepts, such as alcohol chemistry, green chemistry, biomass and bio refineries.

Keywords: *Plastic. Green chemistry. Alcohol chemistry.*

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Mapa de localização de plantações e usinas produtoras de etanol	17
FIGURA 2 - Esquema geral de obtenção de produtos em biorrefinaria	23
FIGURA 3 - Matriz da indústria alcoolquímica no período do proálcool.....	24
FIGURA 4 - Extração do látex da seringueira	29
FIGURA 5 - Esquema de obtenção de plásticos a partir do petróleo	31
FIGURA 6 - Plástico em harmonia com a natureza	38
FIGURA 7 - Capacidade de produção de biopolímeros em 2010 por região.....	38

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Energia renovável produzida para cada unidade de energia fóssil consumida durante o ciclo de produção	16
TABELA 2 - Percentual de contribuição dos países e áreas de pesquisa referentes a 61 artigos analisados (1997-2010) sobre química verde.	27
TABELA 3 - Início de comercialização de alguns polímeros sintéticos.....	33
TABELA 4 - Plásticos industriais mais importantes.....	34

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVO	14
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	15
3.1	PRODUÇÃO DE BIOETANOL	15
3.1.1	Produção atual	15
3.1.2	Processo de produção do etanol.....	17
3.1.2.1	Cana-de-açúcar.....	17
3.1.2.2	Recepção, preparo da cana-de-açúcar e extração do caldo	18
3.1.2.3	Tratamento do caldo e fermentação	19
3.1.2.4	Processos de destilação	19
3.1.2.5	Principais produtos.....	19
3.2	ETANOL DE CANA-DE-AÇÚCAR: MATÉRIA-PRIMA PARA DIVERSOS PRODUTOS	21
3.2.1	Petróleo substituído pela biomassa.....	21
3.2.2	Alcoolquímica	22
3.2.2.1	A importância da química verde para biorrefinarias.....	25
3.2.2.2	Conceito	25
3.2.2.3	Princípios elementares da química verde.....	26
3.2.2.4	Presença brasileira.....	26
3.3	PRODUÇÃO DE PLÁSTICOS	27
3.3.1	Polímeros	27
3.3.2	Propriedades dos polímeros.....	28
3.3.3	Plásticos.....	29
3.3.3.1	Descrição do processo de fabricação do polietileno (PE).....	30
3.4	BIOPOLÍMEROS	35
3.4.1	Produção de biopolímeros pela Braskem	36

3.4.2	Mercado de biopolímeros	37
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	39
5	REFERÊNCIAS.....	40

1 INTRODUÇÃO

Existem motivos econômicos, geopolíticos e ambientais, para que países industrializados começassem a utilizar fontes de energia renováveis, principalmente o etanol (BASTOS, 2007). A produção e o uso desse biocombustível no Brasil são hoje o melhor exemplo, no mundo, da introdução de energia renovável com elevada escala de produção (MACEDO, 2007), criando expectativas de crescimento econômico para o país.

Atualmente o objetivo do governo, empresas e centros de pesquisas brasileiros, não estão restritos apenas ao etanol hidratado carburante, utilizado como combustível ou etanol anidro, misturado à gasolina, mas na utilização do etanol como fonte de matéria-prima, para diversos produtos químicos.

Com grandes investimentos para o desenvolvimento da química verde, entre os muitos produtos químicos que utilizam o etanol como matéria-prima, existe a possibilidade da produção de biopolímeros, como o polietileno, que constituem o grupo mais versátil de polímeros termoplásticos, com propriedades facilmente obtidas por modificação ou condições de processamento (BIELINSKI *et al.*, 2004 apud OLIVEIRA, 2008). O polietileno produzido através da desidratação do etanol possui as mesmas características químicas e mecânicas do polietileno convencional. Desta forma a mesma versatilidade de aplicações apresentadas pelo polietileno à base fóssil, é encontrada no polietileno produzido a partir do etanol, assim como a característica 100% renovável (BELLOLI, 2010).

A balança sustentável do biopolímero indica que para cada tonelada de polietileno verde (a partir do etanol) produzido são capturados e fixados até 2,5 toneladas de CO₂ da atmosfera. Como o polietileno é material de alto valor agregado, a reciclabilidade é característica muito importante, pois viabiliza a reutilização do material inúmeras vezes. O fato do polietileno verde não ser biodegradável faz com que o CO₂ capturado durante o cultivo da cana-de-açúcar permaneça fixado por todo o período de vida do plástico (BRASKEM, 2012). Após o final de sua vida útil, os produtos verdes podem ser reutilizados, reciclados ou enviados para sistemas de reciclagem energética, com a principal vantagem de gerar emissão neutra de carbono porque o CO₂ liberado veio originalmente da atmosfera e poderá ser novamente capturado pela cana-de-açúcar na próxima safra (BRITO *et al.*, 2011).

A preocupação com a poluição e o aquecimento global tem estimulado a utilização de processos industriais mais eficientes e menos impactantes, especialmente em termos de emissão de substâncias intensificadoras do efeito estufa. Além disso, a exaustão das reservas

conhecidas de petróleo, e o fato de que a exploração das grandes reservas que vem sendo descobertas envolve maiores riscos ambientais e custos mais elevados, tem incentivado a indústria química a diversificar as suas fontes de matérias-primas e buscar alternativas de origem renovável (FIGUEIREDO, 2011).

2 OBJETIVO

O objetivo da presente revisão foi reunir as informações da literatura sobre a produção de polietileno a base da desidratação do etanol, englobando conceitos importantes para tal processo como a produção de etanol, química verde, biomassa e alcoolquímica.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 PRODUÇÃO DE BIOETANOL

3.1.1 Produção atual

O Brasil é o pioneiro na produção etanol da cana-de-açúcar em grande escala, como combustível de veículos, sendo a primeira utilização nos automóveis na década de 1920. Entretanto, somente nos anos 70, com a criação do Programa Nacional do Álcool (Proálcool), pelo governo brasileiro, foi diversificada a atuação da indústria açucareira com grandes investimentos apoiados pelo Banco Mundial, isso possibilitou desenvolvimento tecnológico, a ampliação da área plantada com cana-de-açúcar e a implantação de destilarias de etanol. A experiência serviu como alternativa para diminuir a vulnerabilidade energética do país, devido à crise mundial do petróleo (GORDINHO, 2010).

O uso de etanol aumentou com as preocupações ambientais e com os altíssimos preços da gasolina, após o segundo choque do petróleo em 1979, permitindo o desenvolvimento de motores que utilizassem etanol hidratado para o funcionamento. Atualmente, mistura-se 25% de etanol anidro à gasolina, e a frota de carros flex, que utiliza etanol hidratado alcança 90% dos veículos novos e 37% da frota total e conta-se com uma ampla distribuição de etanol puro nos postos de combustível (JANK, 2009).

Para os países industrializados comprometidos com as metas do Protocolo de Kyoto, o uso de biocombustíveis representa uma das formas mais efetivas de reduzir as emissões de gases de efeito estufa associadas ao consumo energético no setor de transporte. Os desenvolvimentos nos últimos anos mostram grandes diferenças na capacidade de redução de emissões entre os diversos biocombustíveis, indicando grande vantagem para o etanol de cana produzido no Brasil (MACEDO, 2006). Conforme a Tabela 1, pode-se observar o balanço de energia na produção de etanol por unidade de energia fóssil consumida durante o processo de produção, considerando diferentes matérias-primas e seus respectivos países, destacando o Brasil com etanol produzido a partir da cana-de-açúcar.

TABELA 1 – Energia renovável produzida para cada unidade de energia fóssil consumida durante o ciclo de produção

Matérias-primas	Energia renovável	Energia produzida
Etanol de milho (USA)		1,3
Etanol de cana (Brasil)		8,9
Etanol de beterraba (Alemanha)		2
Etanol de sorgo sacarino (África)		4
Etanol de trigo (Europa)		2
Etanol de mandioca (África)		1

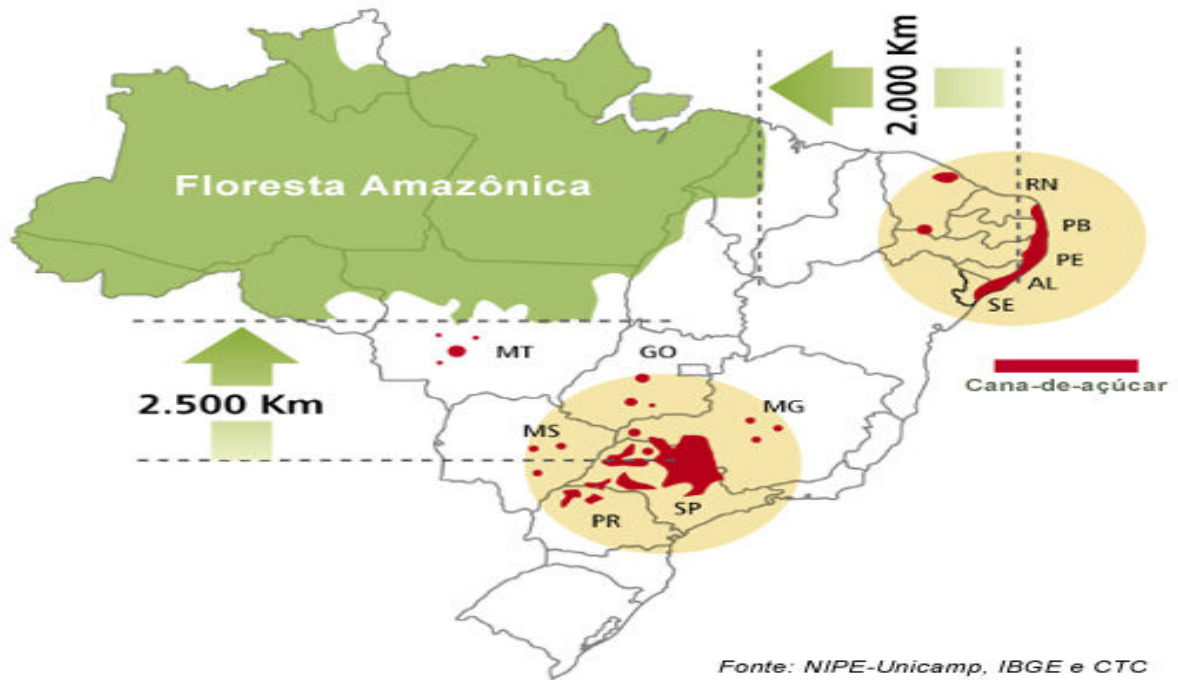
(ADAPTADO MACEDO, 2011)

A produção de cana-de-açúcar no Brasil se concentra nas regiões Centro-Sul e Nordeste do Brasil, ocupado cerca de 7 milhões de hectares ou cerca de 2% de toda a terra arável do País, que é o maior produtor mundial da cultura, seguido pela Índia, Tailândia e Austrália. As regiões de cultivo são as Sudeste, Centro-Oeste, Sul e Nordeste, permitindo duas safras por ano no país. Portanto, durante todo o ano o país produz açúcar e etanol para o mercado interno e externo (UNICA, 2012).

