

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

PAULO DE TARSO LAIA DOS REIS E SILVA PUPPIO

**ANÁLISE DA SUBSTITUIÇÃO DE POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET)
POR POLIFURANODICARBOXILATO DE ETILENO (PEF) NA PRODUÇÃO DE
GARRAFAS DE REFRIGERANTE**

Lorena
2016

PAULO DE TARSO LAIA DOS REIS E SILVA PUIPIO

**ANÁLISE DA SUBSTITUIÇÃO DE POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET)
POR POLIFURANODICARBOXILATO DE ETILENO (PEF) NA PRODUÇÃO DE
GARRAFAS DE REFRIGERANTE**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo como requisito parcial para conclusão da Graduação do curso de Engenharia Bioquímica.

Orientadora: Prof^a. Dra. Talita Martins Lacerda

Lorena

2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Pupio, Paulo de Tarso Laia dos Reis e Silva
ANÁLISE DA SUBSTITUIÇÃO DE POLITEREFTALATO DE
ETILENO (PET) POR POLIFURANODICARBOXILATO DE ETILENO
(PEF) NA PRODUÇÃO DE GARRAFAS DE REFRIGERANTE /
Paulo de Tarso Laia dos Reis e Silva Pupio;
orientadora Talita Martins Lacerda. - Lorena, 2016.
52 p.

Monografia apresentada como requisito parcial
para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia
Bioquímica - Escola de Engenharia de Lorena da
Universidade de São Paulo. 2016
Orientadora: Talita Martins Lacerda

1. Politereftalato de etileno (pet). 2.
Polifuranodicarboxilato de etileno (pef). 3.
Polímeros renováveis. 4. Sustentabilidade. I. Título.
II. Lacerda, Talita Martins, orient.

Agradecimentos

PRIMEIRAMENTE, A PESSOA MAIS IMPORTANTE DE VIDA, MINHA MÃE, CINTIA, QUE ESTEVE COMIGO NOS ÚLTIMOS ANOS DE GRADUAÇÃO, QUE BUSCOU O MEU BEM ACIMA DE TUDO, E QUE CUIDOU DE MIM QUANDO NINGUÉM MAIS PODERIA. OBRIGADO POR SUA COMPANHIA E POR SEU CARINHO. TE AMO MÃE.

AOS MEUS AVÓS MATERNOS, ONOFRE E DOLORES, QUE SEMPRE VIERAM ME VISITAR, E ME APOIARAM POR TODOS ESSES ANOS, CONFIANDO EM MIM E ME PRIVILEGIANDO COM SEU IMENSO AMOR. MUITO OBRIGADO PELA VIDA DE VOCÊS.

AO MEU TIO ALCESTE, QUE TAMBÉM ME DEU SUPORTE POR TODOS ESSES ANOS, E QUE ME TRATA COMO FILHO.

AO MEU PAI, JOSÉ AIRTON, QUE CONFIOU EM MIM POR TODOS ESSES ANOS, E ME DEU SEU SUPORTE SEMPRE QUE PÔDE. E AOS MEUS FALECIDOS AVÓS PATERNOS, MILTON E MARGARIDA, OS QUAIS SEMPRE ME AMARAM TANTO, SEM EU ENTENDER. SINTO SAUDADES. QUE DEUS OS TENHA.

GOSTARIA DE AGRADECER TAMBÉM AOS MEUS AMIGOS DE INFÂNCIA, ESPECIALMENTE AO MEU IRMÃO DE CORAÇÃO, JOÃO PEDRO, QUE SEMPRE ESTIVERAM DE BRAÇOS ABERTOS QUANDO RETORNASSE A MINHA CIDADE. PROVA DE QUE LEALDADE EXISTE FORA DA FAMÍLIA.

AGRADEÇO POR TODOS OS MEUS COLEGAS DE CLASSE, QUE ME DERAM SUPORTE, MAIS DO QUE EU MERECERIA, DURANTE A MINHA GRADUAÇÃO, E QUE SÃO MUITOS. ESPERO QUE TENHAM TODA A SORTE DE SUCESSO PROFISSIONAL EM SUAS VIDAS.

À ABU LORENA, DESDE SUA CRIAÇÃO EM 2011. FOI UMA VERDADEIRA BENÇÃO EM MINHA VIDA, QUE ME AJUDOU A CONHECER MELHOR A DEUS, E ME MOSTROU BOA PARTE DOS VALORES QUE TENHO HOJE, EMBASADOS NAS ESCRITURAS. E A TODOS OS MEMBROS QUE PASSARAM POR ESSAS BANDAS POR TODOS ESSES ANOS, QUE ME ENSINARAM, PARTILHARAM MOMENTOS DE ALEGRIA TRISTEZA, E NÃO ME DEIXARAM SER UM VETERANO SOLITÁRIO.

À PENSÃO ONDE MOREI EM MEU PRIMEIRO ANO, DE OSCAR E ANA, QUE TIVE MUITOS APRENDIZADOS, E BONS MOMENTOS. A REPÚBLICA EM QUE MOREI, E SEUS MEMBROS, QUE MESMO DEPOIS QUE SAÍ SEMPRE ME FOI UM LUGAR DE REPOUSO. E A TODOS OS AMIGOS QUE NÃO TIVE A OPORTUNIDADE DE CONVIVER O TEMPO QUE GOSTARIA.

A TODOS OS MEUS PROFESSORES, E AMIGOS, QUE SE DEDICARAM, QUE ME PROPORCIONARAM ÓTIMAS CONVERSAS E ENTRETENIMENTO, E QUE CUIDARAM DE MIM, MESMO APESAR DE MINHAS "CAGADAS". AO JÁ FALECIDO, QUE ERA UM HOMEM EXEMPLAR. E, EM ESPECIAL, À MINHA QUERIDA ORIENTADORA, DRA. TALITA, A QUAL TIVE MUITA SORTE DE TER ME DADO TODO O APOIO QUE EU PRECISAVA, E DE NÃO TER ME ABANDONADO. MUITO OBRIGADO PELO SUPORTE, E PELA EMPREITADA. QUE A NOSSA FACULDADE SEMPRE PROSPERE E SE TORNE REFERÊNCIA NO PAÍS.

AO DOUTOR ALESSANDRO GANDINI, QUE PROPORCIONOU A POSSIBILIDADE DE REALIZAR ESTE TRABALHO, E QUE FOI DISPONÍVEL COM TODA A SORTE DE APOIO QUE EU PRECISASSE NESSA EMPREITADA, MESMO DE TÃO LONGE, E SEM AO MENOS NOS CONHECERMOS PESSOALMENTE. ESPERO QUE SEU TRABALHO PROSPERE AINDA MAIS.

À MINHA IGREJA, COM TODOS OS SEUS MEMBROS E SEU MINISTÉRIO, QUE ME ACOLHEU, ME ENSINOU, ME INCENTIVOU, E ME É UM VERDADEIRO ABRIGO, NOS MOMENTO DE AFLIÇÃO. DEUS É BOM, TODO TEMPO.

E POR FIM, A QUEM MERECE TODA HONRA E TODA GLÓRIA: DEUS PAI, DEUS FILHO, E DEUS ESPIRITO SANTO, TRINO EM PESSOA, UNO EM ESSÊNCIA. INFINITO MAIS INFINITO MAIS INFINITO. NEGAMOS SUA EXISTÊNCIA POR QUERERMOS TER A PLENA LIBERDADE DENTRO DE NOSSA PRÓPRIA CONCUPISCÊNCIA, SEM AO MENOS TER VISÃO DOS MICRO E MACRO IMPACTOS DE NOSSAS ATITUDES. SUA PALAVRA ESTÁ DISPONÍVEL PARA NOS MOLDAR E NOS APERFEIÇOAR; PARA QUE TENHAMOS O CARÁTER DE JESUS CRISTO, E, ASSIM, QUE NOSSAS ATITUDES SEJAM CHEIAS DE JUSTIÇA, MAS, TAMBÉM, CHEIAS DE AMOR. SEM DEUS EU SERIA UMA PESSOA TOTALMENTE DIFERENTE, SEM REFLEXÃO DE MEUS ATOS; SEM ENXERGAR AS ATITUDES DA SOCIEDADE, QUE RECLAMA DE SI MESMA, MAS NÃO PERCEBE QUE SE PREJUDICA POR CONTA DOS OBJETIVOS QUE BUSCA. OBRIGADO, SENHOR, PELO MILAGRE DE TE CONHECER.

Epígrafe

“Não sabeis vós que sois o templo de Deus e que o Espírito de Deus habita em vós? Se alguém destruir o templo de Deus, Deus o destruirá; porque o templo de Deus, que sois vós, é santo. Ninguém se engane a si mesmo. Se alguém dentre vós se tem por sábio neste mundo, faça-se louco para ser sábio. Porque a sabedoria deste mundo é loucura diante de Deus; pois está escrito: Ele apanha os sábios na sua própria astúcia. E outra vez: O Senhor conhece os pensamentos dos sábios, que são vãos.” 1 Coríntios 3:16-20

PUPIO, P.T.L.R.S. **Análise da Substituição de Politereftalato de Etileno (PET) por Polifuranodicarboxilato de Etileno (PEF) da produção de garrafas de refrigerante.** 2016. Xxp. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Bioquímica) – Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2016.

Resumo

Existe uma forte tendência atual de mercado relacionada à sustentabilidade, e nesta estratégia está inserida a incorporação de polímeros derivados de recursos renováveis em substituição àqueles oriundos de fontes fósseis. O presente trabalho está relacionado a este contexto, e se baseia na comparação entre polifuranodicarboxilato de etileno (PEF), majoritariamente produzido a partir da biomassa, e politereftalato de etileno (PET), um dos principais materiais poliméricos produzidos atualmente, obtido a partir de derivados do petróleo. Para tanto, algumas características intrínsecas destes polímeros foram analisadas, tais como propriedades térmicas, mecânicas, de cadeia, de barreira, os meios produtivos, e os aspectos econômicos, para a implantação do PEF como matéria-prima para a confecção de garrafas de refrigerante. Observou-se assim que ambos os polímeros possuem propriedades térmicas e mecânicas bastante semelhantes, mas o PEF mostrou-se superior por sua reduzida permeabilidade. Por fim, uma comparação econômica detalhada entre ambos os polímeros ainda não é possível, mas inferências, feitas da cultura de mercado voltada para a sustentabilidade e de prospecções futuras de diminuição do custo de produção, levam a crer que o PEF será um substituto em potencial, e que incentivará a abertura de portas para a pesquisa e produção de outros polímeros provenientes de recursos renováveis.

Palavras chave:

Politereftalato de etileno (PET)

Polifuranodicarboxilato de etileno (PEF)

Polímeros Renováveis

Sustentabilidade

PUPIO, P.T.L.R.S. Replacement Analysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) to poly(ethylene furandicarboxilate) (PEF) on the production of soft drink bottles. 2016. Xxp. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Bioquímica) – Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2016.

