



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

RIVALDO SOUZA BÔTO

**ETANOL E DEMAIS DERIVADOS DA CANA-DE-AÇÚCAR COMO
MATÉRIAS-PRIMAS NA INDÚSTRIA DE POLÍMEROS PLÁSTICOS**

SALVADOR
2014

RIVALDO SOUZA BÔTO

ETANOL E DEMAIS DERIVADOS DA CANA-DE-AÇÚCAR COMO MATÉRIAS-PRIMAS
NA INDÚSTRIA DE POLÍMEROS PLÁSTICOS

Dissertação apresentada ao curso de mestrado profissional em Engenharia Industrial, pela Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, como requisito à obtenção do título de mestre, sob a orientação do Prof. Dr. Emerson Andrade Sales.

Salvador

2014

B749 Bôto, Rivaldo Souza

Etanol e demais derivados da cana-de-açúcar como matérias-primas na indústria de polímeros plásticos. / Rivaldo Souza Bôto. – Salvador, 2014.

71 f. : il. color.

Orientador: Prof. Dr. Emerson Andrade Sales.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2014.

1. Polímeros. 2. Plásticos. 3. Biodegradação. 4. Etanol. 5. Cana-de-açúcar. I. Sales, Emerson Andrade. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDD : 670.42

ETANOL E DEMAIS DERIVADOS DA CANA-DE-AÇUCAR COMO MATÉRIAS-PRIMAS NA INDÚSTRIA DE POLÍMEROS PLÁSTICOS

RIVALDO SOUZA BÔTO

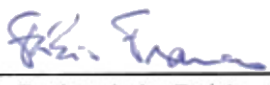
Dissertação submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Prof. Emerson Andrade Sales 
Doutor em Engenharia Química, Université Denis Diderot Paris, França, 1996

Prof^ª. Karen Valverde Pontes 
Doutora em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2008

Prof. Carlos Augusto de Moraes Pires 
Doutor em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2000

Eng^o Fábio Renato Dias Lima Franco 
Mestre em Administração, Universidade Federal da Bahia, Brasil, 2006

Salvador, BA - BRASIL
novembro/2014

Conforme resolução do Programa, o conjunto de orientadores teve a representação de 1 (um) único voto no parecer final da banca examinadora.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Emerson Andrade Sales, pelas orientações e incentivos, sem o qual essa dissertação não teria sido possível de ser escrita.

Ao meu pai Elizeu pela força mental que me transmitiu após sua morte.

À minha mãe Elze pelos princípios e disciplina em que fui criado.

À minha esposa Ana Lúcia pela compreensão durante as minhas horas de devaneio para elaboração dessa dissertação.

Ao meu filho Elizeu pela inspiração e sinergia passadas para mim.

À minha filha Luciana pelo estímulo e confiança.

Ao meu filho Rivaldo Júnior pela força mental que me passou.

Aos meus netos, Rafael e Alice, pela alegria e pelo amor que trazem à minha vida, os quais um dia irão ler essa dissertação e saber que seu avô procurou contribuir para deixar para eles um mundo ecologicamente melhor.

RESUMO

No início do século passado, plásticos sintéticos foram desenvolvidos visando principalmente uma alternativa para o uso dos aços nas indústrias e também para a fabricação de sacolas, copos e embalagens em geral. Todavia, esses plásticos sintéticos, ao serem descartados, permanecem na natureza durante centenas de anos, causando grandes problemas ambientais. O propósito dessa dissertação é, com base em pesquisas bibliográficas e na experiência do autor no desenvolvimento de processos e operação de plantas químicas, alcoolquímicas e petroquímicas, apresentar uma análise crítica dos processos produtivos dos polímeros plásticos, e de seu descarte. Nela são mostradas as razões da não biodegradabilidade dos plásticos, além de serem sugeridos critérios de biodegradabilidade para novos monômeros. Procura-se mostrar as vantagens que terá o Brasil ao utilizar novos monômeros que venham a ser desenvolvidos a partir de derivados da cana-de-açúcar. Na produção desses novos polímeros e analisado o ciclo de vida das emissões de CO₂ liberados para a atmosfera, mostrando que o uso de etanol, ou demais derivados da cana-de-açúcar usados como matérias-primas básicas apresentam na análise do ciclo de vida das emissões de CO₂ menor impacto ambiental do que os hidrocarbonetos oriundos da nafta do petróleo.