A Figura 1 destaca-se em vermelho as áreas onde se concentram as plantações e usinas produtoras de açúcar, etanol e bioeletricidade, segundo dados oficiais do IBGE, UNICAMP (Universidade Estadual de Campinas – SP) e do CTC (Centro de Tecnologia Canavieira).

Segundo Gordinho (2010), são 432 usinas em operação, sendo 83 na região Norte-Nordeste e 349 na região Centro–Sul. Os cinco maiores grupos econômicos da região Centro-Sul do Brasil corresponderam por cerca de 24% da moagem regional e cerca de 20% de toda cana-de-açúcar produzida no país. A moagem de cana e conseqüentemente produção de etanol vem crescendo com o decorrer dos anos, devido ao aumento da demanda. Segundo Unica (2010), nos anos de 1990/1991 o Brasil produziu cerca de 11.517 milhões de litros de etanol, com consumo interno de 14 milhões de litros. Nos anos de 2010/2011, foram produzidos 29.012 milhões de litros de etanol, com o aumento do consumo interno, cerca de 1.785 milhões de litros. De acordo com este crescimento, estima-se que nos anos de 2020/2021, serão produzidos 65.300 milhões de litros de etanol, com consumo interno de 15.700 milhões de litros. Para esta projeção de produção de etanol levam-se em consideração algumas variáveis, como: mistura de etanol à gasolina por parte de outros países, mudança na matriz energética fóssil internacional, preço do açúcar e do etanol nos mercados interno e externo, suprimento da demanda nacional de etanol, melhoria na infraestrutura de escoamento, câmbio e barreiras técnica, entre outros.

FIGURA 1 - Mapa de localização de plantações e usinas produtoras de etanol (UNICA, 2012)



3.1.2 Processo de produção do etanol

3.1.2.1 Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar apresenta parâmetros tecnológicos como fibra, caldo, sólidos solúveis açúcares (sacarose, glicose, frutose) e sólidos solúveis não açúcares (aminoácidos, gorduras, ceras, ácidos, nutrientes, entre outros) (SILVA *et al.*, 1998).

A colheita pode ser de forma manual ou mecanizada. O sistema de colheita por cana queimada elimina a matéria seca, facilitando a colheita. No entanto, aumenta a concentração de gás carbônico na atmosfera, contribuindo com o efeito estufa.

A colheita mecanizada da cana-de-açúcar está cada vez mais presente nos sistemas de produção no Brasil. No sistema de colheita mecanizada sem queima, as folhas, bainhas, ponteiro, além de quantidade variável de pedaços de colmo são cortadas, trituradas e lançadas sobre a superfície do solo, formando cobertura de resíduo vegetal denominada palha ou palhada (SOUZA *et al.*, 2005)

Alguns fatores afetam a matéria-prima antes e depois do corte. Entre esses estão: condições climáticas, doenças e pragas, aplicação de resíduos (vinhaça e torta de filtro), deterioração fisiológica, empregos de produtos químicos, e deterioração microbiológica (RODRIGUES, 1995).

3.1.2.2 Recepção, preparo da cana-de-açúcar e extração do caldo

O processo de recepção se inicia no descarregamento, utilizando guindastes denominados de Hillo, que tombam a cana na mesa alimentadora, onde passará pelo processo de limpeza e será encaminhada para o processo de preparo da cana.

O objetivo do preparo da cana é reduzir as perdas de sacarose no bagaço, facilitando a extração, através do rompimento dos vasos da medula, destruindo a parte fibrosa. O equipamento utilizado para esta atividade é o desfibrador, que possibilita o esmagamento da cana. As facas niveladoras, cortadoras e o desintegradores funcionam em alta velocidade e reduzida pressão, evitando a perda do caldo nesta etapa (MARQUES, 2011).

Antes de passar pela moenda, existe o separador magnético com a função de impedir que ferramentas metálicas sejam conduzidas para as moendas, evitando sérios problemas. O controle do fluxo de cana para o processo de extração acontece através da velocidade das esteiras, sendo utilizado o nível de cana na calha Donnelly (utilização em moendas) ou nível de colchão de cana (utilização de difusor) como a variável a ser controlada (CALERA, 2010).

A extração do caldo poderá ser feita de duas formas, através de moendas ou difusores. Nas moendas a cana desfibrada passa entre os rolos, sendo comprimida a pressões altíssimas, promovendo a liberação do caldo no interior das células (NAZATO, 2011). Nos sistemas de difusão por sua vez, o caldo será retirado pelo bombeamento de água em elevadas temperaturas. As células de cana imersas na água atuam como membranas semipermeáveis e a sacarose é extraída pelo escoamento do fluido, por meio de um leito poroso da cana desfibrada sistema de lixiviação (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT, 1990).

Tanto na extração por moendas como por difusores, a secagem do bagaço é sempre necessária, pois o bagaço é enviado para queima nas caldeiras, gerando energia (REBELATO *et al.*, 2012).

3.1.2.3 Tratamento do caldo e fermentação

O tratamento do caldo é o processo que conduz as condições adequadas á fermentação, visando menores quantidades de impurezas possíveis. Para remover as impurezas o caldo passará pelo processo físico, retirando sólidos em suspensão, e processo químico para remover impurezas insolúveis, impurezas coloidais e a neutralização do caldo.

O caldo resultante do tratamento é encaminhado para área da fermentação. O processo de fermentação consiste em reações químicas catalisadas pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*. O carboidrato principal do mosto é a sacarose, que é por sua vez convertida em glicose e frutose. O etanol é produzido através da conversão da glicose na via glicolítica e fermentativa. O produto final neste processo é o vinho levedado, que possui teor alcoólico entre 8 a 12%, variando de acordo com o rendimento da fermentação (CALERA, 2010). O vinho é separado do fermento num processo de centrifugação. O vinho delevurado é encaminhado para a destilação e o creme de levedura é submetido a tratamento para reduzir as contaminações, sendo reintroduzido com nova carga de mosto para início de nova fermentação.

3.1.2.4 Processos de destilação

Através das colunas de destilação e retificação pode-se obter álcool hidratado (AEHC), com teor alcoólico 92,6 a 93,8° INPM. No entanto, os componentes formam uma espécie de azeótropo, quando a temperatura de ebulição do etanol se torna maior do que a temperatura de ebulição dos outros componentes, exigindo o processo de desidratação para a produção de etanol anidro (AEAC), teor alcoólico 99,3° INPM. Atualmente os principais processos de desidratação são: destilação extrativa com monoetilenoglicol (MEG), destilação azeotrópica com ciclohexano e adsorção em peneiras moleculares (SILVA, 2010).

3.1.2.5 Principais produtos

O Brasil produz dois tipos de etanol: o álcool etílico hidratado carburante, que tem teor de água de aproximadamente 5,6% em volume; e o anidro, praticamente livre de água. O etanol hidratado é utilizado em veículos equipados com motores movidos exclusivamente a

etanol ou flex-fuel, enquanto o etanol anidro carburante é misturado à gasolina antes da venda (UNICA, 2010), em substituição ao chumbo tetraetila (MILANEZ et al, 2008).

Com objetivo de aumentar a octanagem, diminuir o consumo de petróleo e produzir um combustível menos poluente e renovável, alguns países, como Canadá, Peru, Colômbia, Paraguai e Venezuela, adiciona etanol à gasolina na proporção de 10%, enquanto outros países adotam percentuais menores, como EUA, Japão Índia e países membros da União Européia (TORQUATO, 2005).

Hoje o mercado de etanol é regulamentado pelas normas da ANP (Agência Nacional de Petróleo), que inibem a concorrência, estimulam a oscilação de preços e não oferecem garantias no fornecimento do produto (JARDIM, 2008).

Segundo o mesmo autor, a criação de um mercado internacional de etanol exige que mais países sejam produtores, além da padronização química e técnica do combustível.

3.2 ETANOL DE CANA-DE-AÇÚCAR: MATÉRIA-PRIMA PARA DIVERSOS PRODUTOS

3.2.1 Petróleo substituído pela biomassa

Os produtos químicos, presentes hoje em todos os segmentos da indústria de transformação, na agricultura e no consumo doméstico, são obtidos principalmente a partir de matérias-primas fósseis, mas insumos renováveis vêm sendo crescentemente utilizados em substituição (WONGTSCHOWSKI, 2011).

A biomassa é um termo genérico que se refere ao conjunto de recursos biologicamente renováveis, originados de material vegetal, suscetíveis de transformações em energia útil, como calor, eletricidade, força motriz (MANO et al, 2005). A biomassa é uma alternativa de fonte de matérias-primas e energia. Estima-se que em menos de uma década a biomassa venha a se tornar um dos principais recursos renováveis para produção de alimentos, matérias, produtos químicos, combustíveis e energia (BORGES, 2010).