Abstract

There is a strong actual trend on the economy related to sustainability, and in this strategy is inserted the annexation of polymers derived from renewable resources, in replacement of those coming from fossil sources. This work is related with this context, and is based on the comparison between poly(ethylene furandicarboxilate) (PEF), mainly produced from biomass, and poly(ethylene terephthalate) (PET), one of the main polymeric materials produced currently, obtained from oil derivatives. Therefore, some intrinsic characteristics of these polymers were analyzed, such as thermal, mechanical, barrier and chain properties, likewise as the process means, and the economic aspects, for the implantation of PEF as a raw material for confection of soft drink bottles. It was noted that both the both polymers have similar thermal and mechanical properties, but PEF showed superior trends because of its reduced permeability. Finally, an economic comparison between the polymers is not possible yet, but inferences, based on market economy and sustainability, and on future prospections of reduction of production costs, lead to believe that PEF will be a potential replacement, and will motivate the growing of research and production of other polymers derived from renewable resources.

Key words:

Poly(ethylene terephthalate) (PET)

Poly(ethylene furandicarboxilate) (PEF)

Renewable Polymers

Sustainability

Lista de Figuras

Figura 2.1 Mecanismo radicalar de ramificação do PE	15
Figura 2.2 Taticidade do PP.....	17
Figura 2.3 Conversão de etanol a etileno	18
Figura 2.4 Produção de glicerol por via sintética.....	22
Figura 2.5 Polímero linear de glicerol.....	22
Figura 2.6 Polímero ramificado de glicerol	23
Figura 2.7 Moléculas provenientes de Glicerol.....	23
Figura 3.1 Conversão do <i>p</i> -xileno a ácido tereftálico.....	27
Figura 3.2 Conversão do Etileno a Etileno Glicol	28
Figura 3.3 <i>p</i> -xileno produzido por etileno.....	29
Figura 3.4 Conversão de isopreno e ácido acrílico a ácido tereftálico.....	30
Figura 4.1 Curvas de Módulo E' Para PEF e PET	35
Figura 4.2 Curvas de Módulo E" (perda) para PEF e PET	36
Figura 5.1 Fluxograma das etapas da Inovação, desde a pesquisa até o desenvolvimento de produtos	41

LISTA DE SIGLAS

PEF	Polifuranodicarboxilato de Etileno
PET	Politereftalato de Etileno
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PELBD	Polietileno Linear de Baixa Densidade
PEUAPM	Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular
PEUBD	Polietileno de Ultra Baixa Peso Molecular
PP	Polipropileno
FCA	Ácido Furanodicarboxílico
DMF	2,5-Dimetilfurano-Dicarboxilato
DMT	Dimetiltereftalato
EG	Etileno Glicol
TA	Ácido Tereftálico
DA	Mecanismo do tipo “Diels-Alder”
T _g	Temperatura de Transição Vítreia
T _m	Temperatura de Fusão
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DMTA	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica
E'	Módulo de Armazenamento
SSPC	Policondensação em Estado Sólido
TGA	Análise Termogravimétrica
FFV	Volume Livre Fracionado
P	Permeabilidade
S	Solubilidade
D	Difusividade
(T _{CH})	Acúmulo de Magnetização
(T _{1ρ} (¹ H))	Decaimento Subsequente ao Módulo Magnético

Sumário

1	Introdução	13
1.1	OBJETIVOS.....	13
1.1.1	OBJETIVOS GERAIS	13
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
2	Revisão Bibliográfica.....	15
2.1	POLÍMEROS DERIVADOS DE PETRÓLEO	15
2.1.1	POLIETILENO (PE)	15
2.1.2	POLIPROPILENO (PP).....	16
2.2	POLÍMEROS SINTÉTICOS QUE PODEM SER PRODUZIDOS A PARTIR DE RECURSOS RENOVÁVEIS.....	17
2.2.1	POLIETILENO (PE) VERDE	18
2.2.2	POLIPROPILENO (PP) VERDE	19
2.3	POLÍMEROS PROVENIENTES DE RECURSOS RENOVÁVEIS	20
2.3.1	GLICEROL.....	21
2.4	SITUAÇÃO DE MERCADO E PRINCIPAIS DESAFIOS.....	24
3	Polifuranodicarboxilato de Etileno (PEF) como Substituto ao Politereftalato de Etileno (PET).....	27
3.1	POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET).....	27
3.2	POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET) VERDE	29
3.3	POLIFURANODICARBOXILATO DE ETILENO (PEF)	31
4	Comparação entre as Propriedades do PEF e do PET.....	33
4.1	PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	33
4.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS	34
4.3	PROPRIEDADES DE CADEIA	36
4.4	PROPRIEDADES DE BARREIRA	37
4.5	METODOLOGIA DE SÍNTESE E PRODUÇÃO	38
5	Comparação em Termos de Viabilidade Econômica Entre o PEF e o PET 41	
6	Conclusão	45
	Referências	47

1 Introdução

A “Ciência dos Polímeros” compreende a grande classe dos materiais macromoleculares, cujo desenvolvimento revolucionou a humanidade. Os materiais poliméricos possuem origem natural ou sintética, e as características inerentes a cada um deles são vastas e variam em função da composição e das aplicações a que serão destinados.

São chamados “polímeros naturais” aqueles que estão presentes na natureza, como carboidratos, proteínas e cadeias gênicas. Dentre estes, amido e celulose podem ser destacados por serem altamente difundidos dentro da indústria, sendo precursores para outros polímeros amplamente usados (GANDINI et al., 2015). A borracha natural (ou látex) também corresponde a um polímero de origem natural amplamente usado industrialmente.

Paralelamente, existem os polímeros sintéticos que podem ser provenientes de fontes não-renováveis, como do petróleo, de fontes renováveis, como de materiais lignocelulósicos, ou até mesmo provenientes de ambas as vias. Nesse aspecto, o contexto global, voltado para a economia e para a sustentabilidade, vem valorizando aqueles cuja origem possa ser considerada “limpa”, não apenas como uma forma de conservar o planeta, mas também pela possibilidade do desenvolvimento de novos produtos que se mostrem superiores aos já existentes de origem fóssil.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho tem por linhas gerais a comparação entre polifuranodicarboxilato de etileno (PEF) e o politereftalato de etileno (PET) na produção de garrafas plásticas para a indústria de bebidas e refrigerantes. A princípio, são polímeros muito semelhantes, com origens primordiais diferentes, e, por conta disso, a causa do estudo tem por premissas aspectos sustentáveis a serem priorizados. Testes já têm sido feitos por parte da Coca-Cola, junto a diversos especialistas do mundo inteiro, como o professor Alessandro Gandini, responsável pelos primeiros estudos acerca do PEF (GANDINI et al., 2009). Serão analisados nesse contexto aspectos concernentes aos dois polímeros, observando os monômeros utilizados, a produção, as propriedades clássicas, e

as propriedades de barreira, com o objetivo de constatar se há uma semelhança de desempenho, ou uma superioridade absoluta por parte de um deles.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A questão econômica envolvida no lançamento de um novo produto (ou substituição de um já existente) incorporado à produção é de extrema importância para qualquer empresa, de modo que não haja desequilíbrio financeiro. Além disso, em um mundo em que o consumidor é a finalidade (em oposição ao início do século passado, quando era o funcionário), o produto deve satisfazê-lo em seus diversos atributos. Dessa forma, um novo produto deve ser economicamente viável, e satisfazer as necessidades do cliente, de maneira que o valor final do produto não seja o delimitador definitivo de sua aquisição, mas sim, tantas outras características que possa fornecer ao consumidor.

Um exemplo desta situação pode ser representado pelas as garrafas plásticas para a indústria de refrigerantes, muito relevantes para o cálculo do custo final das bebidas. No caso das garrafas de 2 litros, o preço da embalagem é próximo de R\$ 0,63, para um produto que ao consumidor apresenta-se entre R\$ 4,50 a R\$ 6,00. Com uma variação de preços tão alta, a aceitabilidade do valor de uma garrafa produzida a partir de um material mais caro tem seus limites para a indústria e para o consumidor, em detrimento da atual que corresponde 10-15% do valor do produto final. Contudo, é importante observar os benefícios que a indústria (e talvez não apenas esta, mas toda a sociedade) tem a receber, além dos econômicos, com tal implantação dentro da cadeia de produção.

Será feita uma análise econômica para comparação entre o PEF e o PET, focando-se em alguns aspectos: o custo por parte das matérias-primas do PET, que são o ácido tereftálico (TA) e o etileno glicol (EG), dentro do preço das garrafas; o custo das versões “verdes” dessas substâncias, verificando se há uma diferença substancial das duas vias de obtenção; o custo do ácido furanodicarboxílico; a análise na produção do PEF, utilizando-se EG petroquímico ou “verde”; possibilidade da comparação entre os preços finais das garrafas feitas de PEF com as feitas de PET; e a análise das necessidades mercadológicas dentro do ponto de vista sustentável.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 POLÍMEROS DERIVADOS DE PETRÓLEO

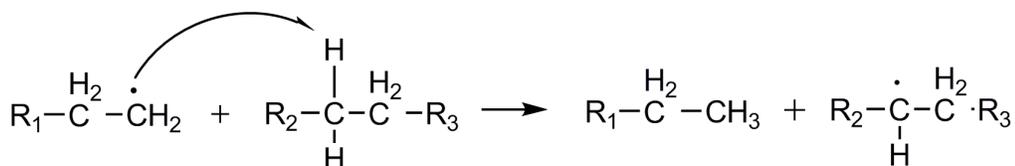
O petróleo é fonte de uma série de substâncias que podem ser usadas em diferentes áreas, sendo que muitas delas são, inclusive, aplicadas em mais de um ramo de interesse. A se exemplificar, tem-se combustíveis fósseis, surfactantes, aerossóis, solventes, lubrificantes, vitaminas, fertilizantes, entre outros. O petróleo foi, por muitos anos, a matéria-prima principal de monômeros para síntese de polímeros com as mais diversas composições, e dentre eles, pode-se citar o polietileno (PE) e o polipropileno (PP), mencionados na sequência. Em 2012, a demanda mundial de polímeros foi de 211 milhões de toneladas, sendo que o PE esteve associado a 37 % dessa demanda, e o PP a 25 % (SAGEL, 2012).

2.1.1 POLIETILENO (PE)

O polietileno é, quimicamente, o polímero mais simples. É parcialmente cristalino, flexível, pode se apresentar de forma linear ou ramificada, e suas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

Os tipos de polietileno disponíveis – relacionados ao sistema catalítico e às condições reacionais empregadas – são os seguintes: polietileno de baixa densidade (PEBD); polietileno de alta densidade (PEAD); polietileno linear de baixa densidade (PELBD); polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM); e polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD). Entre estes, PEBD e PEAD, são os mais usuais. A Figura 2.1 ilustra um mecanismo radicalar que leva às formas ramificadas do PE.