Palavras chaves: Polímeros. Plásticos. Biodegradação. Etanol. Cana-de-açúcar.

ABSTRACT

At the beginning of the last century synthetic plastics were mainly developed as an alternative for steel and also for the manufacture of bags, cups and packaging in general. However, these synthetic plastics, which were designed to be discarded, remain in the environment for hundreds of years, causing major environmental problems. This dissertation is based on a literature review and on the author's experience in process development and operation of chemical plants, ethanol industry and petrochemical plants. Our purpose is to present a critical analysis of the productive processes of plastic polymers and their disposal. The reasons for the non-biodegradability of plastics are presented as well as biodegradability criteria for new monomers. The paper attempts to demonstrate the advantages that Brazil will have in the use of new monomers to be researched and developed from sugarcane. In the production of these new polymers the cycle of life for CO₂ emissions into the atmosphere are evaluated, showing that the use of ethanol or other byproducts from sugar cane as a basic raw material has a lower environmental impact than those from petroleum hydrocarbons from naphtha.

Key words: Polymers. Plastics. Biodegradation. Ethanol. Sugarcane

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Cadeia Produtiva via Petróleo	18
Figura 2	Cadeia Produtiva via Gás Natural.....	19
Figura 3	Gráfico da Evolução do Consumo Aparente de Plásticos.....	25
Figura 4	Via Catabólica Comum.....	29
Figura 5	Esquema Típico do Aproveitamento Energético do Bagaço da Cana-de-açúcar.....	33
Figura 6	Esquema da Produção do Etanol de Segunda Geração.....	35
Figura 7	Evolução da Produção de Etanol no Brasil.....	38
Figura 8	Nafta Processada nas Centrais Petroquímicas Brasileiras.....	42
Figura 9	Árvore de Produtos Derivados de Açúcares.....	45
Figura 10	Matriz da Indústria Alcoolquímica no PROALCOOL.....	47
Figura 11	Diagrama do CO ₂ na Produção de Polímero de Fonte Fóssil.....	53
Figura 12	Diagrama do CO ₂ na Produção de Polímero de Fonte Renovável.....	54
Figura 13	Emissão de CO ₂ na Produção do Etanol	55
Figura 14	Emissão de CO ₂ na Produção da Nafta	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Quantidades e Composição de RSU Coletados em 2011.....	10
Tabela 2	Quantidades de RSU Gerados no Brasil em 2011 por Região.....	11
Tabela 3	Quantidades e Composição dos Resíduos Recicláveis em 2011.....	24
Tabela 4	Evolução das Quantidades de Plásticos Reciclados no Brasil.....	26
Tabela 5	Quantidades e Composição dos Plásticos Reciclados em 2011.....	26
Tabela 6	Eletronegatividade de Elementos Químicos.....	30
Tabela 7	Energia de Ligação.....	31
Tabela 8	Principais Países Produtores de Cana-de-açúcar.....	32
Tabela 9	Capacidades Excedentes de Energia Elétrica e Bagaço.....	34
Tabela 10	Quantidade de etanol necessária para uso como matéria-prima.....	41
Tabela 11	Indústrias com Matriz Alcoolquímica no Brasil	46
Tabela 12	Balanço Resumido das Emissões de CO ₂ na Agroindústria do Etanol.....	54

