

**DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO, CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO DE  
POLÍMEROS SINTÉTICOS E DE FONTES RENOVÁVEIS***HISTORICAL DEVELOPMENT, SCIENCE AND TECHNOLOGY OF SYNTHETIC  
POLYMER AND RENEWABLE SOURCES*

Fernando Darci Pitt<sup>1</sup>  
Denis Boing<sup>2</sup>  
Antônio André Chivanga Barros<sup>3</sup>

**RESUMO**

*Mais de 100 milhões de toneladas de polímeros são produzidas anualmente, na sua maioria, a partir de matérias-primas oriundas do petróleo. Embora esta classe de materiais esteja presente em todos os setores, desde a medicina, passando por utilidades domésticas e chegando à indústria aeroespacial, tem pouco mais de um século de desenvolvimento sistemático. Esta revisão tem o propósito de apresentar um breve histórico do desenvolvimento desses materiais ao longo dos últimos três milênios, que passou do uso de polímeros naturais, para a incorporação dos polímeros sintéticos na evolução socioeconômica e cultural da humanidade no último século. E para melhor compreensão da evolução desta indústria no Brasil, esta revisão apresenta, ainda, uma breve descrição das instalações das centrais petroquímicas em solo brasileiro, enfatizando os modelos adotados em cada fase do seu desenvolvimento e, por fim, descreve também a tendência dos desenvolvimentos de polímeros sintéticos, a partir de fontes renováveis, tendo em vista as exigências globais de um planeta com consumo sustentável.*

**PALAVRAS-CHAVE:** *Polímeros. Desenvolvimento histórico. Biopolímeros.*

**ABSTRACT**

*More than 100 million tons of polymers are produced annually, mostly from raw materials derived from petroleum. Although this class of materials is present in all sectors, from medicine, household appliances and undergoing coming to the aerospace industry, has little more than a century of systematic development. This review is aims to present a brief history of the development of these materials over the past three millennia, which passed through the use of natural polymers to the incorporation of synthetic polymers in the socioeconomic and cultural evolution of mankind in the last century. And to better understand the evolution of this industry in Brazil, this review also presents a brief description of the facilities of petrochemical plants on Brazilian soil, emphasizing the models adopted in each stage of its development, and finally, also describes the trend of developments*

---

<sup>1</sup>Engenheiro de Materiais e Mestre em Engenharia Química. Docente do Centro Universitário de Brusque – Unifebe. Pesquisador do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento de Produtos – Unifebe. E-mail: fpitt@hotmail.com

<sup>2</sup>Tecnólogo em Processos Industriais e Mestre em Engenharia Mecânica. Docente do Centro Universitário de Brusque – Unifebe. Pesquisador do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento de Produtos – Unifebe. Coordenador e pesquisador do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento de Produtos – Unifebe. E-mail: denisboing@unifebe.edu.br

<sup>3</sup>Químico Industrial, Mestre e Doutor em Engenharia Química, professor e pesquisador do Departamento de Engenharia Química - Universidade Regional de Blumenau – FURB. E-mail: chivanga\_barros@furb.br

Correspondência para: Fernando Darci Pitt - Contato: fpitt@hotmail.com

Recebido: 17/05/2011 - Aceito: 25/10/2011

*synthetic polymers from renewable sources, considering the overall requirements of a planet with sustainable consumption.*

**KEYWORDS:** *Polymers. Historical development. Biopolymers*

## **Introdução**

Os polímeros têm como principais características a capacidade de substituírem metais, cerâmicas e materiais naturais em diversas aplicações domésticas, industriais, comerciais e aeroespaciais. Os polímeros são constituídos por macromoléculas compostas por unidades de repetição (monômeros), ligadas entre si, predominantemente, por ligações covalentes que conferem ao material características como a de isolamento elétrico.

Os polímeros são também classificados em função da fusibilidade, estrutura molecular, aplicações, grupos funcionais constituintes, entre outras. A fusibilidade dos polímeros relaciona-se com as características termoplásticas ou termorrígidas do polímero.

Os polímeros termoplásticos podem ser moldados em mais de um ciclo térmico, pois são constituídos por macromoléculas lineares ou ramificadas, agrupadas entre si por meio de ligações não permanentes. Enquanto isto, os polímeros termorrígidos podem ser moldados e, depois da primeira moldagem, são submetidos ao processo de “cura”, responsável pela formação de ligações cruzadas permanentes entre as macromoléculas do polímero. Quando o processo referenciado é implementado, os polímeros fortalecem-se nas suas estruturas moleculares o que dificulta posterior fusão por ação do calor. Os polímeros estão geralmente presentes no estado sólido e apresentam alta resistência térmica e mecânica.

Quanto à estrutura molecular dos polímeros, estes são classificados em função das estruturas moleculares (macromoléculas) e dependem dos grupos funcionais presentes e das condições de polimerização implementadas. A literatura caracteriza os polímeros de acordo com a cadeia molecular assim descrita: a) lineares, b) ramificadas ou, c) ligações cruzadas (Figura 1).

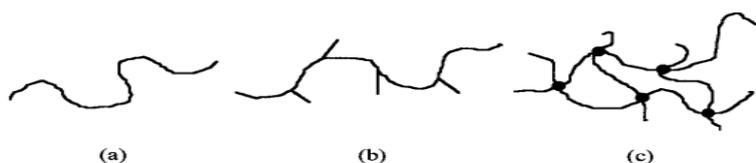


Figura 1: Classificação dos polímeros em função de sua estrutura molecular: (a) cadeia linear, (b) cadeia ramificada e (c) cadeia com ligações cruzadas  
Fonte: Bower (2002)

A classificação em função da aplicação de polímeros envolve polímeros para commodities, usados na fabricação de produtos com reduzido valor agregado e com baixa resistência mecânica, resistência térmica, entre outras. Por outro lado, os polímeros de engenharia são caracterizados por propriedades diferenciadas, como elevada resistência ao impacto e temperatura de trabalho, por exemplo, propriedades que os habilitam para substituírem ligas metálicas em algumas aplicações industriais. Os polímeros de alta performance, conhecidos também como polímeros especiais, são caracterizados pela alta complexidade e elevado custo no seu desenvolvimento e têm como principais aplicações, dentre outros setores, a indústria aeroespacial e bélica.