Figura 2.1 Mecanismo radicalar de ramificação do PE



Fonte: (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003)

O PEBD é sintetizado com oxigênio como principal catalisador em processo exotérmico que envolve altas temperatura e pressão, resultando em polímeros altamente ramificados. Possui boas propriedades de tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. Suas aplicações são diversas, podendo ser facilmente moldado via sopro ou injeção para a produção de embalagens agrícolas, alimentícias e hospitalares, filmes laminados e plastificados, tubos e mangueiras e como revestimento de fios e cabos (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

O PEAD, em contrapartida, é sintetizado por um processo mais ameno, com o uso de catalisadores de Ziegler-Natta, resultando em cadeias lineares longas, de alta cristalinidade. Entre suas propriedades, destacam-se alta densidade, maior temperatura de fusão e menor transparência que o PEBD. Seus produtos também são obtidos por moldagem a sopro com a possibilidade de fabricação de recipientes grandes e resistentes, como bombonas entre 60 e 250 litros, e por injeção, para a fabricação de baldes, bacias e engradados, por exemplo (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

As outras formas do PE foram obtidas com o aperfeiçoamento dos processos, com o uso de novos tipos de catalisadores, tais como os metalocenos. Esses novos polímeros, seja de alta ou baixa densidade, são ainda mais específicos no que diz respeito ao grau de ramificação (ou de linearidade) e ao peso molecular.

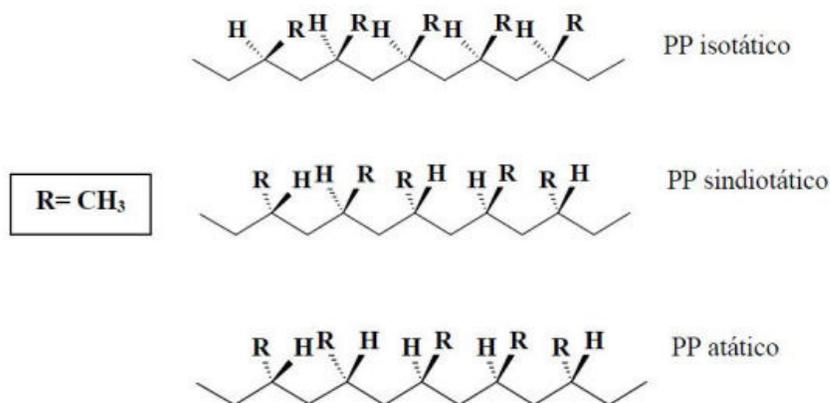
2.1.2 POLIPROPILENO (PP)

O polipropileno é um polímero similar ao PE, sendo que ambos possuem propriedades elétricas e solubilidades muito próximas. A síntese do PP ocorre via mecanismos de poliadição, também envolvendo o uso de catalisadores de Ziegler-Natta.

O PP possui taticidade, que é uma propriedade relacionada à posição tridimensional dos grupos ligados ao carbono assimétrico da cadeia polimérica principal (Figura 2.2). Assim, são possíveis três configurações para o PP, em função da posição do grupo metil e do átomo de hidrogênio diretamente ligados ao carbono assimétrico, sendo (i) PP isotático, com todos os carbonos assimétricos iguais, em que os átomos de hidrogênio estão posicionados para dentro do plano e os grupos metil para fora do plano (ou vice-versa), (ii) PP

sindiotático, em que os átomos de hidrogênio e os grupos metil estão posicionados de maneira alternada, para dentro e para fora do plano e (iii) PP atático, com os átomos de hidrogênio e grupos metil posicionados de forma tridimensionalmente aleatória com relação aos carbonos assimétricos vicinais. A taticidade é determinante para o grau de cristalinidade (e, conseqüentemente, para a temperatura de fusão, T_m) do polímero. PP isotático chega a possuir uma T_m de 171 °C, até 36 °C maior que a do PE, enquanto que o PP sindiotático, com cristalinidade de 30 %, apresenta T_m de 130 °C.

Figura 2.2 Taticidade do PP



Fonte: (SILVANO, 2012)

As aplicações do PP são diversas, variando desde microfilmes com propriedades dielétricas, até encanamentos rígidos para aquecimento e esfriamento (ASTM INTERNATIONAL, 2007). O PP também é usado na indústria automobilística, médica, para a produção de containers, bancos e cadeiras, e até mesmo para a indústria de semicondutores (LENNTECH, 2016). Além de suas inúmeras aplicações, o PP possui a vantagem adicional de ser reciclável e facilmente reparável com colas específicas, como as do tipo epóxi.

2.2 POLÍMEROS SINTÉTICOS QUE PODEM SER PRODUZIDOS A PARTIR DE RECURSOS RENOVÁVEIS

Apesar de as matérias-primas de fontes fósseis corresponderem a grande parte da base de produção de polímeros em geral, há uma necessidade latente e crescente na produção de polímeros advindos de fontes renováveis, que são referidos por alguns autores como “polímeros verdes” uma vez que os processos tem a biomassa como principal substituinte dos recursos fósseis. Há indícios de

que o petróleo não seja um recurso inesgotável em um futuro próximo, tornando os produtos de origem renovável altamente apreciáveis. Além disso, muitos polímeros não são termoplásticos e, portanto, não são passíveis de processamento e reciclagem, o que dificulta o descarte após o término de seus ciclos de vida.

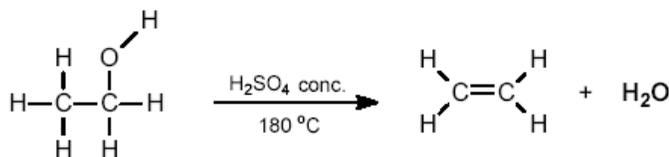
O desenvolvimento de materiais poliméricos com alto caráter verde visa também a diminuição do chamado “carbon footprint” (ou “pegada de carbono”, referente à quantidade de gases estufa liberada nas várias etapas de processos industriais em geral) pelo fato de que o carbono produzido será absorvido pela biomassa utilizada como matéria-prima, tornando esses produtos mais sustentáveis. Contudo, essas novas alternativas para produtos já existentes ainda não estão bem estabelecidas no mercado, de maneira que os processos e os custos ainda necessitam de otimização. As formas de obtenção dos monômeros em questão têm vias facilitadas para alguns casos, mas, para outros, há uma série de rearranjos virtualmente inviáveis, dificultando, à primeira instância, a substituição dos recursos não-renováveis.

Os próximos parágrafos têm como objetivo principal ilustrar o estado da arte referente aos polímeros classicamente obtidos do petróleo, mas que, alternativamente, também poder ser produzidos a partir da biomassa.

2.2.1 POLIETILENO (PE) VERDE

A grande produção de etanol no Brasil motivou a empresa Braskem a desenvolver um processo industrial para a preparação do chamado polietileno “verde”, obtido pela desidratação do etanol.

Figura 2.3 Conversão de etanol a etileno



Fonte: (BARROS, 2016)

É importante destacar que a conotação “verde” concedida a este polietileno não diz respeito à sua etapa final de obtenção, tendo em vista que o etanol é o mesmo obtido por via petroquímica e, conseqüentemente, todas as etapas

procedentes para a preparação do polímero final são idênticas. A grande diferença se baseia na *origem* alternativa renovável do etanol, em detrimento da origem fóssil classicamente adotada para o mesmo fim. Adicionalmente, o PE “verde” não é biodegradável, assim como seu análogo de fonte fóssil. Assim, é importante ter em mente que, apesar deste PE ser obtido a partir de matéria-prima alternativa, não há mudanças significativas em suas características intrínsecas (GANDINI; LACERDA, 2015).

Utilizado pela Braskem, o processo de produção de etileno usando etanol, sendo endotérmico, é altamente favorecido em altas temperaturas, uma vez que quando temperaturas menores que 350 °C são utilizadas, há a produção de éter dietílico como subproduto. Entre 450 a 500 °C, a conversão do etanol a etileno pode superar os 99%, e a seletividade molar para o etileno, em detrimento do éter dietílico, é entre 97 a 99 %. Em uma etapa posterior, o etileno é purificado em uma série de etapas, com um rendimento de purificação de 99 %. Mesmo que, aparentemente, seja um processo dispendioso, a fabricação de eteno pela desidratação do etanol necessita de um investimento baixo por tonelada de produto. O núcleo central desta tecnologia é a reação de conversão, pois, uma vez que o rendimento seja alto, o investimento aplicado na produção da matéria-prima irá gerar retorno no final do processo (BRASKEM, 2012). Sendo assim, é correto afirmar que a inferência de um processo – onde a tecnologia está bem definida, e o gasto não é elevado – é de que a tecnologia já está consolidada no mercado. A implementação industrial do etanol de segunda geração, ou seja, aquele proveniente da fermentação dos açúcares obtidos pela hidrólise da celulose e da hemicelulose, principais constituintes da biomassa lignocelulósica, possivelmente irá complementar a motivação já existente para a produção do PE “verde”.

2.2.2 POLIPROPILENO (PP) VERDE

Ambos PP e PE, mesmo possuindo conotação “verde”, não são polímeros biodegradáveis, mas amplamente recicláveis, e as aplicações deles estão justamente em torno dessas características. Sendo o PE praticamente o primeiro polímero “verde” em vários sentidos (como produção em larga escala e ampla utilização), um passo lógico seria estender esse mecanismo para o PP. Dessa

forma a Braskem busca desenvolver a tecnologia de maneira análoga à aplicada para o PE “verde” (GANDINI; LACERDA, 2015).

As condições para que isso aconteça são muito favoráveis, tendo em vista a importância deste material no mercado. Um facilitador inicial se sustenta no fato do PP possuir reação de polimerização muito semelhante à do PE. Outra questão similar é a sua possível obtenção a partir do etanol, o que coloca o PP nas mesmas condições mercadológicas do PE, em relação a esta matéria-prima. No entanto, há outras vias de obtenção do propileno, como pela conversão catalítica do glicerol.

O glicerol é um subproduto da produção de biodiesel, e vem apresentando preços cada vez mais reduzidos, o que resulta em um maior potencial para aplicação na síntese de outros compostos, como o próprio PP, em rota que envolve sua conversão catalítica a propanol como intermediário sequencialmente convertido ao monômero desejado. Contudo, mesmo que o glicerol apresente-se como uma alternativa à via petroquímica, a determinação de um mecanismo catalítico adequado altamente seletivo e vantajoso, e que leve a um processo menos custoso e economicamente viável, ainda é um desafio (YU et al., 2014).

A vantagem do glicerol será adicional se seu preço diminuir abaixo do etanol, em consequência da baixa demanda atrelada à alta produção dos próximos anos. Se o processo atingir boa conversão, com um custo aceitável (incluindo etapa de purificação), com uma constante acessibilidade à matéria-prima, e com subprodutos economicamente satisfatórios (de maneira que todos eles possam ser separados corretamente), o resultado será a viabilidade do processo industrial, como no caso do PE verde. E isso se embasa no fato de que o glicerol tem sido explorado em um contexto polivalente.

2.3 POLÍMEROS PROVENIENTES DE RECURSOS RENOVÁVEIS

Paralelamente aos polímeros que são classicamente, provenientes de fontes fósseis e seus análogos, há também monômeros e polímeros que são unicamente obtidos de fontes renováveis. Os próximos parágrafos irão descrever alguns destes produtos.