A composição da biomassa apresenta elevado potencial tecnológico que permite a produção de uma gama de substâncias químicas, através de rota química ou bioquímica, capazes de substituir os produtos derivados de petróleo, gás natural e carvão (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS- CGEE, 2010). Nesse contexto, surgem as chamadas biorrefinarias, cujo conceito essencial é o processamento sustentável que integra os processos de conversão de biomassa para produzir combustíveis, produtos químicos de valor agregado e energia (REE e ANNEVELINK, 2007).

Segundo os mesmos autores, as biorrefinarias podem ser classificadas e baseadas de acordo com seguintes itens:

- Diferentes matérias-primas empregadas: conceitos de biorrefinarias verdes, aquáticas, de cereais, e lignocelulose.
- Diferentes tecnologias empregadas: abrange conceitos de biorrefinarias de duas plataformas e termoquímica.
- Status da tecnologia: conceitos de biorrefinarias convencionais e avançadas, como primeira e segunda geração de biorrefinarias.

- Principais produtos intermediários produzidos: abrange as plataformas de gás de síntese, açúcar, lignina.

Os produtos químicos desenvolvidos a partir de coprodutos e resíduos são os que possuem maior potencial em agregar valor às cadeias produtivas da biomassa, em função da participação estratégica da indústria química no fornecimento de insumos e produtos finais a diversos setores da economia, como: petroquímico, farmacêutico, automotivo, da construção civil, agronegócio, cosméticos, etc. (JUNIOR, 2011).

Coutinho e Bomtempo (2011) destacam o desenvolvimento na produção de biopolímeros, que abrange polímeros extraídos diretamente da biomassa (derivados da celulose e do amido), produzidos diretamente de microorganismos no estado natural ou modificados geneticamente (ex.: PHA, PHB), novos polímeros obtidos a partir de biointermediários (PLA, Green PET), plásticos biodegradáveis obtidos por aditivação de plásticos convencionais (Ecoflex, poliéster biodegradável da BASF) e plásticos convencionais produzidos a partir de matérias-primas renováveis (biopolietileno).

A Figura 2 ilustra de forma geral a obtenção dos diferentes produtos dentro da biorrefinaria.

O potencial global de provisão de biomassa é elevado. Espera-se que em 2050 a produção mundial de biomassa seca ultrapasse 25 bilhões de toneladas por ano (HOOGWIJK, 2003).

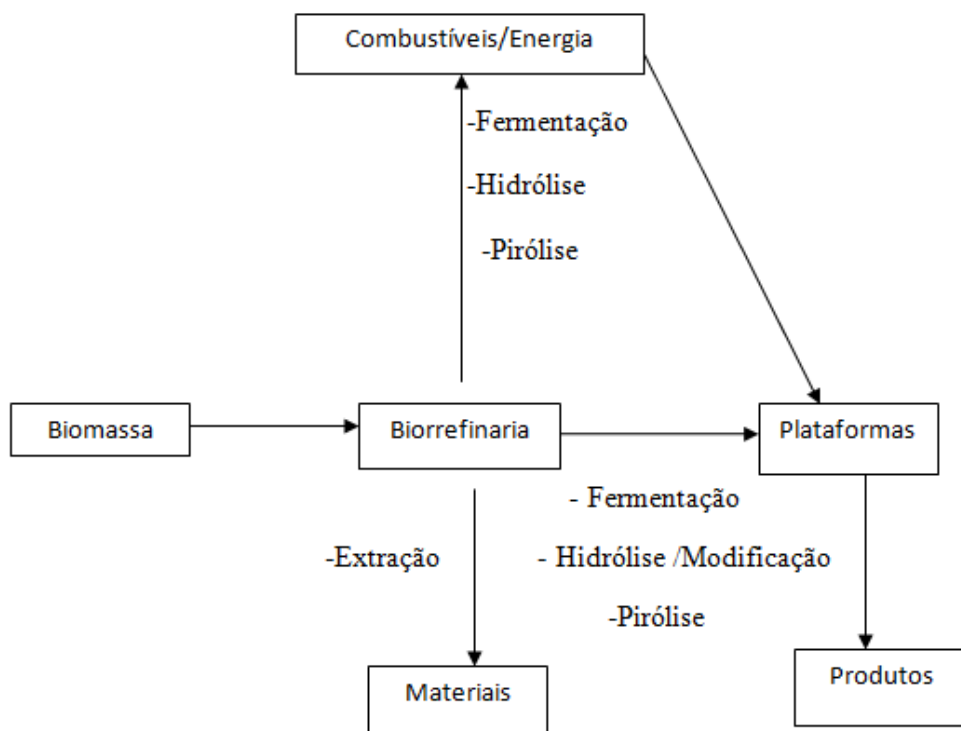
O Brasil tem uma posição privilegiada como produtor agrícola e, conseqüentemente, de derivados da biomassa. O potencial do programa brasileiro está enraizado nas comprovadas vantagens econômicas e ambientais do etanol de cana-de-açúcar, que oferece um balanço de energia fóssil inigualável. Novos estudos relatam que essa matéria-prima gera 9,3 unidades de energia renovável para cada unidade de combustível fóssil utilizada em seu ciclo de produção (UNICA, 2012).

Através das perspectivas criadas a respeito da biomassa, o etanol está sendo cada vez mais utilizado no desenvolvimento de novas técnicas e processos, para obter novas fontes de carbono para indústria química.

3.2.2 Alcoolquímica

A alcoolquímica é o segmento da indústria química que utiliza o álcool etílico como matéria-prima para fabricação de diversos produtos químicos (BASTOS, 2007).

FIGURA 2 - Esquema geral de obtenção de produtos em biorrefinaria (BORGES, 2010)



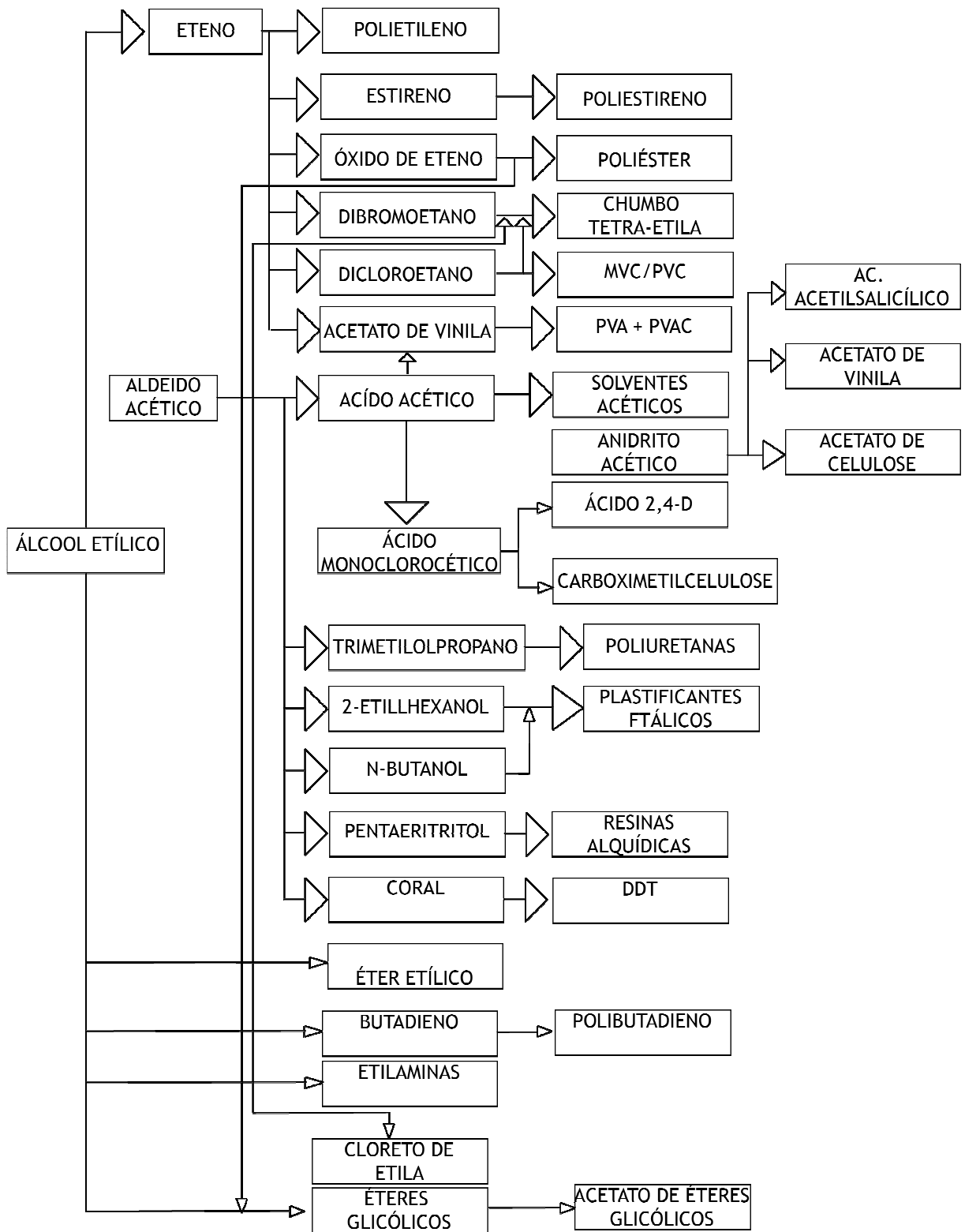
O bioetanol é substância homogênea e reativa, que pode ser utilizada como insumo em diversos processos tradicionalmente petroquímicos (PIS, 2011).

Com a garantia do Governo Brasileiro em fornecer matéria-prima e subsídios, em 1972 durante o Proálcool, muitas empresas ressurgiram e se fortaleceram nessas condições, além da construção de novas unidades. Na Figura 3, observam-se as diferentes rotas praticadas da época.