Os polímeros são classificados também em função dos grupos funcionais presentes nas suas estruturas moleculares, destacando-se as poliolefinas, poliéteres, poliésteres, poliamidas, entre outros. Um exemplo é o polipropileno (PP) um polímero de commodities e o politereftalato de etileno (PET) um polímero de engenharia, termoplásticos com estrutura molecular predominantemente linear.

Neste artigo, faz-se a descrição histórica do desenvolvimento dos polímeros e a sua importância no desenvolvimento da ciência e tecnologia e sua relevância industrial, principalmente como material com alta resistência mecânica e térmica capaz de substituir materiais cerâmicos e metálicos.

## **Desenvolvimento de Polímeros**

A utilização de polímeros está associada ao desenvolvimento científico, tecnológico e cultural da humanidade. A literatura mostra o registro inicial do uso formal de polímeros a partir da descoberta de um verniz extraído da seiva da árvore "*Rhus verniciflua*" pelos chineses, há aproximadamente 3.000 anos. Na sequência destas descobertas, registra-se no século I a.C. o uso de âmbar, uma resina termoplástica moldável por compressão e proveniente de árvores fossilizadas. A literatura aponta o início do século I d.C. como a época do desenvolvimento de técnicas de conformação e moldagem de chifre de animais para a produção de pentes e botões, entre outros utensílios (WIEBECK; HARADA, 2005).

O desenvolvimento e o uso de materiais poliméricos, de fontes naturais, ao longo do tempo histórico, ocorrera de forma lenta e sem grandes expressões até 1550, quando se desenvolve, pela primeira vez, na América Central a borracha natural a partir do látex extraído da seringueira. Com base nos princípios metodológicos associados ao desenvolvimento da borracha, Charles Goodyear em 1839 por meio de estudos investigativos

desenvolve uma borracha mais forte, resistente e resiliente, com a implementação do processo de vulcanização que agrega enxofre à estrutura molecular da borracha natural. O processo de vulcanização viabiliza, desde então, o uso da borracha como material de engenharia. Pode-se destacar, ainda, que a invenção do pneu, em 1845, por Robert William Thompson, exigiu, além do melhoramento de suas propriedades, também a produção em maior escala, o que motivou o desenvolvimento da borracha sintética em meados do século XX (WIEBECK; HARADA, 2005).

O desenvolvimento observado até o final do século XIX não envolveu metodologias sistemáticas de investigação científica e tecnológica, pois o estudo da química orgânica era inexistente até aquela época, mesmo considerando o nível de desenvolvimento dos alquimistas. Estes, por sua vez, desenvolviam pesquisas desde a idade média direcionadas para o aperfeiçoamento dos processos de mineração, principalmente para a transformação de metais em ouro, o que contribuiu significativamente para o desenvolvimento da metalurgia e da química inorgânica (SCHUMMER, 2003).

A ausência de métodos de pesquisas científicas de grande relevância, até a idade média, deve-se provavelmente à grande ambiguidade de propósitos e ideologias entre os pesquisadores e as filosofias teológicas da igreja, reinantes naquela época. Com o desenvolvimento da física moderna, observou-se a valorização dos métodos científicos que suportaram os estudos desenvolvidos por Galileu e Newton, a partir do século XVI, constituindo-se no principal ponto de partida para as principais mudanças científicas registradas na atualidade (SCHUMMER, 2003).

Como descrito anteriormente, o desenvolvimento de polímeros está associado ao desenvolvimento científico da química, implementado lentamente pelos alquimistas, principalmente no que tange à química inorgânica e com avanços restritos nos estudos da química orgânica. Com base nestes estudos, em 1807 Jöns Jacob Berzelius formulou a teoria da força vital, o qual afirma que as substâncias orgânicas podem ser somente sintetizadas por seres vivos e não em laboratório (ARMOR, 2010).

A demanda por química orgânica no desenvolvimento de polímeros impulsionou o estudo desta ciência, principalmente a partir de 1828, quando o químico alemão Friedrich Wöhler sintetiza, em laboratório, a ureia a partir do cianato de amônio, contrariando, desta forma, a teoria da força vital, formulada por Berzelius. A partir de 1844 até 1870 registra-se o crescimento acentuado do conhecimento de estruturas moleculares de novas substâncias orgânicas com ascensão, de cerca de 720 para 10.700 substâncias. Neste mesmo período, a quantidade de substâncias inorgânicas ascende de 3.250 para, aproximadamente, 5.300. A

diferença quantitativa descrita mostra o avanço registrado nos estudos da química orgânica naquela época (SCHUMMER, 2003).

Os avanços nos estudos da química orgânica registrados proporcionaram o incremento do desenvolvimento de polímeros sintéticos o que resultou, a partir da década de 1830, na produção de substâncias orgânicas capazes de substituírem produtos naturais como madeira, couro, fibras, dentre outros. Neste contexto, Christian Frederick Schönbein desenvolveu, em 1846, o primeiro polímero sintético, nitrato de celulose, produzido industrialmente pela primeira vez em 1862 por Alexander Parkes. O polímero produzido foi usado na produção de bolas de bilhar, a partir de 1872, mesmo com baixa resistência mecânica. Nesta sequência de estudos, Leo Baekeland desenvolveu em 1907, um polímero denominado por baquelite que é ainda utilizado na atualidade (BOWER, 2002).