Como mencionado anteriormente, é possível converter, via modificações químicas, as cadeias de amido, celulose e lignina, por exemplo, a outros polímeros deles derivados. Adicionalmente, estes polímeros podem ser fragmentados em seus monômeros de origem, que podem ser também modificados levando a novos materiais. Neste contexto também são inseridos os óleos vegetais, que podem dar origem a uma série de novos monômeros: os triglicerídeos são separados em glicerol e ácidos graxos correspondentes, e cada um desses são também precursores de diversas substâncias.

A utilização da biomassa para aplicações em ciência dos materiais ainda é relativamente recente, assim como o seu próprio nicho de mercado. Assim, ainda são poucos os exemplos já presentes no mercado de plásticos “verdes” e/ou biodegradáveis. Toda essa contextualização está inserida no conceito de biorrefinaria, que consiste em instalações que integram processos de conversão de biomassa em biocombustíveis, insumos químicos, materiais, alimentos, e energia (EMBRAPA, 2016). Entre os insumos químicos há uma grande quantidade de potenciais monômeros, que podem ser convertidos a polímeros por processos clássicos, utilizando diversificados mecanismos catalíticos. Contudo, nas atuais circunstâncias, esses materiais ainda têm suas finalidades a serem descobertas. Muitos serão utilizados para fins já usuais, com uma similaridade de desempenho igual ou superior aos materiais já existentes, originários de petróleo. Concomitantemente, outros monômeros poderão resultar em novos produtos. Portanto, observa-se o imenso potencial dos produtos advindos de biomassa, para diversos usos na indústria. Para ilustrar tal cenário, o próximo tópico descreverá o caso específico do glicerol.

2.3.1 GLICEROL

O glicerol é uma molécula que pode ser produzida por via sintética a partir do, propileno, e da epiclorigrina (Figura 2.4) (CHRISTOPH et al., 2006). Entre suas aplicações mais comuns destacam-se a indústria de alimentos, como umectante, solvente e adoçante, além de ser classificado como carboidrato; a indústria farmacêutica e de higiene pessoal, por suas propriedades lubrificantes, podendo ser também empregado como umectante; e também é usado, desde o início do século passado, como meio para extratos botânicos, sendo um substituto do etanol (LONG, 1917).

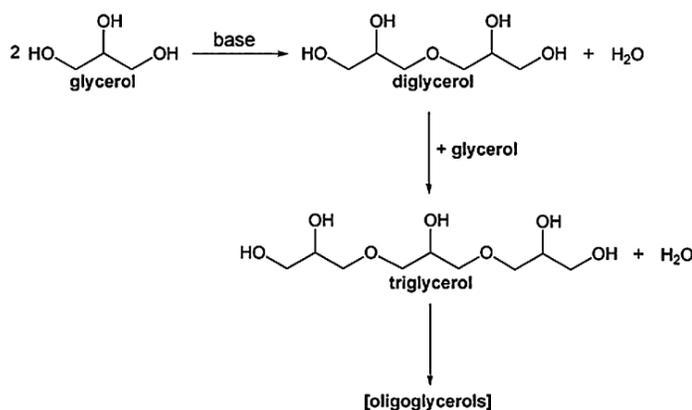
Figura 2.4 Produção de glicerol por via sintética

Fonte: (CHRISTOPH et al., 2006)

Paralelamente, o glicerol é uma das moléculas formadoras dos triglicerídeos, sendo o principal subproduto da produção do biodiesel, pelo rompimento das ligações éster com os ácidos graxos via reação de transesterificação. A consequência disso é que, devido ao aumento da produção do biodiesel, a produção do glicerol tem aumentando drasticamente, o seu preço tem caído na mesma proporção (GANDINI; LACERDA, 2015) e espera-se que em 2020 a quantidade produzida seja seis vezes maior que a demanda mundial (CHRISTOPH et al., 2006). Por esse motivo, há uma necessidade, e uma oportunidade, de se descobrir novos usos para essa molécula.

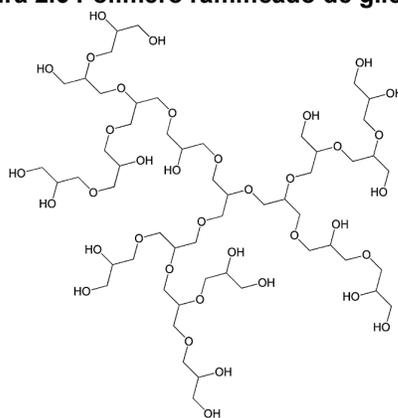
O glicerol pode ser oligomerizado por dois mecanismos básicos resultando em produtos com grau de polimerização (DP) entre 2 a 6, dependendo da natureza do catalisador. Se o processo ocorrer apenas nas hidroxilas de carbono primário, formam-se oligômeros lineares (Figura 2.5). Se também houver reação no carbono secundário, serão obtidos polímeros altamente ramificados (Figura 2.6). Ambos podem ser utilizados em cosméticos, aditivos alimentícios e lubrificantes.

Figura 2.5 Polímero linear de glicerol



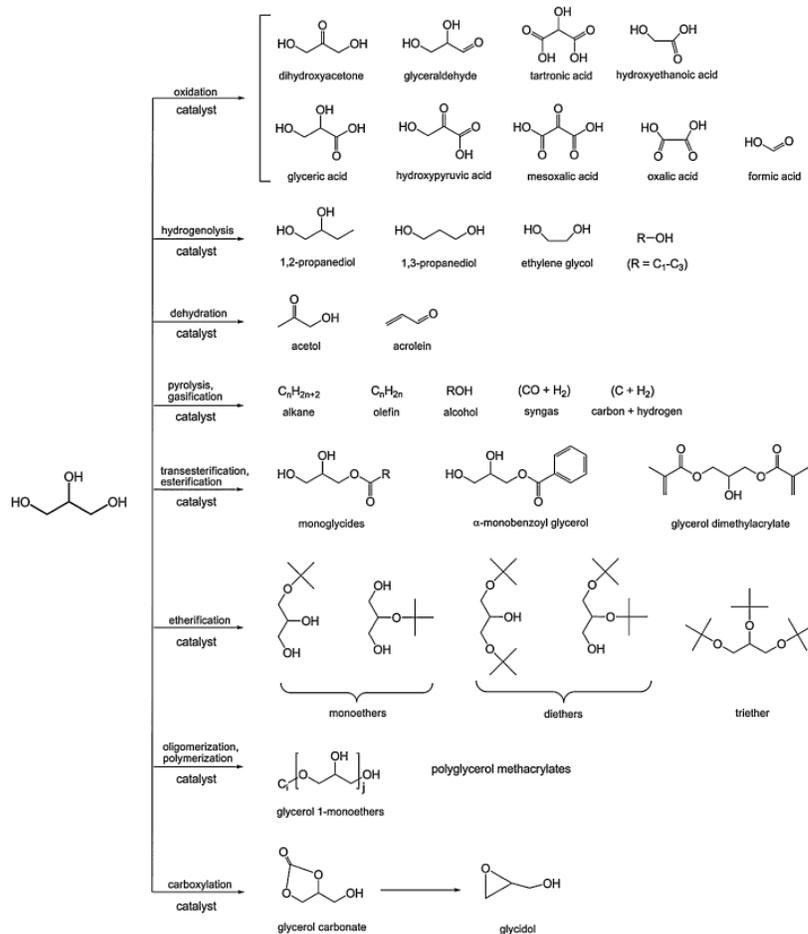
Fonte: (GANDINI; LACERDA, 2015)

Figura 2.6 Polímero ramificado de glicerol



Fonte: (GANDINI; LACERDA, 2015)

Figura 2.7 Moléculas provenientes de Glicerol



Fonte: (GANDINI; LACERDA, 2015)

Além destas aplicações, a química envolvendo o glicerol tem passado por um aprimoramento crescente, corroborando com a necessidade de se encontrar novas funcionalidades para a molécula. É possível produzir outros tipos de

monômeros a partir do glicerol, alguns dos quais correspondem a precursores já conhecidos para produção de diferentes polímeros.

2.4 SITUAÇÃO DE MERCADO E PRINCIPAIS DESAFIOS.

Pelos tópicos apresentados anteriormente, é possível notar que vivemos uma importante fase de transição na indústria química e, principalmente, de polímeros. Por um lado, há a ciência de polímeros clássica, que faz uso de monômeros advindos do petróleo para produção de diversos materiais macromoleculares do cotidiano. Por outro lado, há a necessidade de se desenvolver esses mesmos polímeros por meio de fontes renováveis, muitas vezes denominados “verdes”, além de outros também de origem renovável que não são obtidos por via petroquímica. A maior inferência dessa transição é a necessidade da economia global de substituir materiais de origem fóssil por derivados da biomassa.

Essa substituição corrobora com a forte tendência atual de sustentabilidade, cada vez mais presente no meio industrial. Em muitos casos seria possível o uso da reciclagem, mas nem todos os polímeros produzidos são termoplásticos, além da baixa proporção de reciclagem na indústria em geral. Essa substituição leva em consideração, principalmente, o futuro esgotamento dos recursos fósseis e a diminuição da “pegada de carbono” nos vários setores da produção industrial, sendo a origem renovável dos produtos um importante atributo positivo, e a possibilidade não apenas de haver polímeros “verdes”, mas também polímeros biodegradáveis, muito desejados em alguns casos.

O sucesso desta estratégia está intimamente relacionado ao conceito de biorrefinaria, principalmente pela possibilidade de obtenção de inúmeros insumos químicos, com ou sem precedentes no segmento petroquímico. Como já descrito, os materiais finais obtidos a partir deste novos monômeros podem corresponder a novos produtos, ou podem substituir produtos já existentes. Mas dentro dessa área, todos os polímeros “verdes”, tanto os originais de fonte fóssil, quanto os originais de fonte renovável, seriam produzidos pelas biorrefinarias, e atenderiam basicamente os mesmos quesitos mercadológicos – que são a biodegradabilidade ou a reutilização do produto, seja por reciclagem ou por reintegração do produto usado ao mercado (dependendo da aplicação do produto ser cabível ou não a degradação ou a alguma das formas de reuso).

Em um contexto de sustentabilidade, há de surgir produtos que levem em conta a conservação do meio ambiente, que sejam duráveis, e reutilizáveis. É altamente apreciável que o mercado se torne majoritariamente embasado em produção advinda de recursos renováveis. Contudo, atualmente há entraves para esses quesitos. A princípio, podemos observar barreiras mercadológicas, pelo fato de os produtos clássicos possuírem sua produção bem estabelecida dentro do cotidiano industrial, seja por conta da falta de adaptação das indústrias, seja por conta dos fornecedores de matéria-prima (muitos deles, grandes produtores de petróleo). Ademais, os custos de produção dos polímeros “verdes” ainda não são um atrativo para a plena substituição dos polímeros derivados de fontes fósseis, sendo necessários incentivos ou a descoberta de novas rotas de maior viabilidade.

3 Polifuranodicarboxilato de Etileno (PEF) como Substituinte ao Politereftalato de Etileno (PET)

Um importante exemplo que ilustra esta questão da transição entre polímeros derivados de fontes fósseis e polímeros derivados de fontes renováveis é o caso do desenvolvimento do polifuranodicarboxilato de etileno (ou polietileno furoato, PEF), polímero análogo ao polietileno tereftalato (PET), largamente utilizado em aplicações diversas e preparado por via fóssil. Os próximos parágrafos irão descrever as características intrínsecas do PET e do PEF, e algumas considerações pertinentes a respeito de cada um deles.

