



## POLIETILENO VERDE

*Roberto Werneck do Carmo, Rodrigo Belloli, Antonio Morschbacker*



A demanda de mercado por materiais renováveis tais como bioplásticos trouxe para a indústria química o desafio de criar soluções inovadoras. Muitas companhias responderam a este desafio usando materiais renováveis para produzir novos materiais, o que resultou em um trabalho significativo de desenvolvimento de produto; muitos destes materiais foram produzidos em pequena escala e se encaixaram em aplicações de nicho. A Braskem usou uma abordagem diferente ao propor e, em seguida construir, uma planta industrial para a fabricação em grande escala de um bioplástico que já possuía uma sólida base de aplicação. Quimicamente indiferenciável dos grades comerciais de polietileno (PE) produzidos a partir de fontes petroquímicas ou gás-químicas, o PE verde da Braskem é produzido a partir de um recurso renovável – o bio-etanol obtido da cana-de-açúcar. Como a etapa de polimerização podia ser feita em unidades industriais existentes, o projeto do PE verde pôde se concentrar na etapa inovadora – a saber, a transformação do bio-etanol em etileno, a partir do qual é gerado o PE verde. Este artigo traz informações relativas ao PE verde, que representa cerca de 28% do mercado atual de bioplásticos de acordo com a European Bioplastics.

### Mercado de biopolímeros

Os biopolímeros tiveram seu desenvolvimento iniciado há mais de 15 anos, porém grandes desafios técnico-econômicos limitam o seu crescimento até os dias de hoje. Tradicionalmente, o mercado de biopolímeros era formado por novos polímeros biodegradáveis e compostáveis. Estes produtos apresentam composição química diferente daqueles polímeros convencionais do mercado, como o polietileno, o polipropileno e o PET. Tal característica limita e dificulta o desenvolvimento destes biopolímeros pela indústria plástica existente, que está estruturada para processar e reciclar os polímeros convencionais. Além disso, as rotas atuais de produção ainda são um desafio econômico para a indústria de biopolímeros biodegradáveis, limitando sua competitividade e conseqüente crescimento. Diante deste cenário, estima-se que a capacidade mundial de biopolímeros não ultrapassou 1 milhão de ton. por ano em 2011 (European Bioplastics), tendo o PLA (poliácido láctico), polímeros base amido, o polietileno verde, o PHA (polihidroxialcanoato) e alguns outros poliésteres compostáveis, como os principais produtos deste mercado.

Desde 2010, quando o polietileno verde começou a ser produzido pela Braskem, no Brasil, o perfil do mercado mundial de biopolímeros vem sendo modificado e seu potencial de crescimento ampliado. Aquelas limitações técnicas presentes nos biopolímeros tradicionais não são encontradas no polietileno verde, que possui as mesmas propriedades da sua versão fóssil e pode ser reciclado juntamente com os polímeros convencionais, sem perturbar o sistema já estabelecido de reciclagem. Ainda assim, o polietileno verde é um biopolímero porque é produzido com base em uma fonte renovável, o etanol da cana-de-açúcar, e com isso agrega características diferenciadas no que tange ao seu impacto ambiental. Uma dessas características é a pegada de carbono. Enquanto um polietileno convencional emite 1,9 kg CO<sub>2</sub>eq/kg de PE produzido (Plastics Europe), 1 ton. de polietileno verde captura 2,4 kg CO<sub>2</sub>eq/kg de PE verde (FEE, 2007). Estes fatores têm feito grandes companhias internacionais se interessarem pelo PE verde, acelerando o desenvolvimento deste mercado e ativando aplicações até então pouco vistas em biopolímeros, como embalagens de alimentos, bebidas e cosméticos. A associação European Bioplastics estima que, em 2015, em torno de 60% da capacidade de biopolímeros do mercado sejam daqueles não-biodegradáveis, onde o PE verde terá grande representatividade. Em 2010, a associação estima que apenas 40% fossem não-biodegradáveis.