A aplicação do etanol não está mais restrita ao etanol combustível, mas inserida como etanol grau químico, fonte de matérias-primas (químicas) aplicadas em diversos setores da indústria de transformação. Esse álcool é considerado como insumo para a indústria química desde as primeiras décadas do século 20 (BASTOS, 2007).

O mercado de etanol para as indústrias químicas e farmacêuticas movimenta no país um volume superior a 1,5 bilhão de litros por ano que pode dobrar em alguns anos (SZWARC, 2011), com o avanço tecnológico, investimentos em inovação, novas aplicações, ampliação do rendimento industrial, melhor eficiência energética e maior competitividade comercial.

FIGURA 3 - Matriz da indústria alcoolquímica no período do Proálcool (FILHO, 1981)



A Alcoolquímica no Brasil possui vantagens, a disponibilidade de matérias-primas é elemento chave no sucesso da indústria química. Pode-se afirmar que o Brasil tem hoje posição muito privilegiada, que está sendo bem explorada por todas as grandes empresas do setor, com investimentos bilionários, e por muitas empresas de porte médio ou pequeno (GALEMBECK, 2007).

3.2.2.1 A importância da química verde para biorrefinarias

3.2.2.2 Conceito

O termo “química verde” existe desde 1991, e foi criado pela Agência de Proteção Ambiental (EPA, na sigla em inglês, “*Environmental Protection Agency*”) dos Estados Unidos, para prevenção de poluição. Foi realizado lançamento do programa “Rotas Sintéticas Alternativas para Prevenção de Poluição”, uma linha de financiamento para projetos de pesquisa que incluíssem a prevenção de poluição em suas rotas sintética (LENARDÃO, 2003). Assim, designa a terceira onda da química, a qual a humanidade e indústria começariam a vivenciar. As outras duas primeiras ondas ocorreram nos séculos 19 e 20, respectivamente, quando a indústria se movia, primeiro pelo carvão, e depois pelo petróleo (OCTAVIANO, 2011).

A preocupação com os impactos ao meio ambiente causados pelo crescimento do consumo de matérias-primas fósseis, principalmente o petróleo, vem motivando o desenvolvimento sustentável, termo que abriga conjunto de paradigmas para o uso dos recursos que visam atender as necessidades humanas (TORRESI, 2010). Dentro dos princípios da necessidade de um desenvolvimento sustentável, tem-se como regra que a química deve manter e melhorar a qualidade de vida.

Para que ocorra desenvolvimento sustentável é preciso uma nova conduta química para o aprimoramento dos processos, com o objetivo fundamental da geração cada vez menor de resíduos e efluentes tóxicos, assim como, a menor produção de gases indesejáveis ao ambiente. Idealmente, a aplicação dos princípios da química verde conduz à regulamentação, ao controle para não causar a uma remediação desnecessária (PRADO 2003).

Química verde pode ser definida como o desenho, desenvolvimento e implementação de produtos e processos químicos que são mais benignos ambientalmente. Abrange a todos os aspectos e tipos de processos químicos que reduzam os impactos negativos a saúde humana e

ao meio ambiente, reduzindo ou eliminando o uso de substâncias perigosas, associadas com uma síntese ou processo em particular (CORDELLINI, 2002).

Este termo atribuído à tecnologia limpa, sendo relativamente comum em aplicações industriais, especialmente em países com indústria química bastante desenvolvida, e vem gradativamente, sendo incorporado ao meio acadêmico, no ensino e pesquisa (LENARDÃO, 2003).

3.2.2.3 Princípios elementares da química verde

O desenvolvimento da química verde na educação e na pesquisa está sendo conservada por sociedades científicas, governos e indústrias. Os doze princípios elementares da química verde foram originalmente descritos por Anastes e Warner (1998).

Para implantar a química verde em uma determinada indústria ou instituição de ensino e/ou pesquisa é necessário estudar os doze tópicos, são eles: prevenção, economia de átomos, síntese de produtos menos perigosos, desenvolvimento de produtos seguros, solventes e auxiliares mais seguros, busca de eficiência pela energia, uso de fontes renováveis de matéria-prima, evitar a formação de derivados, catálise, projeto para degradação, análise em tempo real para a prevenção da poluição, química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes (ANASTES E WARNER, 1998).

3.2.2.4 Presença brasileira

A perspectiva do desenvolvimento da química verde está vinculada com diferentes variáveis globais, isto abrange, o preço do petróleo, preocupações ambientais, produtos cuja matéria-prima provém da biomassa, desenvolvimento de novas tecnologias, e pesquisadores.

A indústria química brasileira é a nona indústria química do mundo, estando atrás apenas de Estados Unidos, Japão, China, Alemanha, França, Coreia, Reino Unido e Itália e à frente da Rússia, Índia e de países que sediam empresas importantes, como a Bélgica, Holanda, Finlândia e Suíça (GALEMBECK, 2007).

As grandes barreiras enfrentadas pelo Brasil em relação ao desenvolvimento da química, está relacionada com a ciência e tecnologia, por muitos anos a tecnologia esteve distante de sua aplicação real. Além das dificuldades nas qualificações de recursos humanos,

na organização da estrutura da indústria, nas matérias-primas competitivas e a na infraestrutura logística (ANTUNES *et al.*, 2011).

O Brasil apresenta pesquisadores em direção de um desenvolvimento sustentável da química. Na tabela 2, observa-se a contribuição dos países na área de pesquisas sobre química verde.

TABELA 2 - Percentual de contribuição dos países e áreas de pesquisa referentes a 61 artigos analisados (1997-2010) sobre Química Verde.

País	Percentual de contribuição	Área de pesquisa	Percentual de contribuição
Estados Unidos	48	Catálise	25
França	10	Fundamentos teóricos	22
Índia	7	Síntese	13
China	5	Biotecnologia	10
Itália	5	Nanotecnologia	7
Japão	5	Tratamentos de resíduos	7
Austria	3	Solventes alternativos	6
Brasil	3	Materiais fluorados	3
Grécia	2	Metodologia analíticas	3
Alemanha	2	Energia	2

(FÁRIAS E FÁVARO, 2011)

A modificação de produtos comerciais tornando-os substancialmente menos tóxicos também é um dos destaques da ciência brasileira nesta filosofia de pesquisa, sendo reconhecido internacionalmente. O Brasil participa dessa transformação com produção de polímeros (polietileno e outros), solventes (alcoóis, acetatos etc.) e diversos intermediários químicos, com matérias-primas naturais (WONGTSCHOWSKI, 2011).

3.3 PRODUÇÃO DE PLÁSTICOS

3.3.1 Polímeros

A palavra polímero é derivada do grego *poly*, que significa muitos, e *meros*, partes. Os polímeros são moléculas em cuja estrutura se encontram unidades químicas simples, repetidas, denominadas de meros. São macromoléculas, com peso molecular geralmente entre 10000 e

100000. Os monômeros são compostos químicos que reagem para formar polímeros por uma reação chamada polimerização (MANO *et al*, 2005).

Diversos compostos naturais são polímeros, por exemplo, a celulose, as proteínas, e o amido (BARBOZA, 2011). Os materiais poliméricos não são novos, são utilizados desde a Antiguidade, nessa época, somente eram usados materiais poliméricos naturais, por modificação química, como nitrato de celulose (da celulose do algodão), a galalite (da caseína do leite) e a ebonite (da borracha natural) (GORNI, 2001).

Em 1832 o químico, Berzelius, tentou criar um termo para diferenciar moléculas orgânicas que possuíam os mesmos elementos químicos, mas não necessariamente as mesmas propriedades químicas (HAGE, 1998). Assim, o termo polímero, era utilizado para designar moléculas cujas fórmulas fossem múltiplas de outras, por exemplo o benzeno (C_6H_6) era um polímero do acetileno (C_2H_2) (CANTO, 1995).

O conceito de macromoléculas, só veio a ser estabelecido em meados do século XX através de Hermann Staudinger (HAGE, 1998), permitindo expandir a fabricação e aplicações de polímeros. Esses novos materiais passaram a substituir a madeira, a pedra, o vidro, o couro e os metais na confecção de utensílios diversos (BARBOZA, 2011).

3.3.2 Propriedades dos polímeros

De acordo com o comportamento mecânico, os polímeros podem ser classificados como elastômeros, fibras, plásticos rígidos ou plásticos flexíveis (PIETTI e RODRIGUES, 2005).

Os plásticos flexíveis- termoplásticos, são os que se fundem por aquecimento, tornam-se macios, possuem a capacidade de serem moldáveis várias vezes, e solidificam por resfriamento, reversivelmente, por exemplo, o polietileno, e o poli(tereftalato de etileno), isto é, o PET (CANGEMI *et al*, 2005).

Os plásticos rígidos- termorrígidos, são aqueles que, por aquecimento, sofrem, reação química, e se transformam em massa insolúvel e infusível, como a resina fenólica e a borracha vulcanizada. Esses são termorrígidos químicos. Há também materiais do tipo termorrígido físico, em que as ligações intermoleculares são hidrogênicas, como é o caso da celulose do papel ((MANO *et al*, 2005).

Os elastômeros- polímeros que podem ser estirados, mas retornam a forma original rapidamente, é o caso da borracha (BARBOZA, 2011). Na Figura 4 se observa a extração do látex da seringueira *Hevea brasiliensis* e as botas fabricadas com borracha natural

FIGURA 4 - Extração do látex da seringueira *Hevea brasiliensis* e botas fabricadas com borracha natural (PIATTI e RODRIGUES, 2005)



3.3.3 Plásticos

Os plásticos são constituídos de polímeros. O termo “matéria plástica” é a designação genérica para grande família de matérias que apresentam em comum o fato de serem facilmente moldáveis (CANTO, 1995). Essas podem adquirir a diversas formas através de métodos adequados, com ampla gama de tipos e aplicações, os materiais plásticos apresentam papel fundamental na vida moderna. A matéria plástica se torna fluido por ação da temperatura ambiente e pode ser moldada por pressão, e torna-se sólidos por resfriamento (MANO *et al*, 2005).