3.1 POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET)

O politereftalato de etileno (PET) é um poliéster formado pelos monômeros ácido tereftálico e etilenoglicol (EG). O primeiro é um ácido dicarboxílico aromático, obtido a partir do *p*-xileno (Figura 3.1). Sua estrutura *p*-dirigente confere ao polímero final uma interação importante entre as cadeias levando a valores altos de cristalinidade. Para a produção do ácido tereftálico, o *p*-xileno passa por um processo de oxidação pelo oxigênio do ar, com ácido acético como solvente, cujo catalisador usual é formado por cobalto, manganês e bromo (ZUO et al., 2008).

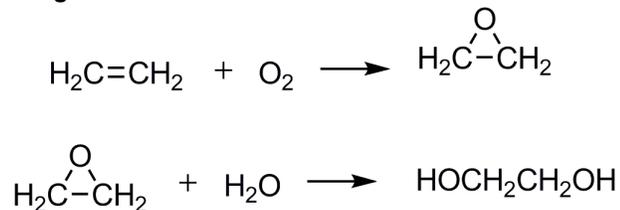
Figura 3.1 Conversão do *p*-xileno a ácido tereftálico

Fonte: (ZUO et al., 2008)

Já o EG é um diol linear de apenas dois carbonos. Isso confere a cadeia do PET uma maior quantidade de grupos funcionais (ésteres) proporcionando ao polímero maior interação entre cadeias. A obtenção desse diol se dá usualmente a partir do óxido de etileno (Figura 3.2). Este óxido, por sua vez, tem várias vias de obtenção, mas é produzido na indústria por meio da oxidação direta do etileno (gás proveniente de fontes fósseis, como uma fração da hulha, ou craqueamento de petróleo) em presença de oxigênio, a temperaturas entre 200 e 300 °C (Klaus; Hans-Jurgen, 2003). Em seguida, para a produção do EG, o óxido passa por uma

hidratação não-catalítica, numa temperatura de 200 °C, e de até 2 MPa de pressão (KNUNYANTS, 1988).

Figura 3.2 Conversão do Etileno a Etileno Glicol



Fonte: própria

Ácido tereftático (TA) e EG, formam juntos o poliéster PET. As garrafas plásticas para o envasamento de bebidas, principalmente refrigerantes, são majoritariamente feitas de PET. As aplicações para esse polímero no ramo da indústria de bebidas cobre praticamente todas as áreas desse nicho. Para tanto, além de refrigerantes, são usadas para armazenamento de água, óleos, sucos concentrados, entre outros produtos alimentícios. Fora isso, o PET também pode ser utilizado para chapas, telhas, cordões de varal, malas e tecidos (RODA, 2015). Com tantas aplicações comuns, sua produção em 2011 atingiu uma quantidade de 514 mil toneladas, majoritariamente destinadas à fabricação de embalagens, sendo que aproximadamente 59 % destas foram recicladas ao final de seus ciclos de vida, de forma que a porcentagem de reciclagem do plástico tem aumentado anualmente desde o início dessa prática (CEMPRE, 2012). Pela importância da vida de prateleira, a reciclagem, em detrimento da biodegradabilidade, é um fator determinante na reutilização e na conservação do meio ambiente.

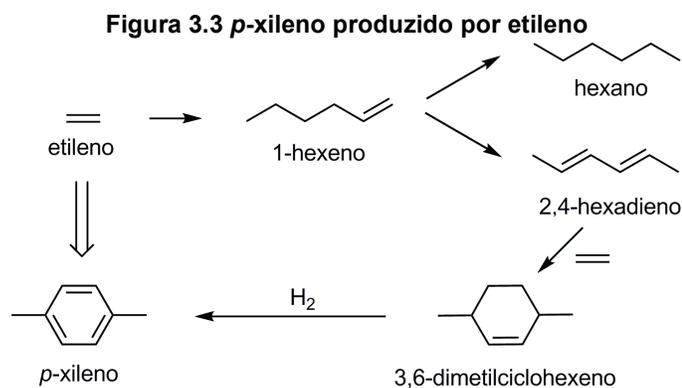
Sendo um polímero termoplástico, o PET pode ser reciclado levando em consideração os diferentes componentes plásticos que possam estar presentes na composição de maneira geral, após uma etapa inicial de moagem, o polímero é fundido e extrudado para ser moldado conforme a finalidade desejada. Haja vista, o PET reciclado mantém suas características, sem piora de performance, o que indica que a reciclagem corresponde a uma prática muito importante também do ponto de vista econômico (SILVA; MIRANDA, 2003).

3.2 POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET) VERDE

Erroneamente, há casos que apenas a prática de reciclagem do PET faça com que a garrafa seja chamada de “verde”. Contudo, como bem se sabe, a caracterização de verde, na área de polímeros, se dá pela origem renovável dos monômeros ou polímeros. Para tanto, o PET, dentro desse quesito, precisa apenas que seus monômeros sejam advindos de fontes renováveis ao invés de fósseis e, para isso, os caminhos tomados para obtenção dessas substâncias são distintos dos originais.

Com isso em mente, começando-se pelo ácido tereftálico (TA), há a possibilidade de obtenção por meio do *p*-xileno, usando “bio-etileno” (proveniente do etanol), 5-hidroximetilfurfural (HMF), isobutanol e pirólise de biomassa (PANG, ZHENG, *et al.*, 2015).

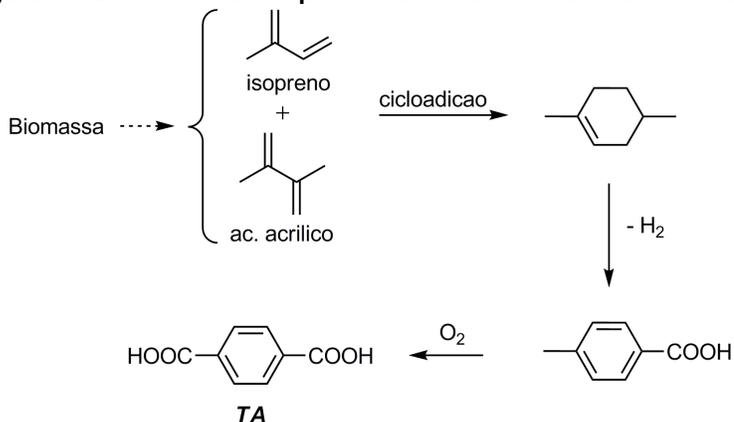
A rota de síntese a partir do etileno, ilustrada na Figura 3.3, envolve uma sequência de reações bastante complicada: em uma primeira etapa, o etileno é trimerizado à 1-hexeno; em seguida duas moléculas de 1-hexeno reagem formando hexano e 2,4-hexadieno; o 2,4-hexadieno reage por meio do mecanismo do tipo “Diels-Alder” (DA) com mais um etileno a 3,6-dimetilciclohexeno; por fim, este sofre desidrogenação a *p*-xileno (PANG, ZHENG, *et al.*, 2015).



Alternativamente, é possível a produção do TA sem passar pelo *p*-xileno, pelo uso de isopreno e ácido acrílico, limoneno, e furfural. A rota que envolve a síntese do TA a partir de isopreno e ácido acrílico está ilustrada na Figura 3.4. Por este mecanismo, isopreno e ácido acrílico sofrem reação de DA,

desidrogenação aromatizante e oxidação, e o diácido é obtido ao final do processo com rendimento bastante alto.

Figura 3.4 Conversão de isopreno e ácido acrílico a ácido tereftálico



Fonte: (PANG et al., 2015)

Com todo esse campo de opções, para que a produção de TA verde tenha uma boa viabilidade, seria necessário (i) um baixo custo de matéria-prima, (ii) com uma alta seletividade (a TA) e eficiência, (iii) e boas condições de processo. Contudo, essas condições não são alcançadas facilmente pelos processos já descritos. Ácido acrílico, isopreno, HMF e limoneno apresentam custo relativamente alto, mesmo que seus processos sejam eficientes. Já os processos envolvendo etileno e isobutanol, mesmo tendo bom preço ou matéria-prima altamente disponível, apresentam baixa efetividade (no caso do último, pela alta disponibilidade, há plantas piloto para aprimoramento da produção de TA). A obtenção do furfural envolve muitas etapas reacionais e muitas vezes está associada a más condições de processo. Por fim, a pirólise de biomassa é muito promissora, mas também é necessário melhorar a produtividade e seletividade do processo (PANG et al., 2015). Com base nesta situação previamente descrita, a inferência é que ainda há muito que se desenvolver para que seja atingida plena produção de TA “verde”, mas há indícios de que sua viabilidade econômica seja alcançada a médio e longo prazo.

Tabela 1 Tabela comparativa entre os métodos de obtenção do TA

Feedstock	Yield/%	Advantages	Disadvantages
Ethanol	49 ^b	High yield	Low efficiency, harsh conditions
HMF	85 ^b	High yield	High cost of feedstock
Isobutanol	18.7	Feedstock available	Economic evaluation
Biomass	11	Low selectivity	Easy operation
Isoprene and acrylic acid	78 ^b	High yield	Limited feedstock resource
Limonene	—	Short pathway	Limited feedstock resource
Furfural	19.5 ^b	Solo feedstock with certain market	Multi steps with harsh reaction conditions

^aThe product for routes from isoprene and acrylic acid, limonene and furfural is PTA. ^bThe yield was carbon yield, which was calculated based on the maximized yield of each reaction step ever reported.

Fonte: (PANG, ZHENG, *et al.*, 2015)

Para o caso do EG, há menos formas de obtenção por mecanismos “verdes”, sendo etanol, glicerol, sorbitol, e açúcares em geral os principais precursores. É importante mencionar que, apesar de serem menores as possíveis vias de obtenção do EG a partir de fontes renováveis, algumas delas já são industrialmente bem estabelecidas. Destaca-se aqui a rota de obtenção do EG a partir do etanol, desidratado a etileno, que por sua vez é oxidado a óxido de etileno, e hidratado a EG. Como se pode observar, assim como na via petroquímica do EG, a obtenção do etileno é a etapa-chave do processo, e a partir dele as outras etapas são seguidas de maneira similar (PANG, ZHENG, *et al.*, 2015).

Além do etanol, EG pode ser comercialmente produzido a partir do sorbitol. Por esta via, e, principalmente, pela via a partir do etanol, fica claro que a origem “verde” do EG já é muito mais bem estabelecida industrialmente que a do TA.

Contudo, devido à dificuldade do processo em suas diferentes etapas, a produção do polímero 100 % originário de fonte renovável é algo a ser estudado e aprimorado. Para que o PET “verde” se torne uma realidade, algumas importantes considerações são relevantes: a necessidade de um catalisador heterogêneo tolerante a meio aquoso para condução das reações; o uso de biomassa que não compita com fins alimentícios; a integração de processos biológicos e químicos para conversão da biomassa. Mesmo com a existência de diferentes rotas para a síntese do EG e do TA, ainda há problemas desafiadores a serem superados (PANG, ZHENG, *et al.*, 2015).