Outras grandes contribuições científicas foram registradas na década de 1920, as quais proporcionaram o desenvolvimento do conceito de macromoléculas, apresentado por Hermann Staudinger em 1922. Por outro lado, o desenvolvimento da indústria de petróleo e derivados petroquímicos ampliou a fonte de matéria prima e fortaleceu os estudos de novos polímeros que hoje são utilizados em muitos processos e equipamentos industriais. Aliado a todas estas transformações desenvolveram-se, ainda, os equipamentos de transformação, tais como as máquinas para extrusão, injeção, entre outros, que consolidaram as demandas por polímeros (BOWER, 2002).

Com a oferta de compostos de maior qualidade e homogêneos, oriundos das indústrias petroquímicas, e considerando as exigências tecnológicas da época, passou-se a desenvolver a primeira produção comercial do Poliestireno, em 1930, na Alemanha. Naquela década fez-se o patenteamento do processo de polimerização do polietileno, a partir do monômero de etileno em 1936, o desenvolvimento da borracha sintética Buna N (acrilonitrila – butadieno) e Buna S (estireno – butadieno) em 1932, na Alemanha. Ainda naquela década, iniciou-se a produção industrial de PVC, em 1939, nos EUA, cujos conceitos metodológicos ainda são utilizados até hoje (BOWER, 2002).

Em 1928, a partir de estudos de polimerização por condensação, conduzidos por Wallace Hume Carothers, desenvolvem-se mais duas novas classes de polímeros, os poliésteres e as poliamidas, utilizados na fabricação de fibras para tecidos sintéticos. Em 1939, a Du Pont produz e vende, pela primeira vez, meias de nylon 6,6. Em 1941, é desenvolvido o poliéster poli(tereftalato de etileno), PET, utilizado na fabricação de fibras, embalagens e garrafas plásticas. Ainda neste ano, 1941, a Alemanha produz pela primeira vez poliuretanos, e espumas de poliuretanos por policondensação. Polímeros como borracha de

silicone que contém na sua estrutura molecular átomos de silício, que garantem grande resistência térmica e química e elevados custos de produção são desenvolvidos em 1945 (BOWER, 2002).

As poliolefinas, classe de materiais poliméricos classificados como “commoditie”, são impulsionadas a partir da década de 1950 com o desenvolvimento de novos catalisadores de polimerização pelo alemão Karl Ziegler, em 1953. O processo de polimerização de alquenos, com catálise, à baixa pressão, resulta na produção de polietileno de alta densidade (PEAD), com propriedades mecânicas superiores aos polímeros de baixa densidade (PEBD), até então produzidos. Giulio Natta, em 1954, usa pela primeira vez catalisadores (Ziegler – Natta) na produção de polipropileno (PP), cujo processo industrial e comercial é iniciado em 1962 (BOWER, 2002).

O policarbonato é produzido inicialmente em 1960, década marcada pelo desenvolvimento de fibras para-aramidas, comercializadas com a denominação kevlar. As décadas de 1970 e 1980 são marcadas pelo desenvolvimento de blendas poliméricas, que combinam propriedades poliméricas diversas (BOWER, 2002).

Mesmo com os registros históricos descritos neste trabalho, os polímeros estão presentes nas mais diversas aplicações, que vão desde a área médica até a aeroespacial. O desenvolvimento de novos polímeros na atualidade concentra-se em novos materiais produzidos a partir de blendas poliméricas e compostos produzidos com aditivos que lhes conferem melhores propriedades térmicas, químicas e mecânicas, em relação ao polímero base. Observam-se, ainda, pesquisas que visam ao desenvolvimento de novos catalisadores e o melhoramento dos processos de transformação (BOWER, 2002; WIEBECK; HARADA, 2005).

## **A Indústria Petroquímica**

A indústria petroquímica surgiu nos Estados Unidos da América, em 1920 por meio da Standard Oil e a Union Carbide, que produziram primeiramente o isopropanol e glicol. O atendimento das demandas estratégicas decorrentes da Segunda Guerra Mundial proporcionou acentuado desenvolvimento tecnológico o que possibilitou a produção de tolueno e glicerina usados como matéria prima para explosivos. Mesmo com o desenvolvimento registrado nos Estados Unidos da América, no Japão, apesar de a indústria petroquímica iniciar tardiamente, 1955, na década de 1970, já se registrava considerável crescimento, sendo considerado nesta

época o segundo maior produtor mundial de produtos petroquímicos e poliméricos (TORRES, 1997).

No Brasil, a produção industrial de polímeros foi registrada na década de 1950, no Estado de São Paulo, e teve como base a importação da matéria prima realizada pelas empresas de plásticos Kopers e Bakol. Estas empresas importaram estireno para a produção de poliestireno, enquanto a indústria química Eletrocloro produzia o monômero MVC, resultado da eletrólise do cloreto de cálcio e do acetileno, obtido do carbureto de cálcio. Os demais produtos como polietileno, fibras de nylon e poliéster, bem como fertilizantes nitrogenados eram importados (TORRES, 1997).

A construção da Refinaria Presidente Bernardes (RPBC) em Cubatão, SP, em 1952 realizada sob tutela do Conselho Nacional do Petróleo (CNP) consolidou o início das atividades petroquímicas no Brasil. Em 1953, foi criada a empresa Petróleo Brasileiro S.A., PETROBRAS, que registra o início das suas atividades em 1954. No final desta década, mais quatro empresas do ramo de polímeros são instaladas no Brasil e utilizam como insumos, os derivados de petróleo. Nos anos posteriores ao início das atividades da PETROBRAS, surgem novas empresas com capital nacional e estrangeiro e instalam-se próximas às refinarias, como estratégia para o uso direto das matérias primas oriundas das indústrias petroquímicas. Produtos como fertilizantes nitrogenados, até então importados, passaram a ser produzidos, também no Brasil, suprimindo, desta forma, parte da demanda do mercado interno (TORRES, 1997).