Atualmente os plásticos são aplicados nos mais diversos setores da sociedade. É um produto resultante de matéria-prima de origem fóssil (AZEVEDO, 2010). Segundo Pietti e Rodrigues (2005), o petróleo é constituído por uma mistura de compostos orgânicos, principalmente hidrocarbonetos. Através do processo de destilação fracionada do óleo cru, que ocorre nas refinarias, são obtidas várias frações: o gás liquefeito, a nafta, a gasolina, o querosene, o óleo diesel, as graxas parafínicas, os óleos lubrificantes e, o piche.

A fração da qual são obtidos os monômeros é a nafta, que submetida a um processo de craqueamento térmico (aquecimento na presença de catalisadores), dá origem a várias substâncias, entre elas, etileno, propileno, butadieno, buteno, isobutileno, denominados petroquímicos básicos, ou indústrias de primeira geração (PIATTI e RODRIGUES, 2005.).

As indústrias de segunda geração, produzem principalmente, *commodities* que fazem parte do grupo das resinas poliméricas tradicionais. Os petroquímicos básicos são transformados nos chamados petroquímicos finais, como polietileno (PE), polipropileno (PP), policloreto de vinila (PVC), poliésteres e óxido de etileno; e nos chamados petroquímicos finos, tais como, polipropileno, policloreto de vinila etc (CASTILHOS, 1996).

Na etapa subsequente, indústrias de terceira geração, é o último elo da cadeia produtiva. É empregada basicamente para o conjunto das empresas que transformam as resinas termoplásticas, petroquímicos finos, em produtos finais, como fibras têxteis, materiais para construção civil, autopeças, embalagens descartáveis, brinquedos, eletroeletrônicos, utilidades domésticas, entre outros (ABIQUIM, 2012).

Segundo a Figura 5, pode-se observar a obtenção de plásticos, utilizando o petróleo, matéria-prima não renovável.

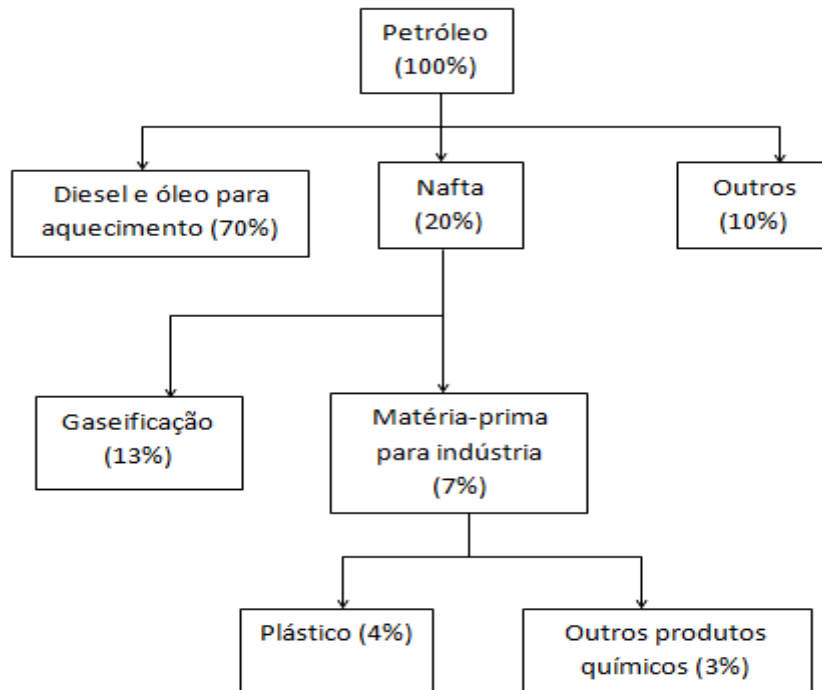
A maior parte dos polímeros industriais é destinada ao mercado de plástico. Os primeiros materiais plásticos sintéticos comercializados sob forma de artefatos, a Tabela 3 mostra o início da comercialização de alguns polímeros sintéticos, foram a resina fenólica (PR), conhecida como *Bakelite*, em 1910, e mais tarde, na década de 30, PVC, PMMA e PS. Na década de 40 surgiram LDPE, PU, e ER. Na década de 50, apareceram POM, HDPE, PP e PC. No Brasil, em 1994, a capacidade instalada para a produção de polímeros ultrapassava 4 milhões de toneladas por ano (MANO e MENDES, 1999). De acordo com a Tabela 4, observa-se os principais plásticos industriais.

3.3.3.1 Descrição do processo de fabricação do polietileno (PE)

O polietileno (PE) é o termoplástico mais utilizado no mundo. A simplicidade química, é capaz de exibir ampla faixa de diferentes formas lamelares e estruturas, dependendo da composição molecular do material e história, temperatura, cisalhamento entre outros (OLIVEIRA, 2008).

O que diferencia os principais tipos de polietileno é a presença de ramificações na cadeia polimérica. Essas ramificações podem ser geradas por diferentes mecanismos. A escolha do catalisador é fator importante, a partir do qual se pode controlar o teor de comonomeros incorporados na cadeia polimérica, o tipo e a distribuição de ramificações, características essas que influenciam diretamente a densidade, a cristalinidade, as propriedades e assim as aplicações desses polímeros (COUTINHO, 2003).

FIGURA 5 - Esquema de obtenção de plásticos a partir do petróleo (PIATTI e RODRIGUES, 2005)



Segundo INET (2003) estão dispostos as principais operações que constituem o processo de fabricação de polietileno de alta densidade (HDPE):

A) Polimerização

A produção de HDPE inicia-se pela elaboração do catalisador, que é feita em interrupção com hexano. O catalisador é de Ziegler-Natta de alta agilidade, contendo $TiCl_4$ suportado. A polimerização do etileno acontece a baixa pressão em presença de hexano, de hidrogênio e do catalisador. Os co-monômeros são utilizados o 1-buteno e o propileno que controlam a densidade do produto final. O hidrogênio é útil para gerenciar o peso molecular do polímero. Quanto maior a concentração de H_2 conter a atmosfera, menores serão as cadeias do polímero, portanto menor será o seu peso molecular. A polimerização acontece em dois reatores. No primeiro a quantidade de H_2 é superior produzindo polímeros de cadeias menores. No segundo, a quantidade de H_2 é inferior, produzindo polímeros de maior dimensão.

B) Polimerização

A produção de HPPE inicia-se pela elaboração do catalisador, que é feita em interrupção com hexano. O catalisador é de Ziegler-Natta de alta agilidade, contendo $TiCl_4$ suportado. A polimerização do etileno acontece a baixa pressão em presença de hexano, de hidrogênio e do

catalisador. Os co-mônômeros são utilizados o 1-buteno e o propileno que controlam a densidade do produto final. O hidrogênio é útil para gerenciar o peso molecular do polímero. Quanto maior a concentração de H_2 conter a atmosfera, menores serão as cadeias do polímero, portanto menor será o seu peso molecular. A polimerização acontece em dois reatores. No primeiro a quantidade de H_2 é superior produzindo polímeros de cadeias menores. No segundo, a quantidade de H_2 é inferior, produzindo polímeros de maior dimensão.

C) Centrifugação

Posteriormente a polimerização, o produto sólido formado é retirado do solvente (hexano) por centrifugação. O hexano carrega consigo baixo polímero, que apresenta um número insuficiente de cadeias monoméricas. Por este motivo, o hexano é a seguir recuperado numa coluna de destilação, após o que é reciclado para o processo.

D) Secagem

A outra corrente da centrifugação que transporta o polímero é seca em um secador rotativo para retirar o hexano restante. Este é carregado por uma corrente de azoto aquecida. O produto seco é levado para uma torre com 2 secadores em leito fluidizado. Em seguida esta operação, o teor em hexano no polímero é limitado, da ordem dos ppm (parte por milhão).

E) “Compounding”

A seguir, o polímero é enviado a uma unidade onde são adicionados diversos outros aditivos, incluindo os corantes, com a finalidade de conceder ao polímero as características apropriadas.

F) Extrusão

No final, o polímero é enviado à extrusora, que lhe concede a forma de “pellets” ou granulado. Após secagem é armazenado em silos de homogeneização.

TABELA 3 - Início de comercialização de alguns polímeros sintéticos.

Ano	Sigla	Polímero	Fabricante
1927	PVC	Poli(cloreto de vinila)	B. P. Goodrich
1930	PS	Poliestireno	I.G.Farben/Dow
1936	PMMA	Poli(metacrilato de metila)	Rohm and Haas
1936	PA, 6,6	Nylon 6,6	DuPont
1939	LDPE	Polietileno de Baixa Densidade	ICI
1946	PTFE	Poli(tetra fluor etileno)/TEFLON	DuPont
1948	ABS	Copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno	Rohm and Haas/ I.G.Farben
1954	PU	Poliuretanos	Bayer/DuPont
1954	HDPE	Polietileno de Alta Densidade	Hoechst
1954	PET	Poli(tereftalato de etileno)	ICI
1956	PA 6	Poliamida ou Nylon 6	Allied
1957	PP	Polipropileno	Phillips Petrol.
1958	PC	Policarbonato	GE/Bayer
1958	POM	Poliacetal ou Acetal	DuPont
1959	LLDPE	Polietileno Linear de Baixa Dens	DuPont-Canada
1960	ARAMID	Poli(amida aromática)	DuPont
1963	PI	Poliimidas	DuPont
1965	PPO	Poli(eter fenileno) ou Noryl	GE
1965	SBS	Borracha Termoplástica	Shell
1969	PBT	Poli(tereftalato de butileno)	Celanese
1972	PPS	Poli(sulfeto de fenileno)	Phillips Petrol.
1972	LCP	Cristal Líquido Polimérico	Carborundum
1978	PES	Poli(éter sulfona)	ICI
1978	PEK	Poli(éter éter sulfona)	ICI
1982	PEI	Poli(éter imida)	GE
1987	PA 4,6	Poliamida ou Nylon 4,6	DSM

(UTRACKI, 1995)

No processo de fabricação de polietileno de baixa densidade (LDPE) é constituído pelas seguintes fases, segundo a Instituição Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (INETI), 2003:

A) Compressão

A produção de LDPE acontece em alta pressão, o etileno é previamente sujeito a um aumento de pressão em 2 compressores. O primeiro comprime o etileno de 15 até 300 bar e o

segundo até 2 000 bar. A entrada do segundo compressor, em alguns casos, são adicionados agentes de terminação, os quais controlam o índice de fluidez do produto.