3.3 POLIFURANODICARBOXILATO DE ETILENO (PEF)

O polifuranocarboxilato de etileno (PEF) é um poliéster, formado por EG e ácido 2,5-furanodicarboxílico (FCA). O EG é primordialmente proveniente de fonte

fóssil, mas também pode ser produzido a partir de recursos renováveis. Tendo em vista que esta segunda rota é ainda minoritária, é notável que a síntese do PEF seja baseada no uso do EG com origem fóssil, o que o torna apenas parcialmente oriundo de fonte renovável. Contudo, o FCA é substancialmente originário de fonte renovável, e sem uma via paralela fora da biomassa. Esse ácido, coincidentemente, advém de um mesmo possível precursor do TA (que tem uma certa prospecção futura quanto a sua produção por via verde), o hidroximetilfurfural.

Primeiramente, os maiores precursores para a produção de HMF são os açúcares de seis carbonos, tais como a glicose. A partir da cana-de-açúcar, a glicose pode estar disponível tanto por parte do “caldo”, como pelo bagaço. Em seguida, o HMF é convertido a 2,5-dimetilfurano-dicarboxilato (DMF), o qual é polimerizado com EG, sob efeito de temperatura e catalisador.

O PEF em si é um polímero totalmente novo, sem precursor a partir do petróleo, e sua maior particularidade é o fato de estar baseado em um diácido furânico (FCA) diretamente proveniente da biomassa. O EG é comumente usado para produção de uma série de poliésteres recorrentes via reações de policondensação, o que em geral confere aos materiais finais certos atributos como alto número de grupos funcionais e linearidade, mas que não atribui a eles características específicas. Independente da origem, renovável ou não, do EG, é o diácido furânico o responsável por agregar a origem renovável ao PEF. Paralelamente, o FCA confere à cadeia polimérica características que são análogas às do PET, mas com vantagens adicionais advindas da sustentabilidade.

4 Comparação entre as Propriedades do PEF e do PET

Os próximos parágrafos têm por objetivo uma análise comparativa entre o politereftalato de etileno (PET) e o polifuranodicarboxilato de etileno (PEF), de modo que serão avaliadas algumas características principais de cada material. Assim, pretende-se determinar aspectos em que o PET e o PEF se aproximam e se distanciam, averiguando, inclusive, em quais atributos cada um se destaca, ou, se possível, qual o melhor dentre os dois na produção de garrafas plásticas.

Por se tratar de dois polímeros estruturalmente muito semelhantes entre si, os aspectos a serem analisados avaliam com mais profundidade cada material, abordando parâmetros importantes em um contexto geral de caracterização de polímeros. Para esse fim, destacam-se propriedades como transições térmicas (principalmente transição vítrea, T_g e ponto de fusão, T_m), rigidez das cadeias poliméricas, propriedades mecânicas, e permeabilidade a alguns gases, que fornecem uma identidade de cada material. Contudo, os polímeros também são qualificados quanto aos seus métodos de síntese e produção (de uma maneira já extrínseca em relação às suas propriedades). A importância disso se encontra na avaliação da viabilidade produtiva e averiguação das dificuldades que devem ser superadas, notadamente para o caso específico do PEF, cujo método de produção em larga escala ainda não foi totalmente estabelecido.

Na sequência serão analisados, portanto, os seguintes parâmetros: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), temperatura de decomposição; propriedades mecânicas (tensão e módulo de Young); volume livre e rigidez das cadeias poliméricas; permeabilidade, solubilidade, e difusividade de água, oxigênio, e gás carbônico; metodologia de síntese e produção.

4.1 PROPRIEADES TÉRMICAS

Temperatura de transição vítrea (T_g), e temperatura de fusão (T_m) são primordiais no estudo de caracterização de polímeros. Além de ditarem o processamento do material para sua aplicação, a maioria das outras propriedades tem uma grande correlação com estes valores. Pelo fato do PET e do PEF apresentarem estruturas de cadeia muito semelhantes, essas duas temperaturas para ambos são bem próximas entre si. Mas, além de T_g e T_m ,

outra propriedade relevante é a temperatura de decomposição dos polímeros, geralmente maiores do que as respectivas temperaturas de fusão, que estão associadas à degradação dos polímeros a estados irreversíveis.

As temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m) de ambos os polímeros são similares. Papageorgiou, Tsanaktis e Bikiaris (2014), usaram o método da calorimetria exploratória diferencial (DSC), com taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, partindo de $50\text{ }^\circ\text{C}$ para além da T_m . O valor de T_g obtido no caso do PEF foi de $87\text{ }^\circ\text{C}$, um pouco acima do valor de $80\text{ }^\circ\text{C}$ característico do PET. Já a T_m determinada para o PEF foi de $220,7\text{ }^\circ\text{C}$, inferior aos $253\text{ }^\circ\text{C}$ obtidos para o PET. Nesse mesmo estudo foram determinados também os valores de calor de fusão, sendo $137\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ para o PEF e $140\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ para o PET (PAPAGEORGIU, TSANAKTIS e BIKIARIS, 2014). Para Knoop, et al. (2013), usando também DSC (com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ entre $0\text{ }^\circ\text{C}$ até atingir a T_m), foram determinados os valores de temperatura de transição vítrea de 77 e $75\text{ }^\circ\text{C}$, e ponto de fusão de 214 e $250\text{ }^\circ\text{C}$ para o PEF e o PET, respectivamente.

Papageorgiou, Tsanaktis e Bikiaris (2014) também avaliaram as temperaturas de decomposição destes materiais via análise termogravimétrica (TGA), com as amostras sendo aquecidas entre a temperatura ambiente até $550\text{ }^\circ\text{C}$. Com isso, obtiveram temperaturas iniciais de degradação de $325\text{ }^\circ\text{C}$ e $340\text{ }^\circ\text{C}$, temperaturas de máxima degradação de $438\text{ }^\circ\text{C}$ e $456\text{ }^\circ\text{C}$, e resíduos a $550\text{ }^\circ\text{C}$ de $13,6\%$ e $20,3\%$ em massa, para PEF e PET respectivamente.

A partir dos resultados de T_g , T_m , calor de fusão e temperatura de degradação, observa-se valores muito próximos para todas essas propriedades, entre ambos os polímeros. Esta compatibilidade térmica agrega ao PEF um potencial adicional para aplicações em que se deseja substituir o PET, proveniente de fonte fóssil.

4.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

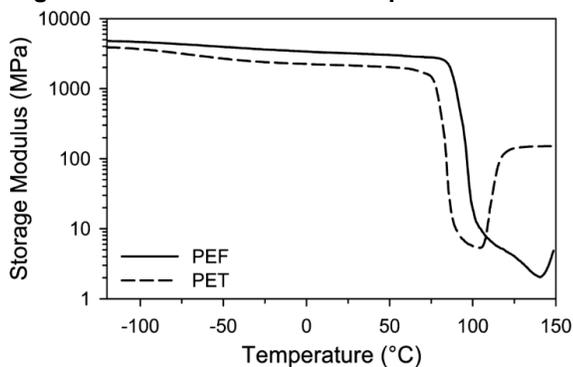
As propriedades mecânicas dos polímeros são muito importantes para a definição das aplicações industriais e condições de processamento. Para tanto, muitos tipos de ensaios são feitos, até mesmo com variação de temperatura, para mensurar o que se chama de *capabilidade* do processo, ou seja, a habilidade de desempenhar funções nas condições de trabalho, satisfazendo certas especificações e tolerâncias. Tensão mecânica (stress), módulo de Young

(módulo elástico), módulo de armazenamento (ou energia elástica armazenada) e módulo de perda (energia dissipada por calor) estão incluídas entre as propriedades mecânicas mais relevantes avaliadas para o PEF até o presente momento.

Knoop et al. (2013) realizaram testes de tensão com finas tiras de PEF de 0,2 mm de espessura e 13 mm de comprimento, obtendo valores de 2450 ± 220 MPa para módulo de Young e 35 ± 8 MPa para tensão mecânica. Jiang et al. (2012) reportaram resultados referentes aos mesmos testes para o PEF, com valores de 2070 MPa e 66 MPa, respectivamente. O desempenho do PET empregado industrialmente apresenta, em média, valores de módulo de Young e tensão mecânica de aproximadamente 2000 MPa e 45 MPa, respectivamente (KNOOP, VOGELZANG, *et al.*, 2013).

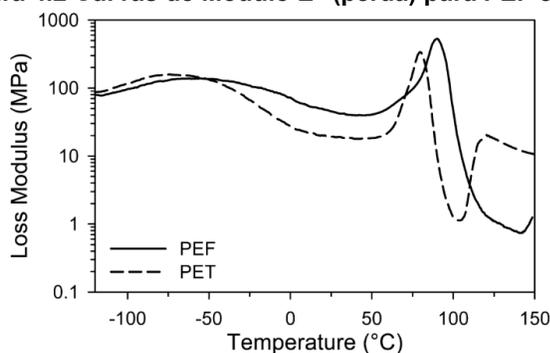
Burgess et al. (2014) realizaram ensaios de análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), dependente da frequência e com variação da temperatura para ambos os polímeros. Registraram uma energia elástica armazenada (módulo E') a 35 °C de 3285 ± 47 MPa e 2120 ± 38 MPa para PEF e PET, respectivamente. As Figuras 4.1 e 4.2 ilustram os testes realizados para módulos de armazenamento e perda, recordados com 1 Hz, com taxa de aquecimento de $1,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ no caso da análise com variação de temperatura na faixa entre -120 a 0 °C, e de $0,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ no caso da análise com variação de temperatura na faixa entre 0 a 150 °C.

Figura 4.1 Curvas de Módulo E' para PEF e PET



Fonte: (BURGESS et al., 2014)

Figura 4.2 Curvas de Módulo E'' (perda) para PEF e PET



Fonte: (BURGESS et al., 2014)

Para o PEF, o elevado valor de E' é atribuído à maior rigidez de cadeia (BURGESS et al., 2014). Adicionalmente, pode-se determinar os valores de T_g pela grande variação nos valores de módulo de armazenamento e de perda que ocorrem em temperaturas próximas de 100 °C (Figuras 4.1 e 4.2), sendo que o valor correspondente ao PEF é maior que o do PET. Após a T_g , na Figura 4.1, constata-se que há um crescimento da curva mais rapidamente no PET, o que simboliza uma menor taxa de cristalização associada ao PEF. No entanto, os valores de módulo de Young e tensão mecânica dos dois polímeros são semelhantes entre si (KNOOP et al., 2013), o que sugere a possibilidade de aplicações similares na indústria.

4.3 PROPRIEDADES DE CADEIA

O PEF é chamado de “análogo furânico” do PET, com o formato e linearidade de suas cadeias muito semelhantes, por seus diácidos se tratarem de anéis planos, e com ligações insaturadas conjugadas. A distância interatômica entre os grupos carboxílicos dos monômeros diácidos é de 4,830 Å no caso do diácido furânico e de 5,731 Å no caso do ácido tereftálico, com ângulos de ligação de 180° e de 129,4° respectivamente. Essa falta de linearidade é um fator que dificulta a velocidade de cristalização do PEF, comparado com PET, de acordo com estudos realizados por Knoop, et al. (2013). Tal estrutura confere ao PEF uma maior rigidez, uma vez que a linearidade da cadeia do PET faz com que o anel aromático possa rotacionar ao redor de seu próprio eixo ao contrário do anel furânico (BURGESS et al., 2014).