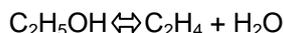
## Como o PE verde da Braskem é produzido

O bio-etanol é produzido a partir da fermentação de açúcares, os quais podem ser obtidos diretamente de plantas como a cana-de-açúcar ou indiretamente pela hidrólise do amido (por exemplo, do amido de milho). Atualmente muitas empresas dedicam considerável esforço para o desenvolvimento de rotas de produção de bio-etanol economicamente viáveis a partir de biomassa celulósica. O bio-etanol é amplamente utilizado como combustível, seja na forma de álcool hidratado (92 a 93% em massa de etanol), seja em mistura com outros combustíveis como a gasolina. Ao conceber sua tecnologia, a Braskem optou pelo uso de etanol hidratado compatível com as especificações vigentes para o etanol combustível, o que tornou a logística da matéria-prima muito mais simples.

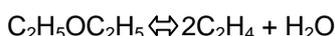
A principal etapa da tecnologia da Braskem é a transformação do bio-etanol em etileno. Tomando como base a experiência dos anos oitenta, quando a planta da Salgema operou uma unidade de etileno a partir de etanol para atender a um complexo cloroquímico, a empresa decidiu construir uma planta piloto para a produção de etileno verde que entrou em operação em 2007. A planta piloto foi usada para introduzir melhorias na tecnologia, para selecionar catalisadores mais eficientes e para produzir os primeiros lotes de PE verde, além de treinar os futuros operadores. Com a viabilidade do processo confirmada, a Braskem partiu para a construção de uma unidade industrial de grande escala (200.000 toneladas por ano) de etileno verde no Sul do Brasil, que entrou em operação em 2010.

A produção do polietileno a partir do etileno é um processo bem conhecido. A Braskem alavancou a sua arquitetura industrial, baseada em um conjunto de plantas de polimerização em torno de centrais de matérias-primas (unidades de insumos básicos), para fazer a polimerização do etileno verde em plantas de polimerização já existentes, utilizando ainda as disponibilidades de insumos como hidrogênio, nitrogênio e comonômeros necessários para alguns grades específicos. Além da redução de custos de capital e menor *time-to-market*, este arranjo permitiu que a Braskem ofertasse ao mercado diversos grades de PE verde.

O processo químico utilizado para a transformação do etanol em etileno é uma simples reação de desidratação. O etileno é produzido pela remoção de uma molécula de água (desidratação intramolecular) de etanol conforme a reação abaixo:



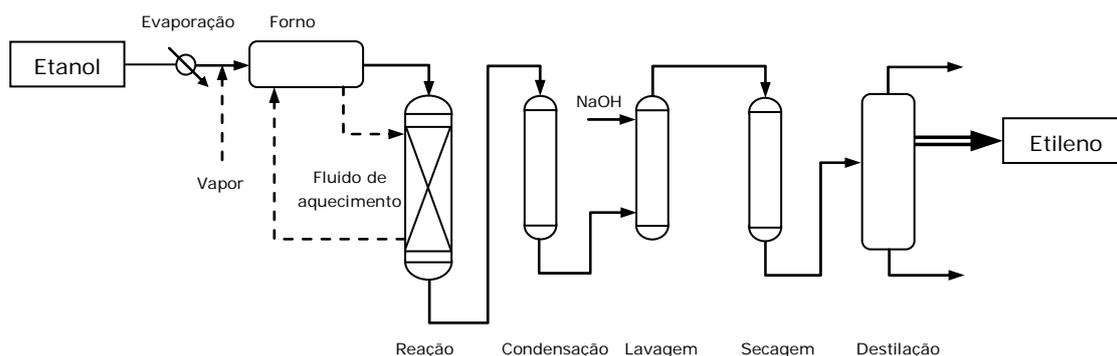
As condições que favorecem a reação desejada de desidratação tendem a favorecer também a reação de desidratação intermolecular, pela qual uma molécula de água é removida de um par de moléculas de etanol dando origem ao éter dietílico – também conhecido como etóxi-etano. Este composto, por sua vez, também pode ser desidratado a etileno.