TABELA 4 - Plásticos industriais mais importantes

Sigla	Nome	Processo de polimerização
HDPE	Polietileno de alta densidade	Poliadição
LDPE	Polietileno de baixa densidade	Poliadição
PP	Polipropileno	Poliadição
P	Poliestireno	Poliadição
PVC	Poli(cloreto de vinila)	Poliadição
PTFE	Poli(tetraflúor-etileno)	Poliadição
PMMA	Poli(matacrilato de metila)	Poliadição
POM	Polioximetileno	Poliadição
PC	Policarbonato	Policondensação
PPPM	Copolímero de anidridos ftálico e maleico e glicol propilênico	Policondensação
PR	Resina fenólica	Policondensação
MR	Resina malamínica	Policondensação
PU	Poliuretano	Policondensação

(MANO e MENDES, 2005)

B) Polimerização

O etileno comprimido entra num reator com agitação. Nesta fase são adicionados ao etileno os iniciadores que vão possibilitar controlar um determinado perfil de temperaturas que junto com a pressão do reator irão caracterizar as peculiaridades do produto. A polimerização demanda controle rigoroso das exigências de pressão e temperatura para que o polímero apresente as características apropriadas.

C) Separação

Na próxima etapa, o produto resultante da polimerização é expandido em vários estágios em um reator, de modo, a retirar o etileno que não reagiu no processo de polimerização. O etileno separado é comprimido e reenviado para a compressão. Uma percentagem é também purgada e levada para o Steam Cracker para controlar o teor de inertes acumulados no processo.

D) Extrusão

O polímero separado do etileno é enviado para a extrusora, adiciona-se os aditivos, que se determinam a conferir ao polímero as propriedades adequadas, e por fim extrudido sob forma de “pellets”.

3.4 BIOPOLÍMEROS

Os biopolímeros são materiais poliméricos classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas. A principal matéria-prima para a produção desse composto é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantios comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba; ou óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa (PRADELLA, 2006).

Os polímeros provenientes do petróleo possuem papel relevante na sociedade global. No entanto a crescente limitação da disponibilidade de matéria-prima fóssil, as consecutivas altas do preço do petróleo e aumento do destaque da sustentabilidade como diretriz de negócios e norteador de políticas de desenvolvimento vêm motivando o desenvolvimento de polímeros renováveis (BELLOLI, 2010).

Alguns biopolímeros apresentam grande potencial para substituição, em determinadas aplicações, de polímeros provenientes de fontes fósseis. Alguns exemplos de polímeros verdes são: o polietileno verde (PE verde) e o policloreto de vinila verde (PVC verde), os quais mantêm os mesmos aspectos dos obtidos polímeros obtidos de fontes fósseis, assim como a característica de 100% renovável. Nem o PE nem o PVC verde são biodegradáveis, entretanto, pelo fato de serem provenientes de fontes renováveis, são classificados como biopolímeros. Desta forma, a produção dos polímeros verdes, além de absorver CO₂ da atmosfera, também reduz a dependência de matérias-primas de origem fóssil para fabricação de produtos plásticos (BRITO *et al.*, 2011).

O biopolietileno é o produto de processo de polimerização equivalente aos processos conhecidos e denominados, tem como grande diferença a obtenção do eteno produzido pelo processo de desidratação do etanol de cana-de-açúcar, uma inovação através de um processo existente (HARGADON e SUTTON, 2000).

A Avaliação do ciclo de vida para todo o ciclo de produção do polietileno verde, indica captura de 2,5 toneladas de CO₂ por tonelada de polímero, ao invés das 2.5 tonelada de CO₂ liberadas por um polietileno produzido a partir de matérias-primas fósseis, como a nafta petroquímica (POLÍMEROS: CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2009).

3.4.1 Produção de biopolímeros pela Braskem

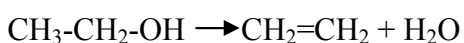
A Braskem atua no setor químico e petroquímico, e tem sua produção direcionada para resinas termoplásticas - polietileno (PE), polipropileno (PP) e policloreto de vinila (PVC), além de insumos químicos básicos, como eteno, propeno, butadieno, cloro, soda e solventes. No campo de biopolímeros, a Braskem é líder mundial por conta de sua produção do PE Verde, que começou a ser realizado em escala comercial em setembro de 2010 (BRASKEM, 2012).

O PE Verde da Braskem é produto valorizado pelo mercado por ser obtido a partir de fonte renovável (ao invés de combustíveis fósseis), o etanol da cana-de-açúcar, e preservar as características de desempenho de um PE tradicional, podendo ter utilização imediata nas mais variadas aplicações. O PE Verde da Braskem possui balanço ambiental positivo, pois, considerando a cadeia produtiva completa, até 2,5 toneladas de CO₂ são retiradas da atmosfera para cada tonelada produzida. Na Figura 6 estão descritos, as diversas etapas para a produção desse plástico em harmonia com a natureza. O produto foi anunciado ao mercado em 2007, recebendo validação do laboratório internacional Beta Analytic e mais recentemente foi certificado pelo instituto belga Vinçotte (BRASKEM, 2012).

A empresa petroquímica opta por adotar o etanol hidratado, pelo menor custo. O etanol é misturado por uma corrente pré-aquecida de vapor, esta mistura passa ao longo de uma fornalha, aumentando a temperatura a nível adequado. A seguir, a corrente “etanol + vapor d’água” é introduzida no reator onde ocorrerá a desidratação catalítica, são adotados três reatores de leito fixo em série, com fornalhas intermediárias para o reaquecimento (BELLOLI, 2010).

Segundo o autor, o processo é endotérmico, desta forma, o emprego de vapor d’água como fluido inerte de aquecimento na proporção 2:1 a 3:1 (vapor: etanol) para o transporte do etanol aumenta a massa de troca térmica da corrente e faz com que o decréscimo de temperatura do reator seja melhor controlada. O controle é importante, pois a formação de eteno é altamente favorecida acima de 360°C, enquanto que abaixo de 300°C tem-se a produção indesejada do éter etílico (MORSCHBACKER, 2008 apud BELLOLI, 2010).

A principal reação do processo é:



Posteriormente a desidratação, o eteno bruto percorre por uma série de operações, passando por pelo resfriamento acelerado da corrente de reação. Em seguida, passando uma torre de *quench* para retirar a maior parte de água formada, e as substâncias condensáveis

polares, como etanol não reagido e pequenas quantidades de acetaldeído e ácido acético. A corrente de eteno que deixa a torre de *quench*, contendo outros contaminantes menores, é então tratada de acordo com a pureza adequada para o produto final. Em processo preferencial para se obter eteno grau polímero, a corrente continua o processo de purificação entrando em uma torre de lavagem com NaOH para remover CO₂ em seguida, passa por um leito dessecante para obtenção de eteno grau químico, com pureza acima de 99%. A última etapa de purificação consiste em fracionar esta corrente por meio da destilação criogênica, obtendo-se monômero grau polímero. Os efluentes produzidos neste processo contém basicamente acetaldeído, dietil éter, e etanol não reagido (BARROCAS E LACERDA, 2006 apud BELLOLI, 2010).

3.4.2 Mercado de biopolímeros

O mercado de biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes estão em fase inicial. Em 2002 o mercado dos biopolímeros, era da ordem de 60.000 toneladas com preço de comercialização de US\$ 4/kg. Este mercado possui taxa de crescimento 20% ao ano e custos de produção decrescente para cerca de US\$ 2/kg, prevendo consumo em 2015 da ordem 1.000.000 t/ano, pode-se deduzir um mercado anual de US\$ 2 bilhões (BORSCHIVE *et al*, 2008). Através da Figura 7, pode-se observar a capacidade de produção de biopolímeros em 2010.

Desde o princípio do desenvolvimento do polietileno verde, de fonte 100% renovável pela empresa Braskem, em 2007, diversos parceiros e clientes contribuem para mostrar a versatilidade e a eficácia do biopolímero. Entre eles, destaque-se: o Banco Imobiliário Sustentável, produzido a partir da parceria entre Braskem e Brinquedos Estrela. Junto as parcerias já efetuadas em torno do plástico verde da Braskem estão: coca-cola, danone, emba lixo, P&G, Johnson&Johnson, Toyota Tsusho. O conceito sustentável da resina de matéria-prima 100% renovável chamou atenção do mercado externo, alcançando empresas do outro lado do mundo, como a Shiseido, uma das mais renomadas empresas internacionais de cosméticos de alto padrão, com sede no Japão, que firmou parceria para o uso do produto em suas embalagens. (BRASKEM, 2012).