Para confirmar essa rigidez, Burgess et al. (2014) realizaram análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono (^{13}C RMN) para

comparar o acúmulo de magnetização (T_{CH}) e o subsequente decaimento ($T_{1\rho}(^1H)$) para cada carbono presente na molécula. Contudo, quando se comparam diferentes poliésteres, apenas o decaimento é um bom medidor, pois há diferença nos carbonos dos dois polímeros, enquanto que $T_{1\rho}(^1H)$ diz respeito à mobilidade da cadeia como um todo. Os valores de $T_{1\rho}(^1H)$ foram de 5,6 ms para PET, e 14,9 ms para PEF, de maior rigidez.

Outros aspectos que podem ser comparativamente verificados são a densidade e o volume livre das cadeias. Burgess et al. (2014) avaliaram a densidade dos materiais por meio de colunas de gradiente de densidade, obtendo resultados de $1,4299 \text{ g.cm}^{-3}$ para o PEF e $1,3346 \text{ g.cm}^{-3}$ para o PET. No caso do volume livre, os valores de volume livre fracionado (FFV) foram calculados por meio das medidas de densidade e pelo método de Sugden (BURGESS et al., 2014), sendo obtidos valores de 0,153 e 0,130 para PEF e PET, respectivamente. Por fim, confrontando os valores de densidade com os de volume livre, observa-se que apesar do PEF possuir maior densidade, também apresenta maior volume livre.

4.4 PROPRIEDADES DE BARREIRA

A permeabilidade (P) a gases e fluidos de maneira geral é extremamente importante para a aplicação dos polímeros a garrafas plásticas, conservando a validade do produto e evitando perdas por evaporação e/ou contaminação. A medida desse atributo pode ser feita através da relação de difusividade (D) e solubilidade (S), pela fórmula $P = D \times S$. Para a finalidade estudada, é importante salientar que a permeabilidade dos materiais a água, gás carbônico e oxigênio são extremamente importantes. Levando em consideração que uma das maiores aplicações industriais do PET é para a confecção de garrafas de bebidas gaseificadas, qualquer polímero que venha a substituí-lo deve possuir propriedades de barreira que impeçam a entrada ou saída de água, a saída de gás carbônico e a entrada de oxigênio (que pode oxidar a bebida no interior da garrafa).

Burgess et al. (2014a, 2014b, 2015) compararam estas propriedades para o PET e para o PEF, através de medidas de permeação e sorção em diferentes temperaturas. Com relação à água, os autores encontraram valores de solubilidade 1,8 vezes maiores e de difusividade 5 vezes menores para o PEF em

relação aos valores correspondentes do PET (medidas realizadas a 35 °C). O resultado disso é uma permeabilidade aproximadamente 2,8 vezes menor do PEF, valor similar ao de 2 vezes obtido pela Avantium (BURGESS et al., 2014). No caso do oxigênio, a solubilidade de ambos os polímeros é similar, mas a difusividade e a permeabilidade do PEF são 11 vezes menores, valores que são compatíveis com o valor de 10 vezes reportado pela Avantium (BURGESS et al., 2014). Para o gás carbônico, a solubilidade do PEF é 1,6 vezes maior que a do PET, mas a difusividade é 31 vezes menor. Isso torna o PET aproximadamente 19 vezes menos permeável, e este resultado é muito superior ao de 4 vezes fornecido pela Avantium (BURGESS; KRIEGEL; KOROS, 2015).

Como pode ser observado, a solubilidade aos gases apresentada pelo PEF tende a ser maior que a correspondente ao PET, de modo que a permeabilidade do PEF é mais dependente da difusividade. Esses resultados são inusitados, devido ao fato do PEF possuir maior volume livre do que o PET, o que infere uma maior redução de permeabilidade em função da rigidez de cadeia. Paralelamente, os resultados de permeabilidade determinados para o PEF são superiores em relação aos do PET.

4.5 METODOLOGIA DE SÍNTESE E PRODUÇÃO

Este item tem por objetivo abordar comparativamente e em termos qualitativos a produção de PET e PEF em escala de laboratório.

No caso do PEF, uma primeira etapa envolve a esterificação do ácido 2,5-furandicarboxílico com metanol a 2,5-dimetilfurano-dicarboxilato (DMF), com um rendimento aproximado de 83% (PAPAGEORGIOU; TSANAKTSIS; BIKIARIS, 2014).

Em seguida, a produção do poliéster acontece via reação de policondensação com DMF e etilenoglicol (EG) em uma razão de 1:3, sob vácuo. Para a preparação do PET o dimetiltereftalato (DMT) e EG são usados como comonômeros em uma razão de 1:2,2. Tetrabutiltitanato (TBT, 400 ppm) é usado como catalisador, e o reator é evacuado diversas vezes, e preenchido com argônio para a remoção de oxigênio.

A etapa de policondensação envolvida na síntese do PEF é geralmente realizada com uma rampa de aquecimento. Inicialmente, a temperatura é mantida a 190 °C, com lenta elevação até que sejam atingidos 220 °C, e o sistema é mantido nesta temperatura por 2 h. Na sequência, duas elevações, a 235 °C (2 h) e a 250 °C (2 h) são aplicadas. No caso do PET, essa elevação se dá em um intervalo de 1 h, partindo de 190 até 280 °C, e o sistema é mantido nesta temperatura por 2 h. Nesses termos, foram obtidos polímeros com massa molecular de 11200 e 13700 g.mol⁻¹ para PEF e PET, respectivamente (PAPAGEORGIU; TSANAKTSIS; BIKIARIS, 2014).

Outros métodos envolvem o uso de proporções diferentes entre DMF e EG para a síntese do PEF. Contudo, observa-se que a produção de PEF descrita é relativamente mais lenta, de modo que há ainda a necessidade de aprimoramentos. Além disso, também foi descrito um método de síntese de PEF de alta massa molar (~80 kDa), via mecanismo de policondensação em estado sólido (SSPC), por 72 h. Esse material apresentou elasticidade de apenas 2,81% (inferior à do PET), não sendo viável para a produção de garrafas pelo método de sopro (KNOOP et al., 2013). É notável que as pesquisas para produção de PEF estão em fase de desenvolvimento, uma vez que ainda são necessárias otimizações nos processos de produção e processamento para que sejam atingidos patamares de eficiência, de eficácia, e econômicos compatíveis e competitivos com os parâmetros do PET.

5 Comparação em Termos de Viabilidade Econômica Entre o PEF e o PET

Sabe-se que análises de prospecção econômica são fundamentais para qualquer produção em larga escala, de maneira que sejam avaliadas características-chave, tais como: disponibilidade e custo de matéria-prima; métodos de produção adequados; mão-de-obra especializada e disponível; equipamentos e maquinário que tenham amortização rápida; produto com valor compatível com os custos diretos e indiretos de produção; e demanda de mercado, atrelada à finalidade do produto. Com todas essas características, a principal conclusão, e finalidade, é que a prospecção econômica forneça um mapa para responder se “o processo todo é autossustentável”, dado certo intervalo de tempo, com um devido capital de giro. Isso é uma questão das mais importantes do capitalismo clássico, e um ótimo delineador para constatar a viabilidade de um projeto.

Dessa maneira, há uma situação bilateral entre os dois polímeros em questão. O PET já possui um mercado bem estabelecido, e modelos de indústria para sua produção e comercialização, enquanto o PEF ainda está em fase de implementação de tecnologia (também conhecida como desenvolvimento de produto). Esta acontece após os passos de descobrimento do material e de desenvolvimento de tecnologia ou implementação de tecnologia já conhecida para aplicação. A Figura 5.1 ilustra esses três passos dentro do conceito da inovação.

Figura 5.1 Fluxograma das etapas da Inovação, desde a pesquisa até o desenvolvimento de produtos

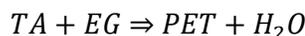


Fonte: Própria

Para que essa análise financeira seja feita de maneira correta, seria necessária uma aplicação de capital, pesquisa, e conhecimento que já fosse existente, sendo que a avaliação de todos esses requisitos está fora do escopo desse trabalho. Por esse motivo, em se tratando da produção de garrafas PET, trabalharemos apenas com a questão econômica das matérias-primas participantes dessa produção, tomando-as como referencial de comparação.

Seguindo essa linha de raciocínio, para fins de estudo, primeiramente observa-se o custo de produção de uma garrafa PET usual de 2 litros (de 44 g e de 48 g, comumente utilizadas) que, no Brasil, possui um custo em torno de R\$ 0,63 (SOLOSTOCKS, 2016). Para as grandes marcas de refrigerante, cujos preços para o consumidor final variam na faixa entre R\$ 4,00 e R\$ 6,00, a fração correspondente à garrafa está entre 10,5 e 15,8%. No caso de garrafas feitas de PET, ácido tereftálico (TA) e o etileno glicol (EG) são provenientes de fontes fósseis. O custo aproximado de 1 t de TA é de US\$ 1500, enquanto a tonelada de EG custa aproximadamente US\$ 1200 (ALIBABA, 2016). Com o valor do dólar no presente período sendo de aproximadamente R\$ 3,40, chegamos em um custo aproximado de R\$ 5100 e R\$ 3800 para cada tonelada de TA e EG, respectivamente.

Para averiguar a compatibilidade desses preços, é possível fazer os cálculos por meio das massas molares dos insumos, que são de $166,13 \text{ g.mol}^{-1}$, $62,07 \text{ g.mol}^{-1}$, e $210,20 \text{ g.mol}^{-1}$, para TA, EG e unidade monomérica de PET, respectivamente. A seguir, há a equação química esquemática de formação do PET:



A proporção mássica de TA para a formação PET é de 0,728, enquanto a de EG é 0,272. Para a garrafa de 48 g, a massa correspondente ao TA é de 34,944 g, e ao EG é de 13,056 g. Para obter o preço das frações de cada monômero dentro do valor da garrafa, faz-se uma regra de três simples:

$$\begin{array}{l} 10^6 \text{ g} \longrightarrow \text{Valor da tonelada} \\ \text{Fração mássica} \longrightarrow \text{Valor da fração} \end{array}$$

Relacionando esses números com os valores em reais por tonelada, os custos dos insumos para esta garrafa são de R\$ 0,18 para o TA, e R\$ 0,05 para o EG, totalizando R\$ 0,23 ou 36,5% do preço final da garrafa. Da mesma forma, para a garrafa de 44 g, os valores das frações de TA e de EG são de R\$ 0,16 e R\$ 0,05 (0,045), respectivamente, totalizando R\$ 0,21 centavos ou 33% do preço final da garrafa.