Em 1968, inicia-se a construção da Petroquímica União (PQU), a primeira Central de Matérias Primas Petroquímicas na grande ABC em São Paulo que reuniu, em seu quadro de acionários, empresas interessadas em ampliar ou iniciar suas atividades neste segmento. A inauguração da PQU ocorreu em 1972 e incorporava o estado como sócio, através da Petrobras Química S.A., PETROQUISA, uma subsidiária da PETROBRAS criada em 1967 (TORRES, 1997; HEMAIS et al., 2001).

A central de produção de matéria prima (monômeros), no contexto da indústria petroquímica é considerada de 1ª geração, enquanto que as indústrias responsáveis por transformar tais insumos em matéria prima (polímeros) são consideradas de 2ª geração. Enquanto isto, as indústrias de transformação de polímeros que envolvem os processos de injeção, extrusão, entre outros processos, são consideradas como da 3ª geração (ANTUNES, 2007; GOMES et al., 2005).

Antes da consolidação da PQU, ainda 1972, foi criada a Petroquímica do Nordeste (COPENE), operada desde 1978 na cidade de Camaçari, BA. Nesta empresa, adotou-se um

novo modelo societário, caracterizado de tripartite, onde o quadro acionário é dividido em pelo menos três componentes: a) PETROQUISA (Estatal); b) empresa estrangeira com capital e tecnologia e; c) grupo privado nacional, na razão de um terço cada (TORRES, 1997). Suarez (1983), Torres (1997) e Hemais et al. (2001) destacam que a participação dos grupos estrangeiros deve-se ao aporte de tecnologia de processo, ainda não dominada no país naquela época.

Em 1975, antes do início da operação do segundo polo petroquímico brasileiro, foi decidida a instalação do terceiro pólo em Triunfo, RS, sob a coordenação da Companhia Petroquímica do Sul, COPESUL, uma subsidiária da PETROQUISA. Desta forma, a COPESUL entra em operação em 1982, com índice de nacionalização de 85% em máquinas e equipamentos, contra 65% do polo petroquímico de Camaçari, BA (TORRES, 1997). Para Hemais et al. (2001), a Petroquímica União, PQU não registrou o controle e emprego de tecnologia nacional, uma vez que objetivava estabelecer uma indústria para atender a demanda interna e desenvolver o segmento, além de substituir parte das importações do setor. Para os autores, a indústria petroquímica brasileira passou por fase de estagnação desde a inauguração do pólo petroquímico de Triunfo, RS, COPESUL, e com forte proteção de mercado. Na década de 1980 surgem novos empreendimentos que visam fomentar a pesquisa e o desenvolvimento deste segmento, porém, com pouco sucesso. Este cenário sofre impactos decorrentes das privatizações, registradas na década de 1990, e a saída gradativa da Petrobras do quadro societário de muitas destas empresas.

Em 2005, entra em funcionamento o quarto polo petroquímico de Duque de Caxias, RJ, o único gás-químico do país que passa a produzir eteno, a partir da pirólise do gás natural, cujo processo é descrito na Figura 2. A Petrobras volta a participar no mercado, desta vez através da Quattor (60% UNIPAR e 40% Petrobras) (RIOPOL, 2010; GOMES, 2005).

A Figura 2 descreve os processos de produção utilizados na indústria petrolífera para produzir insumos necessários para a produção de polímeros, destacando-se a inserção de operações de craqueamento térmico, reforma catalítica, destilação fracionada e reforma a vapor.

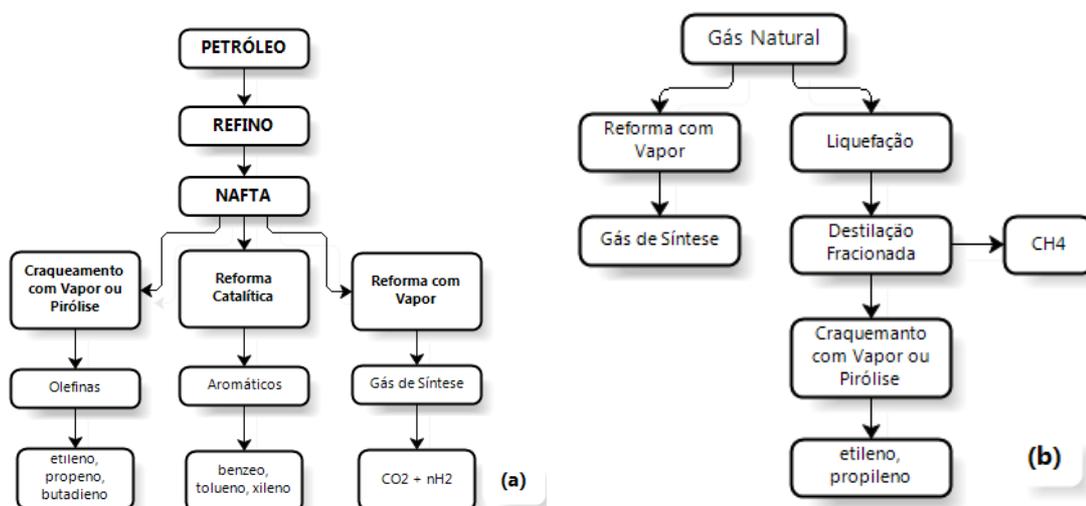


Figura 2: Fluxograma esquemático de insumos petroquímicos: a) obtidos a partir do petróleo; b) obtidos a partir do gás natural.  
 Fonte: Antunes (2007, p. 94)

## Polímeros Sintéticos e a Alcoolquímica

A perspectiva do esgotamento das reservas de petróleo e a pressão ecológica decorrente do uso dos derivados do petróleo, aliadas às instabilidades geopolíticas dos países produtores, tanto do setor industrial quanto governamentais, culminaram no desenvolvimento de pesquisas científicas e tecnológicas que propõem novos insumos para a indústria química, a partir de fontes renováveis e que buscam substituir os insumos petroquímicos.