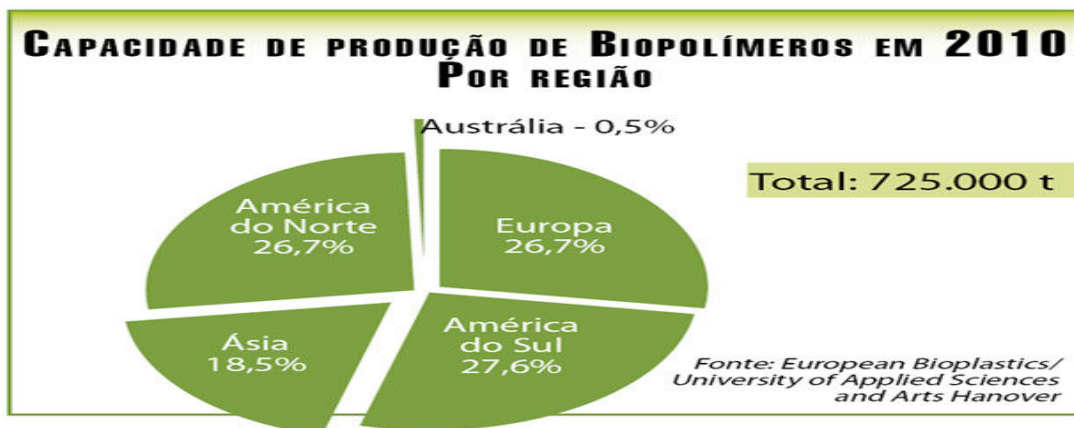
O Brasil é líder mundial na produção de cana-de-açúcar, possuindo o menor custo de produção dessa matéria prima, favorecendo o país na produção de polímeros verdes à base de etanol (BRITO, 2011).

Antigamente, a questão econômica se distanciava da questão ambiental, mas no cenário atual, as empresas estão preocupadas por todo ciclo de vida de seus produtos. Isto gera ações que visam comunicar ao público uma imagem institucional “ecologicamente correta”. Por sua vez, consumidores amadurecem a consciência ecológica, esperando que as empresas reduzam os impactos negativos de sua atividade ao meio ambiente.

FIGURA 6 - Plástico em harmonia com a natureza (ADAPTADO BRASKEM, 2012)



FIGURA 7 - Capacidade de produção de biopolímeros em 2010 por região (BRASKEM, 2012)



4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A cana-de-açúcar é uma matéria-prima renovável abundante no Brasil, devido a condições adequadas do seu desenvolvimento. Através do preparo da cana, extração do caldo, fermentação e destilação, tem-se como produto o etanol, usado como combustível e insumos em indústrias químicas.

Devido ao impacto causado ao meio ambiente pelo consumo de matérias-primas fósseis, primeiro o carvão em grande intensidade, depois o petróleo, diversas indústrias buscam manter e melhorar a qualidade de vida, através do desenvolvimento sustentável. A química verde é fundamental para tal processo, sendo diversas rotas podem ser aprimoradas, diminuindo os impactos ambientais.

O polietileno, termoplástico utilizado em diversos setores da sociedade, produzido por muito tempo, principalmente pela nafta, do petróleo, é uma fonte não renovável. Atualmente sua produção pode ser substituída pela desidratação do etanol, fonte de matéria-prima renovável, tecnologia desenvolvida no Programa de Nacional do álcool, Proálcool em 1972. Entretanto a aplicação em larga escala só pode ser aplicada nos últimos anos, devido á adaptação da tecnologia, e diversos incentivos.

A produção do biopolietileno em larga escala, ainda se encontra em fase inicial, os custos não são muito competitivos com polietileno fóssil, mas incentivos políticos, e econômicos, fazem com que as expectativas de crescimento deste mercado seja grande, uma vez que o mundo busca alternativas renováveis, para diminuir os impactos ambientais e melhorar a qualidade de vida.

5 REFERÊNCIAS

- ABIQUIM- **Associação Brasileira da Indústria Química**. 2012. Disponível em: <<http://www.conpetro.com.br>>. Acesso em : 14/06/2012.
- AZEVEDO, F.; **Optimização da fase acidogénica termofílica para produção de biopolímeros**. 2010. 164p. Dissertação de mestrado- Universidade de Aveiro. Disponível em: <<https://ria.ua.pt/bitstream/10773/4269/1/disserta%C3%A7%C3%A3o.pdf>>. Acesso: 08/07/2012.
- ANASTAS, P.T.; WARNER, J C.; **Green Chemistry: Theory and Practice**. New York: Oxford University Press, 1998.
- ANTUNES, A.M. de S.; GALERA, P.; RUBIENSTEIN, L.; **Prospectiva para a Indústria Química do Brasil: uma Visão para o Futuro. Economia & Tecnologia**. V. 26. jul –set. 2011. Disponível em: <<http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs2/index.php/ret/article/view/26623/17736>>. Acesso: 20/09/2012.
- BARBOZA, L. C. de A. **Introdução a química orgânica**. São Paulo: Pearson Prentice Hall. 2011.
- BARROCAS, H.V; LACERDA, A. I. **Processo para produção de eteno a partir de álcool etílico**. Instituto nacional da propriedade industrial. Maio, 2006.
- BASTOS, V. D. **Etanol, alcoolquímica e biorrefinárias**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 25, p. 5-38, mar 2007. Disponível em: <http://ag20.cnptia.embrapa.br/Repositorio/alcoolquimica_000g7i6groo02wx5ok0wtedt37hhczdc.pdf> Acesso: 01/06/2012.
- BELLOLI, R. **Polietileno Verde do Etanol da Cana-de-Açúcar Brasileira: Biopolímero de classe mundial**. 2010. 34 f. Trabalho de graduação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/35204>>. Acesso em: 22/02/2012.
- BIELINSKI, D., LIPINSKI, P., SLUSARSKI, L.; **Surface layer modification of íon bombarded HDPE. Surface Science**, v. 564, p. 179-186, 2004.
- BORGES, F.C. **Proposta de um modelo conceitual de biorrefinaria com estrutura descentralizada**. 2010. 121p. Dissertação de mestrado- Universidade Federal do rio Grande do Sul. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/24714/000744737.pdf?sequence=1>> Acesso: 17/10/2012
- BORSCHIVE, S.; ALMEIDA, L. F.M.; ROITMAN, T. **Monitoramento tecnológico e mercadológico de biopolímeros. Polímeros: Ciência e Tecnologia**. V. 18, n. 3, p. 256-261, 2008. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/po/v18n3/12.pdf>>. Acesso: 17/11/21012.
- BRASKEM (empresa brasileira que atua no setor petroquímico), 2012. Disponível: <<http://www.braskem.com.br>>. Acesso em: 25/05/2012.

- BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, M. E.; MÉLO, T. J.A. **Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.6.2 (2011) 127-139. Disponível em:
<<http://www.dema.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/view/222/204>> Acesso em: 17/03/2012.
- CALERA, C.E.; **Processos de produção de etanol de segunda geração**.2010.56p. Trabalho de conclusão de Curso (Graduação) – Faculdade de tecnologia de Jaboticabal – Fatec.
- CANGEMI, J.M.; SANTOS, A. M.; NETO, S. C. Biodegradação: uma alternativa para minimizar os impactos decorrentes dos resíduos plásticos. **Química Nova Na Escola**, n. 22, p. 17-22, 2005.Disponível em:
<<http://webeduc.mec.gov.br/portaldoprofessor/quimica/sbq/QNEsc22/a03.pdf>> Acesso: 11/05/2012.
- CANTO, E.L. **Plástico: bem supérfluo ou mal necessário?** São Paulo: Moderna, 1995. 88p.
- CASTILHOS, C. C. A competitividade da cadeia produtiva petroquímica-plásticos no Rio Grande do Sul: relatório setorial. In: Projeto competitividade e inovação na indústria gaúcha. Porto Alegre, 1985. Disponível em:
<<http://revistas.fee.tche.br/index.php/indicadores/article/view/1204/1552>>. Acesso: 03/05/2012.
- CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS- CGEE. Química verde no Brasil 2010-2030. Brasília- DF. 2010. Disponível em:
<<http://ccc.chem.pitt.edu/wipf/Frontiers/Zhiyong.pdf>>Acesso 22/09/2012.
- CORDELLINI, R. Química verde prevenindo a poluição na fonte. **Meio ambiente industrial**. V.35, n.34, Jan-Fev. 2002.
- COUTINHO, F. M.B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. D. S. Polietileno : principais tipos , propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, n. 1, p. 1-13, 2003. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/po/v13n1/15064.pdf> acesso>. Acesso: 22/04/2012.
- COUTINHO, P.; BOMTEMPO, J.V. Roadmap tecnológico em matérias-primas renováveis: uma base para a construção de políticas e estratégias no Brasil. **Química Nova**, Vol. 34, No. 5, 910-916. 2011. Disponível em : <
- FÁRIAS, L.A.; FÁVARO, D.I.T. Vinte anos de química verde: conquista e desafios. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p.1089-1093, mar. 2011. Disponível em:<
<http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v28n1/23046.pdf>> Acesso 25/07/2012
- FIGUEIREDO, F.E.L.; **Meio Ambiente Paulista: Relatório de Qualidade 2011**. São Paulo (Estado). Secretaria do Meio Ambiente / Coordenadoria de Planejamento Ambiental. Disponível em: < http://www.ambiente.sp.gov.br/wp/cpla/files/2011/05/cpla-RQA_20111.pdf> Acesso em: 26/05/2012.
- FILHO, F. A. R.R. A indústria alcoolquímica no Brasil. In: Anais do 1º Congresso Brasileiro de Alcoolquímica. São Paulo, 23 a 26 de junho de 1981.
- GORDINHO, M.C.; **Do álcool ao Etanol: Trajetória única From Alcohol to etanol: a winning trajectory**. São Paulo: Terceiro Nome, 2012.136p.

GORNI, A. A.; A evolução dos materiais poliméricos ao longo do tempo. Revista plástico Industrial. Disponível em: <http://ingaprojetos.com.br/download/EVOLUCAO_MATERIAIS_POLIMERICOS%5B1%5D.pdf>. Acesso: 01/10/2012.