Pelo ponto de vista financeiro, para que seja economicamente viável a garrafa de PEF não deve extrapolar excessivamente o preço final da garrafa feita de PET,

que custa R\$ 0,63, e o preço dos insumos químicos associados, que variam entre R\$0,21 e R\$ 0,23, além de outras possibilidades de preços de embalagens e de matérias-primas. De maneira geral, o que dita o preço final da garrafa, em sua maior proporção, é o processamento que, nessa etapa de implementação de tecnologia, ainda está em desenvolvimento para o caso do PEF, sendo possível adaptar os métodos já existentes para que sejam compatíveis com esse polímero e para essa finalidade.

Quanto aos monômeros, o preço do próprio EG pode ser incorporado aos custos do PEF, pelo fato deste monômero já possuir de antemão uma rota alternativa renovável e de cunho industrial de síntese, restando a questão da produção de ácido furanodicarboxílico (FCA). Para tanto, não há ainda uma planta industrial capaz de produzir este insumo a larga escala, o que faz com que seus custos de produção ainda sejam superiores. Contudo, devido ao grande potencial associado a ele, é provável que nos próximos anos uma boa quantidade de garrafas feitas com PET serão substituída pelas garrafas de PEF, estratégia que é incentivada pela diminuição futura dos preços do processo e do FCA.

Portanto, no presente momento, a prospecção de custo para uso da garrafa PEF ainda é limitada em termos financeiros. No entanto, a aplicação de garrafas PEF, mesmo sendo mais caras, não se distancia em termos de escopo econômico, justamente porque há uma prospecção de que no futuro essas garrafas serão viáveis, o que contribui para sua produção nesse momento. Para tanto, Gandini (2016) citou que há uma planta piloto de produção de PEF, e que, no passado, Nylon e PE começaram a ser produzidos mesmo que as holdings estivessem perdendo dinheiro no início (informação verbal)¹. Gandini (2016), referenciando-se ao fato de que o polímero será produzido num futuro próximo, ainda afirma que “quando o mercado aceita a presença de um novo polímero, há a utilização do material e de todos os aspectos da inserção na indústria. A experimentação industrial de todas as etapas reduzirá os custos” (informação verbal)¹.

Dentro da questão financeira há também ações que incentivam a produção de produtos “verdes”, como a utilização de biomassa, para diminuir uma parte de impostos às indústrias. Além do viés econômico, há outras razões pelas quais o

¹ Informação fornecida por A. Gandini por vídeo conferência em 2016.

PEF poderia se enquadrar no mercado. Voltando para a transição estudada neste trabalho, da substituição de materiais advindos de recursos fósseis para outros de fonte renovável, é importante salientar aqui que o caráter econômico, desde que não seja desproporcionalmente mais oneroso, não será o principal determinante da incorporação de um produto no mercado.

Em questão à sustentabilidade, um produto que seja “verde”, e com impactos ambientais reduzidos, é altamente apreciável pela sociedade, e custos adicionais são muitas vezes compensados por ganhos a longo prazo.

Outra questão importante, no aspecto sustentável, é o impacto que esse produto cause em toda a indústria. Pelo fato de ser um polímero totalmente derivado de fonte renovável e que apresenta propriedades muitas vezes superiores às de seu antecessor, a produção de PEF abre portas para seu próprio sucesso, e o de outros materiais em situação semelhante. Tendo em vista a substituição gradual, e cada vez mais apreciada, a implementação do PEF é um passo muito importante relacionado à questão da sustentabilidade, preparando o mercado para um nicho bem desenvolvido, e que traz também um aspecto cultural, de produtos de qualidade e acessíveis, provenientes de recursos renováveis.

6 Conclusão

O polifuranodicarboxilato de etileno (PEF) corresponde a um polímero promissor em meio às tendências sustentáveis de mercado. No contexto de transição, para a produção de garrafas plásticas, percebe-se que não há produção viável de ácido tereftálico (TA) a partir de fontes renováveis, como acontece com o etilenoglicol (EG), já produzido em escala industrial por esta rota. Por isso, a produção em larga escala do politereftalato de etileno (PET) “verde” ainda está em uma etapa de implementação de tecnologia. Dessa forma, o PEF mostra-se como uma alternativa muito interessante.

Em termos de monômeros, a obtenção de ácido furanodicarboxílico (FCA) encontra problemas com relação à disponibilidade de hidrometilfurfural (HMF), assim como TA verde. O que diferencia esses dois monômeros é o fato de o FCA ser uma molécula mais próxima do HMF que o TA, havendo uma menor complexidade em sua obtenção.

Paralelamente, já existe uma planta de produção piloto de PEF. Pelo fato de este polímero possuir propriedades clássicas muito semelhantes as do PET, e propriedade de barreiras superiores, o PEF corresponde a uma alternativa interessante, com um custo benefício melhor do que os do PET verde. Ademais, o PEF é um importante representante de uma nova geração de materiais que são originados de fontes renováveis, o que infere um valor agregado a esse polímero além do econômico.

Portanto, o PEF é uma boa alternativa para a substituição parcial das garrafas PET, ou até mesmo total, a médio e longo prazo. Além disso, reforça também o contexto socioeconômico e ambiental da transição (de recursos fósseis para recursos renováveis), atestando que esta é uma tendência possível e alcançável, e incentivando a pesquisa para novos materiais que venham a substituir produtos já estabelecidos no mercado.

Referências²

ALIBABA. Alibaba, 2016. Disponível em: <<http://portuguese.alibaba.com/>>.

Acesso em: 2016.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM F2389-07e1, **Standard Specification for Pressure-rated Polypropylene (PP) Piping Systems**. ASTM International, 2007.

Disponível em: <www.astm.org>. Acesso em: 2016.

BARROS, T. D. **Alcoolquímica**. Ageitec, 2016. Disponível em:

<<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vn102wx5eo0sawqe333t7wt4.html>>. Acesso em: 2016.

BRASKEM. **Biopolímero Polietileno Verde, inovação transformando plástico em sustentabilidade**. Braskem, 2012. Disponível em: <www.braskem.com.br>.

Acesso em: 2016.

BURGESS, S. K. et al. **Chain Mobility, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(ethylene furanoate) Compared to Poly(ethylene terephthalate)**, Georgia Institute of Technology, Atlanta, United States, fevereiro 2014.

BURGESS, S. K. et al. **Oxygen sorption and transport in amorphous poly(ethylene furanoate)**. Elsevier, School of Chemical and Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA, p. 4748-4756, 2014.

BURGESS, S. K. et al. **Water sorption in poly(ethylene furanoate) compared to poly(ethylene terephthalate). Part 2: Kinetic sorption**. Elsevier, School of Chemical and Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA, p. 6870-6882, 2014.

BURGESS, S. K.; KRIEGEL, R. M.; KOROS, W. J. **Carbon Dioxide Sorption and Transport in Amorphous Poly(ethylene furanoate)**, School of Chemical and Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, United States, p. 2184-2193, 2015.

² Norma utilizada Autor-Data de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

CEMPRE. PET - **O mercado para reciclagem**. Cempre, 2012. Disponível em: <<http://cempre.org.br/artigo-publicacao/ficha-tecnica/id/8/pet>>. Acesso em: 2016.

CHRISTOPH, R. et al. **Glycerol**. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf, Federal Republic of Germany; Solvay Soda Deutschland GmbH, Rheinberg, Federal Republic of Germany; Helsinki University of Technology, Finland, 2006.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. D. S. **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações**, Instituto de Química, UERJ, p. 1-13, 2003.

EMBRAPA. **Biorrefinarias**. Embrapa, 2016. Disponível em: <<ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/48750/./biorrefinaria-modificado-web.p>>. Acesso em: 2016.

GANDINI, A. **Furans as Offspring of Sugars and Polysaccharides and Progenitors of a Family of Remarkable Polymers: a Review of Recent Progress**, CICECO and Chemistry Department, University of Aveiro, p. 245–251, 2009.

GANDINI, A. et al. **The Furan Counterpart of Poly(ethylene terephthalate): An Alternative Material Based on Renewable Resources**. **Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry**, Department of Chemistry, CICECO, University of Aveiro, p. 295-298, 2009.

GANDINI, A. et al. **Progress of Polymers from Renewable Resources: Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides**, São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo; Department of Materials Engineering, São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, p. 1637-1669, 2015.

GANDINI, A.; LACERDA, T. M. **From monomers to polymers from renewable resources:Recent advances**, São Carlos Institute of Chemistry and São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, p. 1-39, 2015.

JIANG, M. et al. **Part A: Polym. Chem**, p. 1026–1036, 2012.

Klaus, W.; Hans-Jurgen, A. **Industrial organic chemistry**. 4 ed. ed. Weinheim: Wiley-VCH.: [s.n.], 2003.

KNOOP, R. J. I. et al. **High Molecular Weight Poly(ethylene-2,5-furanoate); Critical Aspects in Synthesis and Mechanical Property Determination. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry**, Wageningen UR Food & Biobased Research, Bornse Weilanden, The Netherlands, julho 2013.

KNUNYANTS, I. L. **Chemical Encyclopedia: Ethylene**. [S.l.]: [s.n.], v. 5, 1988.

LENNTECH. **Polypropylene**. Lenntech, 2016. Disponível em: <<http://www.lenntech.com/polypropylene.htm>>. Acesso em: 2016.

LONG, W. S. **The Composition of Commercial Fruit Extracts, Transactions of the Kansas Academy of Science**, p. 157-161, 1917.

PANG, J. et al. **Synthesis of ethylene glycol and terephthalic acid from biomass for producing PET. Green Chemistry**, p. 342-360, 2015.

PAPAGEORGIU, G. Z.; TSANAKTSIS, V.; BIKIARIS, D. N. **Synthesis of poly(ethylene furandicarboxylate) polyester using monomers derived from renewable resources: thermal behavior comparison with PET and PEN. Royal Society of Chemistry**, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Macedonia, Greece, p. 7946-7958, março 2014.

RODA, D. T. **politereftalato de etileno**. Tudo sobre Plásticos, 2015. Disponível em: <<http://www.tudosobreplasticos.com/materiais/pet.asp>>. Acesso em: 2016.

SAGEL, E. **Polyethylene Global Overview**. IHS. Cidade do México. 2012.

SILVA, T. D. C.; MIRANDA, L. F. D. **Estudo Comparativo das propriedades do Poli(tereftalato de etileno) virgem e reciclado**. Universidade Presbiteriana Mackenzie. [S.l.]. 2003

SILVANO, J. D. R. **Estudo de megradação de manocompósitos de polipropileno com argila montmorilonita após múltiplos reprocessos**. Universidade Estadual de Ponta Grossa. [S.l.], p. 17. 2012.

SOLOSTOCKS. **Venda de Garrafa PET no atacado**. SoloStocks, 2016. Disponível em: <http://www.solostocks.com.br/venda-produtos/garrafa-pet_b>. Acesso em: 2016.

YU, L. et al. **Propylene from renewable resources: catalytic conversion of glycerol into propylene**, Department of Chemistry, Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials Fudan University, p. 743-747, 2014.

ZUO et al. **Liquid-Phase Oxidation of Toluene And-toluic Acid under Mild Conditions: Synergistic Effects of Cobalt, Zirconium, Ketones, and Carbon Dioxide**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, p. 546–552, 2008.