Foi neste contexto que se desenvolveram os processos de produção do etanol, dada a sua potencialidade de uso como biocombustível e como insumo químico para a produção de polímeros. As pesquisas recentes apontam que a alcoolquímica foi essencialmente desenvolvida na última década, porém no Brasil este processo é precursor da indústria petroquímica. Jewur (1984) destaca no seu trabalho o desenvolvimento da reação catalítica do etanol para produzir etileno, propileno, acetileno, entre outros e mostra, por sua vez, que, desde 1797, químicos holandeses já haviam produzido gás a partir do etanol, catalisado por alumina. Em 1904, segundo o autor, foi executada a reação de desidratação do etanol sobre o óxido misto de sílica e alumina.

A alcoolquímica foi implantada no Brasil ainda na década de 1920, aproximadamente 40 anos antes da instalação da primeira petroquímica em solo brasileiro. A partir do etanol é possível produzir cloreto de etila, éter dietílico e ácido acético, além de acetona, butanol, eteno, dentre outros (BASTOS, 2007).

Com a consolidação da primeira refinaria de petróleo na década de 1950, e das petroquímicas no Brasil, os insumos produzidos a partir do álcool passaram a ser gradativamente produzidos nas indústrias petroquímicas a preços e volumes mais competitivos, principal razão do fechamento e mudança de ramo das empresas baseadas na alcoolquímica (TORRES, 1997).

Este cenário volta a ser modificado na década de 1970 com a crise mundial do petróleo, quando o Brasil incorpora o etanol na sua matriz energética, uma vez que mais de 90% do petróleo era importado. As décadas subsequentes são marcadas pela instabilidade no uso de etanol, com destaque para a adição de 20% de etanol anidro na gasolina, após a criação do Programa Nacional do Álcool (PRÓ-ÁLCOOL), por meio do decreto 76.593/75. A política instituída pelo governo brasileiro proporcionou a comercialização de veículos com motores a álcool, a partir da década de 1980, além de subsídios e incentivos do governo tanto para a comercialização quanto para o financiamento na instalação de novas usinas.

A instituição do Pró-Álcool resultou também na definição de subsídio para os derivados químicos do álcool como eteno, acetaldeído, butanol e butadieno. Além do mais, o custo de álcool para a indústria química tornou-se diferenciado, tendo sido fixado abaixo dos valores praticados no mercado, se comparado com o álcool oriundo dos processos petroquímicos. Porém, da mesma forma que o álcool combustível não teve condições para concorrer com a gasolina quando o preço do petróleo caiu bruscamente na década de 1990, os insumos químicos perderam também competitividade quando os incentivos do Pró-Álcool foram retirados em função da expressiva disponibilidade de nafta petroquímica oriunda da consolidação das petroquímicas (BASTOS, 2007).

Contudo, no final do ano de 2000, a pressão por produtos com alta sustentabilidade ambiental e a nova alta no preço do petróleo possibilitou o retorno da alcoolquímica no cenário nacional e internacional o que resultou na proposição do “plástico verde” pela empresa brasileira Braskem.

### **Plástico Verde Braskem**

O polietileno de alta densidade (PEAD) é um polímero originalmente sintético, caracterizado pela alta resistência mecânica, atoxicidade, reduzido custo de produção e classificado como “commoditie” e é aplicado como insumo em diversos setores da economia. Dadas as suas características físicas e químicas a petroquímica brasileira Braskem desenvolveu o PEAD obtido integralmente a partir do etanol produzido da cana de açúcar,

portando, de fontes renováveis. Para viabilizar a produção industrial deste polímero, foi projetada, construída e instalada uma planta fabril que entra em operação no final de 2010 na cidade de Triunfo, RS, e que conta com parcerias de diversas empresas que usam este insumo como matéria prima.

Por outro lado, o processo de produção de polipropileno (PP) a partir de fontes renováveis, é outra “commoditie” de grande abrangência empreendida pela BRASKEM, cujos resultados das pesquisas têm sido constantemente referenciados na literatura e com perspectiva de implementação industrial nos próximos anos. O trabalho desenvolvido pela BRASKEM mostra a capacidade investigativa estruturada nesta empresa e que tem buscado parcerias, por meio de convênios com a FAPESP para ampliar a investigação, articulada com as universidades e centros de pesquisa, no desenvolvimento de novos polímeros, a partir de fontes renováveis. Os trabalhos desenvolvidos pela empresa referenciada garantiram-lhe o depósito de patentes no Brasil e no exterior (BRASKEM, 2010).

Como se observa nas descrições acima, estudos investigativos são desenvolvidos na atualidade com objetivo de produção de polímeros a partir de fontes renováveis e com reduzido impacto sobre o meio ambiente e que podem contribuir na proposição de insumos oriundos do processamento da biomassa e com sustentabilidade ambiental.

## **Biopolímeros**

O termo biopolímero ou bioplástico, tem sido empregado na literatura científica e relaciona os polímeros naturais e sintéticos, sendo os primeiros aqueles obtidos e utilizados “*in-natura*”, às vezes, modificados por processos especiais ou biossintetizados, tais como as peles de animais, fibras vegetais, resinas extraídas de plantas e o *látex*, borracha natural, muitas vezes, designados por “biopolímeros”. Por outro lado, os polímeros sintéticos que têm como fonte de matéria prima os produtos naturais, durante o seu processamento, as sínteses químicas conferem-lhes propriedades físico-químicas características dos polímeros desejados (ANDRADE et al., 2001).

A ausência de padronização dos termos referenciados envolve pelo menos mais três classes de materiais designados como “biopolímeros”, tais como polímeros biocompatíveis, polímeros biodegradáveis e polímeros de fontes renováveis.