GALEMBECK, F.; dos SANTOS, A.C.M.; SCHUMACHER, H.C.; RIPPELE, M.M.; ROSSETO, R. Indústria química: evolução recente, problemas e oportunidades. **Química Nova**. V. 30, n. 6, p.1413-1419. 2007

HAGE, E.J. Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Abr-Jun – 1998. . p. 6-9. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v8n2/8310.pdf>> Acesso: 03/10/2012.

HARGADON, A. SUTTON, R. I. Building an innovation factory. Harvard Business Review. May/June 2000. Disponível em: <<http://www.stanford.edu/group/WTO/cgi-bin/docs/2000HargadonSutton.pdf>>. Acesso 16/11/2012.

HOOGWIK, M.; FAAIJ, A.; BROEK, R.V.D.; BERNDES, G.; TURKENBUR, W. Exploration of the rangers of the global potencial of biomass for energy. **Biomass and bioenergy**. V. 25, n.2, p. 119- 133. 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953402001915>> Acesso: 20/10/2012.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Manual de Recomendações: Conservação de Energia na Indústria do Açúcar e Alcool**. São Paulo: IPT. 1990. 796p.

INETI-INSTITUTO NACIONAL DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA INDUSTRIAL. Guia técnico setor de refinação do petróleo e petroquímica. Lisboa. Maio. 2003, Disponível em: <<http://www.ecogestao.com.pt/documentos/Guia%20Tecnico%20dos%20Petroleos%20e%20Petroquimica.pdf>> Acesso 05/11/2012.

JARDIM, A.; **Nosso ouro verde melhorando o meio ambiente global**. Centro de Documentação e Informação Coordenação de publicações. Brasília , 2008.

JANK, M.S. **Etanol – benefícios, riscos e desafios**._Jornal Estado de São Paulo. São Paulo. Ed.06 de Novembro 2009. <<http://www.unica.com.br/opiniaio/show.asp?msgCode={7587108C-A59F-4894-A691-AFBE0A7A0F59}>>. Acesso: 09/07/2012.

JUNIOR, S.V. Biorrefinarias: cenários e perspectivas. Embrapa agroenergia. Brasília-DF, 2011.180p. Disponível: <http://www.cnpae.embrapa.br/publicacoes/livros-1/Biorrefinarias_CenariosPerspectiva.pdf#page=19> Acesso: 17/10/2012.

LANCELLOTTI, A. Bioplastics in Brazil: Beyond the Green Speech. Frost & Sullivan. 2010.

LENARDÃO, E. J. FREITAG, R. A. DAHDUOH, M. J. BATISTA, A. C. F. SILVEIRA, C. da C. “Green Chemistry” – Os 12 Princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 123-129, jul.2003. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v26n1/14310.pdf>>. Acesso: 25/07/2012.

MACEDO, I. C. Situação Atual e Perspectivas do Etanol. Estudos avançados. N.21. Pág59, 2007. Disponível <http://www.scielo.br/pdf/ea/v21n59/a11v2159.pdf>>Acesso 17/05/2012.

REBELATO, M. G.; MADALENO, L. L.; RODRIGUES, A. M. Um estudo sobre a aplicabilidade do just-in-time na fabricação do etanol. **Revista Produção Online**. Florianópolis, v. 12, n. 3, p. 703-728, jul/ set. 2012.

MANO, E. B. MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1999. 191p

MANO, E. B.; PACHECO, É. B.A.V.; BONELLI, C.M.C. Meio ambiente, poluição e reciclagem. São Paulo: Edgar Blucher, 2005. 182p.

MILANEZ, A. Y, FILHO, P de S.C. F.; ROSA, S. E. S. Perspectivas para o etanol brasileiro. Estudo Setorial, BNDES, 2008.

MORSCHBACKER, A. Bio-ethanol based ethylene. Centro de tecnologia e inovação Braskem S.A. Porte Alegre, 2008.

NAZATO, C.; SILVA, D.F.C.; FERRAZ, S.C.U.; HARDER M.N.C. Moenda X Difusores. **Bioenergia em Revista: Diálogos**, v. 1, n.1.p. 129-139, Jan. -Jun. 2011. Disponível em : < <http://fatecpiracicaba.edu.br/revista/index.php/bioenergiaemrevista/article/view/20/15>>. Acesso: 05/09/2012.

OCTAVIANO, C.; Mudança de petróleo para biomassa impulsiona química verde. **ComCiência**. N130. Campinas, 2011. Disponível em: <http://www.comciencia.br/comciencia/handler.php?section=8&edicao=68&id=858&pint=true> >Acesso: 10/04/2011.

OLIVEIRA, G. L. **Otimização de Processamento e Propriedades Mecânicas de Polietileno Reticulado por Silano Reticulado**. 2008. 96f. Trabalho de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Disponível em:< http://teses2.ufrj.br/Teses/COPPE_M/GeovanioLimaDeOliveira.pdf> Acesso em: 01/06/2012.

PIATTI, M. T.; RODRIGUES, R. A.F. **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais**. Maceió : EDUFAL, 2005. 51p. Disponível em: <http://xa.yimg.com/kq/groups/25010108/818448918/name/Plasticos_caracteristicas_usos_producao_e_impactos_ambientais.pdf>. Acesso: 02/10/2012.

PIS- PERSPECTIVAS DOS INVESTIMENTOS SOCIAIS BRASILEIROS. 2011. Disponível em: <<http://150.164.82.140/pesquisas/pis/Estudo%2055.pdf>>. Acesso: 17/10/2012.

POLÍMEROS: CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Biopolietileno baseado no etanol. V 19, n. 2, 2009. Disponível: < <http://www.scielo.br/pdf/po/v19n2/v19n2a04.pdf>>. Acesso: 17/11/2012.

PRADELLA, J. G. D. C. **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. Centro de gestão e estudo estratégicos- CGEE. Março, 2003. Disponível em: <http://www.anbio.org.br/pdf/2/tr06_biopolimeros.pdf>. Acesso: 09/07/2012.

PRADO, A. G. S. QUÍMICA VERDE, OS DESAFIOS DA QUÍMICA DO NOVO MILÊNIO. Instituto de química, universidade de Brasília. **Química Nova**. Brasília-DF vol. 26, n. 5, p. 738-744, 2003. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v26n5/17210.pdf>>. Acesso: 21/04/2012

REE, R.V.; ANNEVELINK, B. Status report biorefinery 2007. Agrotechnology and food sciences group. Wageningen. Novembro, 2007. Disponível em: <<http://www.biorefinery.nl/uploads/media/StatusDocumentBiorefinery2007final211107.pdf>> Acesso: 20/10/2012.

ROGRIGUES, J. D.; **Fisiologia da cana-de-açúcar**. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências Campus de Botucatu. 1995, 99pág. Botucatu- SP. Disponível em: <<http://www.malavolta.com.br/pdf/1071.pdf>>. Acesso: 30/09/2012.

SILVA, F.C.; BOAREITO, A.E.; BERTON, R.S.; ZOTTELLI, H.B.; PEEXE, C.A.; MENDONÇA, E. Cana-de-açúcar cultivada em solo adubado com lodo de esgoto, nutrientes, metais pesados e produtividade. **Pesquisa agropecuária**, Brasília, v.33, n.1, p.1-8, Jan. 1998. Disponível em: <<http://seer.sct.embrapa.br/index.php/pab/article/view/4813/6924>>. Acesso: 12/10/2012.

SILVA, F.M; de LACERDA, P.S.B; JUNIOR, J.J. Desenvolvimento sustentável e química verde. **Química Nova**, v.28, n.1. p. 103-110, maio. 2005. Disponível em : <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v28n1/23046.pdf>> Acesso 25/07/2012

SILVA, L.D. O. **Sustentabilidade Do Etanol Brasileiro: Uma Proposta De Princípios e Critérios**. 2010. 161p. Dissertação de mestrado- Universidade Federal do Rio de Janeiro/ COPPE- Programa de planejamento de energia. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <http://www.ppe.ufrj.br/ppe/production/tesis/leonardo_daemon.pdf>. Acesso: 07/05/2012.

SOUZA, Z. M.; PRADO, R. M.; PAIXÃO, A. C.S.; CASARIN, L. G. Sistemas de colheita e manejo da palhada de cana-de-açúcar. **Pesquisa agropecuária brasileira**. Brasília, v.40, n.3, p.271-278, março. 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/pab/v40n3/a11v40n3.pdf>>. Acesso: 11/07/2012.

SZWARC, A.; **Alcoolquímica no cenário futuro da cana-de-açúcar**. Meio ambiente paulista: relatório de qualidade ambiental 2011. 1ed.São Paulo. 2011. Disponível em: <http://www.ambiente.sp.gov.br/wp/cpla/files/2011/05/cpla-RQA_20111.pdf> Acesso 26/05/2012

TORQUATO, S. A. **Álcool: projeção da produção e exportação no período 2005/06 a 2015/16**. São Paulo, 2005. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=4010>>. Acesso:09/09/2012

TORRESI, S.I.C. de; PARDINI, V.L.; FERREIRA, V.F.; O que é sustentabilidade? **Química Nova**. v. 33, n. 1, p 5, 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v33n1/01.pdf>> Acesso 25/07/2010.

UNICA- UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/content/show.asp?cntCode={D6C39D36-69BA-458D-A95C-815C87E4404D}>> Acesso: 09/09/2012

UNICA. UNIÃO CANAVIEIRA DO ESTADO DE SÃO PAULO. A indústria da cana-de-açúcar, etanol, açúcar e bioeletricidade. São Paulo – Brasil, 2012. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/search.asp>> Acesso: 10/05/2012.

UTRACKI, L.A. **History of commercial polymer alloys and blends**. Polym. Eng. Sci: 1995.

WONGTSCHOWSKI, P. Indústria Química. **Ciência hoje**. V. 47. Abril. 2011. Disponível em: < <http://www.escolamobile.com.br/emedio/e-sapiens/quimica/arquivos/artigos/industria-quimica.pdf>> Acesso: 03/07/2012.