A reação de desidratação é realizada geralmente com o uso de catalisadores sólidos tais como zeólitas, alumina, sílica-alumina e outros. Diversos arranjos de reatores contínuos, como por exemplo, reatores de leito fixo ou de leito fluidizado, podem ser empregados. Como a reação é fortemente endotérmica, pode-se aquecer o reator com um fluido de aquecimento externo para tentar manter a temperatura constante, ou pode-se operar o reator sem troca térmica – operação adiabática, desde que a alimentação do reator seja aquecida até uma temperatura adequada.

O efluente dos reatores é formado principalmente pelos produtos da reação (etileno e água) junto com pequenas quantidades de etanol não reagido e subprodutos derivados seja de reações paralelas, como a desidrogenação do etanol gerando acetaldeído e hidrogênio, seja de reações em série como a hidrogenação do etileno a etano. Além disso, algumas impurezas da matéria-prima que são aceitáveis quando o etanol é usado como combustível permanecem no efluente do reator ou sofrem reações ao passar pelo leito de catalisador.

O etileno bruto passa por uma série de etapas de purificação para a remoção da água, de hidrocarbonetos e de impurezas oxigenadas, e de uma separação para recuperar e reciclar alguns componentes – por exemplo, o etanol não reagido. Ao se produzir PE verde, a pureza do etileno produto deve ser bem elevada, tipicamente acima de 99,9%.



**FIGURA 1.** Diagrama simplificado da produção de etileno verde.

A FIGURA 1 mostra um diagrama simplificado de uma unidade em que o etanol é vaporizado, aquecido em um forno e enviado a um reator de leito fixo. As linhas tracejadas mostram que o processo pode operar seja em modo isotérmico (usando um fluido de aquecimento), seja de modo adiabático (usando vapor de diluição). O efluente do reator é resfriado para que a maior parte da água seja removida em uma torre de condensação. O etileno bruto sai do topo desta torre, sofre lavagens para remoção de ácidos e outros componentes solúveis em água e passa por um leito de secagem, gerando assim etileno grau químico. A remoção das impurezas remanescentes é feita por colunas de destilação das quais sai o etileno grau polímero que é enviado às plantas de polimerização (não representadas na figura).

### Comprovação da natureza renovável do PE verde

Todos os átomos de carbono do etileno verde que acabam formando o PE verde provêm do CO<sub>2</sub> atmosférico que foi fixado pela cana-de-açúcar durante seu crescimento no campo. A composição isotópica dos carbonos do PE verde é, portanto, idêntica àquela que é encontrada na atmosfera: o PE verde contém uma quantidade pequena – cerca de 1,2 partes por trilhão – do isótopo instável <sup>14</sup>C que é continuamente formado na atmosfera pela ação dos raios cósmicos. Em comparação, o PE obtido a partir de petróleo ou gás – PE petroquímico – praticamente não contém o isótopo <sup>14</sup>C, já que as matérias-primas ficaram armazenadas sob o solo por um tempo suficiente para que todos os átomos instáveis decaíssem. Esta propriedade permite a determinação do teor de biocarbono (*biobased content*) de bioplásticos utilizando métodos padronizados (ASTM, 2011). Foi desta forma que o PE verde recebeu os certificados de fonte renovável.

### Desafios da nova matéria-prima

A decisão de utilizar o bio-etanol combustível como matéria-prima para a produção do PE verde simplificou os aspectos logísticos pela disponibilidade de uma ampla rede de fornecedores no Brasil em um mercado competitivo regulamentado pela Agência Nacional do Petróleo, ANP, cujas especificações são apresentadas na TABELA 1.

**TABELA 1.** Especificações da ANP para o etanol hidratado combustível

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITES
Aspecto	-	Límpido e Isento de Impurezas (LII)
Acidez total, máx.(em miligramas de ácido acético)	mg/L	30
Condutividade elétrica, máx.	µS/m	350
Massa específica a 20°C (4) (5) (6)	kg/m <sup>3</sup>	807,6 a 811,0
Teor alcoólico (5) (6) (7) (8)	% volume	95,1 a 96,0
	% massa	92,5 a 93,8
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	6,0 a 8,0
Teor de etanol, mín. (9)	% volume	94,5
Teor de água, máx. (9) (10)	% volume	4,9
Teor de metanol, máx. (11)	% volume	1
Resíduo por evaporação, máx. (12)(13)	mg/100 mL	5
Goma Lavada (12) (13)	mg/100 mL	5
Teor de hidrocarbonetos, máx. (12)	% volume	3
Teor de cloreto, máx. (12) (14)	mg/kg	1
Teor de sulfato, máx. (14) (15)	mg/kg	4
Teor de ferro, máx. (14) (15)	mg/kg	5
Teor de sódio, máx. (14) (15)	mg/kg	2
Teor de cobre, máx. (15) (16)	mg/kg	-