Materiais biocompatíveis são aqueles capazes de substituir os órgãos de seres vivos ou, ao serem implantados em organismos vivos, são facilmente adaptados e não liberam substâncias tóxicas. Destacam-se os polímeros usados como substitutos da platina ou titânio

em próteses. Materiais biodegradáveis são degradados pela ação de fungos, bactérias ou algas e produzem dióxido de carbono, biomassa e água. Por último, polímeros oriundos de fontes renováveis são aqueles fabricados a partir de insumos químicos extraídos de fontes renováveis, tais como etanol e são classificados como polímeros naturais ou sintéticos, biodegradáveis ou biocompatíveis (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

### **Polímeros de Fontes Renováveis**

São produzidos atualmente em todo o mundo, mais de 100 milhões de toneladas de polímeros por ano, na sua maioria a partir de matérias primas oriundas do petróleo. Contudo, a crescente preocupação com o esgotamento das reservas de petróleo, aliada à oscilação constante nos preços deste mineral no mercado internacional, proporcionam incertezas no mercado de polímeros. Por outro lado, observam-se as preocupações sobre o mercado mundial do petróleo, quanto aos aspectos relacionados com o meio ambiente, tema recorrente na atualidade, dado o impacto do petróleo e seus derivados. As discussões emergentes atingem também os polímeros, apontados como “vilões” do impacto sobre o meio ambiente, por serem, principalmente, oriundos de fontes não renováveis, reduzida capacidade de degradação biológica e razão do impacto sobre o meio ambiente, uma vez que o tempo de degradação destes é muito longo (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

É com esta perspectiva que têm sido realizados estudos de polímeros, a partir de fontes renováveis e biodegradáveis, capazes de substituir, com a mesma performance, os polímeros oriundos do petróleo. Neste contexto, faz-se a descrição resumida de alguns polímeros desenvolvidos a partir de fontes renováveis, citados na literatura e a relevância de cada um no desenvolvimento científico e tecnológico.

### **Poliésteres Bacterianos - Poli-hidroxicanoatos (PHA)**

Os Poliésteres Bacterianos - Poli-hidroxicanoatos (PHA) compõem a classe de polímeros bacterianos largamente estudados no Brasil (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006, SILVA et al., 2007). Estes polímeros são de grande interesse econômico e ambiental, pois são termoplásticos, biodegradáveis, biocompatíveis e podem ser sintetizados a partir de fontes renováveis, entre elas o bagaço de cana de açúcar. Os Poli-hidroxicanoatos (PHA) apresentam também boa resistência à hidrólise química e são suscetíveis ao ataque

bacteriológico, o que limita o uso em embalagens de alimentos (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Nesta classe de polímeros, existem ainda os poli-hidroxi-butilatos (PHB), também desenvolvidos a partir da cana de açúcar cujas propriedades mecânicas iniciais registraram a fragilidade, razão da alteração dos procedimentos metodológicos para garantir-lhe características similares aos polímeros produzidos a partir do petróleo.

Desde então, muitos estudos são conduzidos com o propósito de melhorar suas propriedades mecânicas como resistência à tração e ao impacto e rigidez, com destaque para o melhoramento genético das enzimas responsáveis pela sua produção. Estes polímeros são aplicados na fabricação de utilidades domésticas e embalagens, dada a sua biodegradabilidade, fabricação de fios de sutura decorrente da sua biocompatibilidade.

Essencialmente, a produção ocorre quando a bactéria específica, localizada em um meio rico em fonte de carbono e na ausência de, pelo menos, um nutriente responsável pela sua multiplicação (SILVA et al., 2007).

Mesmo com as vantagens ecológicas descritas, o PHB está associado ao alto custo de produção que supera os custos oriundos da produção de polímeros sintéticos, com propriedades similares aos do polipropileno (PP), numa relação de até 18 vezes o valor de produção do PP (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

### **Polissacarídeos**

A celulose e o amido são os principais polímeros naturais biodegradáveis, formados por unidades básicas de glicose ligadas com anéis de grupos acetais, com a presença acentuada de grupos hidroxila, caracterizados pela alta hidrofiliabilidade. Madeira, algodão e papel são exemplos de materiais poliméricos naturais e biodegradáveis (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

### **Polipeptídeos naturais**

Um polímero comum nas mesas de muitos lares são as gelatinas, polímeros biodegradáveis constituídas por proteínas animais e têm aplicação farmacêutica e biomédica (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

## **Plásticos Verdes Baseados em Proteínas isoladas de Soja**

Muitos estudos são desenvolvidos sobre a produção de polímeros a partir de proteínas isoladas de soja, cujas limitações devem-se à alta sensibilidade à umidade e baixa resistência mecânica, parâmetros que limitam a aplicação industrial destes polímeros. Neste contexto, têm sido desenvolvidas novas pesquisas que visam melhorar as propriedades dos Plásticos Verdes, destacando-se o trabalho implementado por Lodha e Netravali (2005) que avaliaram a possibilidade da inserção do ácido esteárico e glicerol para melhorar as suas propriedades. Os pesquisadores trabalharam com percentuais constantes de ácido esteárico, variaram a concentração de glicerol e observaram a diminuição da resistência à tração e aumento da resistência de alongação, tenacidade e absorção de umidade. Contudo, a manutenção do percentual de glicerol em 30% e variação do percentual de ácido esteárico de 0 – 30% resultam na diminuição da resistência à tração, alongação, tenacidade e absorção de umidade.

Huang e Netravali (2009) incorporaram fibras de bambu micronizadas em compósitos de proteínas de soja com o propósito de melhorar suas propriedades mecânicas, como alternativa aos compósitos obtidos a partir de polímeros sintéticos, oriundos do petróleo. Os resultados experimentais mostraram melhoras na tensão de ruptura e módulo de rigidez sem perdas significativas na alongação de ruptura.