Apesar das evidentes vantagens logísticas decorrentes do uso de uma especificação comercial do etanol hidratado, foi preciso resolver diversos problemas técnicos decorrentes das impurezas presentes na matéria-prima. Algumas destas impurezas são geradas durante o processo de fermentação nas usinas de álcool – como os alcoóis superiores que recebem a denominação genérica de óleo fúsel, por exemplo. O transporte do etanol em vagões ferroviários traz uma complicação adicional: os vagões que levam etanol para a unidade de produção transportam diesel e biodiesel na viagem de retorno. O procedimento de limpeza dos vagões limita a contaminação, mas não evita que pequenas quantidades de hidrocarbonetos pesados do diesel e ésteres metílicos de cadeia longa do biodiesel sejam encontradas no etanol hidratado. Estes contaminantes são admissíveis quando o etanol é utilizado como combustível, mas causam distúrbios nos processos químicos que usam o etanol como matéria-prima, já que suas moléculas mais pesadas levam a reações indesejadas e podem se acumular em alguns equipamentos.

Contaminantes que aparecem em quantidades mínimas (traços) também são importantes. A experiência anterior com plantas de etileno a partir de bio-etanol registrou vários problemas decorrentes de corrosão devida à acidez ou à deposição de sais. Durante a concepção da planta de etileno verde, a Braskem decidiu atacar de frente o problema da corrosão pelo uso de uma unidade compacta de tratamento de carga destinada à remoção de sais. A remoção de sais consiste na aplicação de técnicas bem conhecidas, inclusive para o tratamento de etanol. A eficiência deste tratamento foi comprovada pela redução significativa da condutividade do bio-etanol e pela ausência de registros de problemas de corrosão durante a operação da unidade. Hoje todas as unidades da Braskem que usam bio-etanol como matéria-prima para processos químicos adotaram sistemas destinados à redução do teor destas impurezas.



FIGURA 2. Complexo industrial de Triunfo com a esfera onde é armazenado o eteno verde.

## Referências

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D 6866–11**: standard test methods for determining the biobased content of solid, liquid, and gaseous samples using radiocarbon analysis. Philadelphia, 2011. 13 p.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **Driving the evolution of plastics**. 2011. 7 p. Disponível em: <[http://en.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2011/04/EuBP\\_image\\_brochure\\_2011.pdf](http://en.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2011/04/EuBP_image_brochure_2011.pdf)>. Acesso em: 27 fev. 2012.

FUNDAÇÃO ESPAÇO ECO (FEE). **Eco-efficiency comparison of the ethylene production process as of the petrochemical and ethanol-chemical routes**. Aug. 2007.

MORSCHBACKER, A. Bio-ethanol based ethylene. **Polymer Reviews**, v. 49, n. 2, p. 79-84, 2009.

PLASTICS EUROPE. **Eco-profiles of the european plastics industry: high density polyethylene (HDPE)**. Table 8 (100 year equiv). March 2005, p. 15

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 7, de 09 de fevereiro de 2011. Estabelece especificações do álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível e do álcool etílico hidratado combustível ou etanol hidratado combustível, contidas no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução, e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializem o produto em todo o território nacional. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 10 fev. 2011. Disponível em: <[http://www.udop.com.br/download/legislacao/comercializacao/institucional\\_site\\_juridico/res\\_anp\\_07\\_amplia\\_nomenclatura\\_alcool.pdf](http://www.udop.com.br/download/legislacao/comercializacao/institucional_site_juridico/res_anp_07_amplia_nomenclatura_alcool.pdf)>. Acesso em: 15 mar. 2012.