Liu e Erhan (2008) prepararam o “*Green composites*” a partir de óleo de soja em matriz epóxi. Neste estudo, adicionaram os compósitos com fibras e organoargilas, nanocompósitos. Como principal resultado, observou-se a elevação da resistência à tração e módulo de Young para percentuais menores que 10%, com decréscimos deste parâmetro, quando os percentuais adicionados são superiores a 10%. Os autores não descreveram, no seu trabalho, a principal causa da perda das propriedades para valores acima de 10%.

### **Poli(ácido láctico) (PLA)**

O poli(ácido láctico) (PLA) é um polímero natural oriundo de monômeros de ácido láctico provenientes da fermentação da batata, milho, cana de açúcar, entre outros. É um termoplástico que pode ser empregado em embalagens industriais e na medicina. Contudo, sua fragilidade e elevado custo, limitam suas aplicações e abrem espaço para pesquisas com o propósito de melhorar suas propriedades. Pode-se destacar a incorporação de fibras vegetais, como estratégia para melhorar as propriedades deste polímero e reduzir o custo do processo. Os procedimentos adicionais descritos podem resultar na obtenção de um polímero totalmente

natural e biodegradável. A literatura destaca, também, a possibilidade do emprego de fibras sintéticas, para melhorar a qualidade física deste polímero cuja limitação deve-se à presença de compostos sintéticos, de fontes não renováveis (SHIH et al., 2010).

### **Polímeros Biodegradáveis Sintéticos**

Os polímeros biodegradáveis sintéticos são empregados na biomedicina, como cápsulas para liberação controlada de drogas, suturas, clips para cirurgia, entre outros. Os polímeros mais usados são: poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), poli(ácido lático) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(ácido glicólico-ácido lático) (PGLA), constituídos essencialmente por ésteres alifáticos biodegradáveis e possuem cadeias carbônicas hidrolisáveis (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Outra classe de polímeros utilizada na área médica são os polímeros bioabsorvíveis. As aplicações de materiais biodegradáveis e bioabsorvíveis encontram um mercado amplo, principalmente para o uso medicinal. Destacam-se as suturas cirúrgicas, sistema para liberação de drogas no organismo, de forma controlada, dispositivos ortopédicos, tecidos para recompor a pele, dentre outros. Barbanti et al. (2005) apresentam, em seu trabalho, um estudo da relação de polímeros sintéticos e com os respectivos estudos sobre sua aplicação na engenharia de tecidos. Os autores destacam, também, a falta de padronização de termos que referenciam os materiais poliméricos.

### **Polímeros Sintetizados a Partir de Resíduos**

A literatura mostra a possibilidade de produzir polímeros a partir de resíduos de processos industriais, com destaque para os resíduos glicéricos oriundos da produção do biodiesel por transesterificação de óleos e gorduras. A produção do biodiesel a partir de triglicerídeos gera, pelo menos, 10% de resíduo glicérico, que na maioria das vezes é descartado em aterros sanitários. Estes resíduos, por sua vez, podem ser purificados e polimerizados para se obter poliglicerol que pode competir com o poliglicerol sintético, oriundo de insumos petroquímicos (PITT, 2010).

### **Compósitos Verdes (“Green Composites”)**

Compósitos verdes, ou simplesmente “green composites”, têm recebido especial atenção com destaque para os plásticos verdes, uma vez que são desenvolvidos para,

principalmente, substituírem fibras sintéticas/inorgânicas por fibras naturais, combinadas ou não com biopolímeros. Pode-se destacar o trabalho desenvolvido por Ashori (2008) que realizou a revisão bibliográfica sobre o “Wood Plastic Composites (WPC)” e descreve as principais vantagens e desvantagens do uso de fibras naturais em compósitos poliméricos, em detrimento das fibras sintéticas/inorgânicas. Apresenta, também, as demandas da indústria automobilística no emprego deste tipo de material, visto que a regulamentação do setor exige a reciclagem de um percentual mínimo dos veículos.

### **Novos Polímeros e Processos**

Novas tecnologias de produção são desenvolvidas com o propósito de se obter polímeros com controle de topologia, tamanho das estruturas moleculares e sequenciamento de monômeros em copolímeros, isomeria das moléculas, polímeros com grupos reativos especiais, propriedades termoelétricas diferenciadas, além da polimerização viva. Em especial, no que tange ao desenvolvimento de novas topologias, pode-se destacar os polímeros hiperramificados e dendríticos, dos quais o poliglicerol pode assumir esta configuração.

Além dos grupos descritos acima, destaca-se como grupo de especial interesse, os polímeros vivos, nos quais a polimerização finaliza depois da completa exaustão dos monômeros presentes, sem incrementar um terminador nas pontas das cadeias, deixando-as reativas. Estas terminações reativas podem reagir com um segundo tipo de monômero quando adicionado à reação (BOWER, 2002).

### **Considerações Finais**

Os materiais poliméricos fazem parte da mais recente classe de materiais sintéticos desenvolvidos pela humanidade. Sua aplicação está presente tanto nos lares quanto nas indústrias, passando pelos setores aeroespacial e médico, dentre muitas outros. Seu desenvolvimento foi gradual a partir do final do século XIX alcançando seu pico de desenvolvimento entre 1.930 e 1.970.

A produção de polímeros está baseada no uso de insumos químicos oriundos do petróleo desde o início do desenvolvimento dos polímeros sintéticos, e mais recentemente a partir de fontes renováveis, que resultou na proposição de biopolímeros.

No que tange à produção de biopolímeros a partir de fontes renováveis, pode-se destacar aqueles que envolvem a agregação de biomassa nas blendas formadas com polímeros sintéticos e polímeros produzidos de fontes exclusivamente renováveis como o polietileno de alta densidade (PEAD) da Braskem, denominado de plástico verde.

A ausência de padronização do significado do termo “biopolímeros” possibilita o emprego de denominações diferentes em textos científicos com diversos significados, tais como: a) para designar os materiais poliméricos oriundos da biomassa; b) materiais biocompatíveis com o organismo humano; c) materiais biodegradáveis e; d) materiais bioabsorvíveis pelo organismo.

## Referências

ANDRADE, Cristina T., COUTINHO, Fernanda M. B., DIAS, Marcos L., LUCAS, Elizabete F., OLIVEIRA, Clara Marize F., TABAK, David. **Dicionário de Polímeros**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

ANTUNES, Adelaide Maria de Souza (organizadora). **Setores da Indústria Química Orgânica**. Rio de Janeiro, Editora E-papers, 2007.

ARMOR, John N, **A history of industrial catalysis**, Catal. Today, 2010.

ASHORI, Alireza. Wood–plastic composites as promising green-composites for automotive industries! **Bioresource Technology**. v. 99, p. 4661-67, 2008.

BARBANTI, Samuel H., ZAVAGLIA, Cecília A. C., DUEK, Eliana A. R., Polímeros Bioreabsorvíveis na Engenharia de Tecidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 1, p. 13-21, 2005.

BASTOS, Valéria Delgado. Etanol, Alcoolquímica e Biorrefinarias. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 25, p. 5-38, mar. 2007. Disponível em: <[http://www.ag20.cnptia.embrapa.br/Repositorio/alcoolquimica\\_000fxevwis802wyiv80soht9hogzht0d.pdf](http://www.ag20.cnptia.embrapa.br/Repositorio/alcoolquimica_000fxevwis802wyiv80soht9hogzht0d.pdf)>. Acesso em: 07 de março 2010.

BOWER, D. I. **An Introduction to Polymer Physics**; Cambridge University Press: Cambridge, 2002.

BRASKEM. **Primeiro Plástico Verde Certificado do Mundo**. Disponível em: <[http://www.braskem.com.br/site/portal\\_braskem/pt/conheca\\_braskem/desenvolvimento/plastico\\_verde/pesquisa\\_e\\_desenvolvimento.aspx](http://www.braskem.com.br/site/portal_braskem/pt/conheca_braskem/desenvolvimento/plastico_verde/pesquisa_e_desenvolvimento.aspx)>. Acesso em: 25 fevereiro 2010.

FRANCHETTI, Sandra Mara Martins, MARCONATO, José Carlos. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Quim. Nova**, v. 29, n. 4, p. 811-16, 2006.

GOMES, Gabriel; DVORSAK, Peter; HEIL, Tatiana. **Indústria petroquímica brasileira: situação atual e perspectivas**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 21, p. 75-104, mar. 2005. Disponível em: <[http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set2105.pdf](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set2105.pdf)>. Acesso em 06 de março 2010.

HEMAIS, Carlos A., BARROS, Henrique M., PASTORINI, Mirela T., O Processo de Aquisição de Tecnologia pela Indústria Petroquímica Brasileira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 4, p. 190-200, 2001.

- HUANG, Xiaosong, NETRAVALI, Anil. Biodegradable green composites made using bamboo micro/nano-fibrils and chemically modified soy protein resin. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1009-15, 2009.
- JEWUR, Shantappa Sidramappa. Conversão catalítica do etanol. **Química Nova**, v. 7, n. 2, p. 67-79, 1984.
- LIU, Zengshe; ERHAN Sevim Z. “Green” composites and nanocomposites from soybean oil. **Materials Science and Engineering**, A 483–484, 708–711, 2008.
- LODHA, Preeti; NETRAVALI, Anil N. Thermal and mechanical properties of environment-friendly ‘green’ plastics from stearic acid modified-soy protein isolate. **Industrial Crops and Products**, v. 21, p. 49–64, 2005.
- PITT, Fernando Darci. Desenvolvimento de metodologia para polimerização do poliglicerol adípico a partir do glicerol residual oriundo da produção de biodiesel. 2010. 133 f. **Dissertação** (Mestrado em Eng. Química), Departamento de Engenharia Química, Furb - Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2010. Disponível em: <[http://www.bc.furb.br/docs/DS/2010/343003\\_1\\_1.pdf](http://www.bc.furb.br/docs/DS/2010/343003_1_1.pdf)>. Acesso em: 19 setembro 2010.
- RIOPOL. **Rio Polímeros S.A.:** Conheça a Riopol. Disponível em: <<http://www.riopol.com.br/>>. Acesso em: 15 de fevereiro. 2010.
- SCHUMMER, Joachim. Studies In History and Philosophy of Science Part A, **Hist. Phil. Sci.** v. 34, n. 4, p. 705-36, dec., 2003.
- SHIH, Yeng-Fong; HUANG, Chien-Chung, CHEN, Po-Wei. Biodegradable green composites reinforced by the fiber recycling from disposable chopsticks. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, p. 1516–1521, 2010.
- SILVA, Luiziana Ferreira da, GOMEZ, José Gregório Cabrera, ROCHA, Rafael Costa Santos, TACIRO, Marilda Keico, PRADELLA, José Geraldo da Cruz. Produção Biotecnológica De Poli-Hidroxicanoatos Para A Geração De Polímeros Biodegradáveis No Brasil. **Quim. Nova**, v. 30, n. 7, p. 1732-1743, 2007.
- SUAREZ, Marcus Alban. A evolução da indústria petroquímica brasileira e o modelo tripartite de empresa. **Revista de Economia Política**, v. 03, n. 3, p. 89-102, 1983.
- TORRES, Eduardo Mc Mannis. A evolução da indústria petroquímica brasileira. **Quím. Nova**, v.20, p. 49-54, 1997.
- WIEBECK, Hélio; HARADA, Júlio. **Plásticos de engenharia**. São Paulo: Artliber, 2005.