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO	9
1.2	OBJETIVO GERAL.....	13
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
1.4	JUSTIFICATIVA	14
1.5	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	16
1.6	ABORDAGEM METODOLÓGICA	17
2	DESCARTE DE PLÁSTICOS E SUA BIODEGRADABILIDADE	18
2.1	PRODUÇÃO DOS PLÁSTICOS DE ORIGEM FÓSSIL.....	18
2.2	O IMPACTO AMBIENTAL DA PRODUÇÃO DOS PLÁSTICOS.....	19
2.3	DESCARTE DE PLÁSTICOS NO BRASIL.....	24
2.4	METABOLISMO E BIODEGRADABILIDADE.....	28
2.5	VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS	30
3	INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA	32
3.1	CANA-DE-AÇÚCAR, DERIVADOS E SUBPRODUTOS.....	32
3.2	ETANOL DE PRIMEIRA GERAÇÃO.....	35
3.3	ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO.....	35
3.4	O ETANOL COMO MATÉRIA-PRIMA NA INDÚSTRIA QUÍMICA.....	37
3.5	DISPONIBILIDADE DE ETANOL NO BRASIL	39
4	PRODUÇÃO DE PLÁSTICOS BIODEGRADÁVEIS.....	43
4.1	ROTAS ATUAIS.....	43
4.2	ROTAS ALTERNATIVAS VIA CANA-DE-AÇÚCAR.....	43
4.3	ANÁLISE DE CICLO DE VIDA DAS EMISSÕES DE CO ₂	51
5	CONCLUSÕES.....	
5.1	DE CARÁTER GERAL.....	
5.2	DE CARÁTER ESPECÍFICO.....	
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	
7	REFERÊNCIAS.....	
8	GLOSSÁRIO.....	

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

O conceito que temos sobre lixo é consequente da forma de produção não cíclica vivida pela raça humana.

Nos processos naturais não há produção de lixo, as substâncias produzidas e descartadas pelos demais seres vivos são biodegradadas de forma natural e cíclica. Definem-se como “lixo” os resíduos sólidos sem utilidades, supérfluos ou perigosos, gerados e descartados pela atividade humana. De acordo com a classificação dos resíduos sólidos pelas normas brasileiras, lixos são:

resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível. (NBR 10004-2004)

Existem diferentes tipos de lixos sólidos como sejam resíduos industriais, resíduos hospitalares, resíduos nucleares, resíduos de construção, resíduos sólidos urbanos, dentre outros. Nesta dissertação serão abordados os resíduos sólidos urbanos que chamaremos de RSU, e, mais especificamente, os resíduos plásticos, os quais se encontram, no Brasil, em aterros sanitários, lixões, queimados em incineradores, confinados, ou reciclados.

A Tabela 1 mostra de forma resumida as quantidades e a composição em peso dos RSUs gerados no Brasil em 2012.

A tabela mostra que 51,4% dos RSUs são matéria orgânica e 31,4% materiais passíveis de serem reciclados. O ideal seria que todo RSU fosse reciclado e através de processos naturais. Os RSUs orgânicos por exemplo deveriam ser reciclados por meio do processo de compostagem para uso na agricultura, conforme menciona Badra Marcos, diretor da Associação Brasileira de Polímeros Biodegradáveis e Compostáveis – ABICOM. Todavia, o recolhimento dos RSUs para realização de reciclagem enfrenta

diversas dificuldades operacionais no Brasil, ocorrendo mais pela ação do trabalho árduo dos catadores informais. Conforme é mostrado na Tabela 5 do capítulo 2 – Descarte de Plásticos e sua Biodegradabilidade, no Brasil, em 2012 foram descartadas 7.213,85 mil toneladas de materiais plásticos, tendo sido recicladas 1.254,71 mil toneladas, que representa apenas 14,8% da quantidade total de materiais plásticos produzidos.

Tabela 1: Quantidades e Composição de RSU Gerados no Brasil em 2012

Material	Quantidade (t/a)	Composição
Matéria Orgânica	32.243.269	51,4%
Recicláveis	20.010.901	31,9%
Outros	10.475.926	16,7%
Total	62.730.096	100,0%

Fonte: Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2012, ABRELPE, p 28 e 30

Os números sobre o problema do lixo no Brasil e no mundo são assustadores. De acordo com NOVAES, 2003, no simpósio “Ciclo do Lixo” do Programa Estadual de Apoio às ONGs realizado pela Secretaria de Meio Ambiente do Estado de São Paulo, em 2002 o mundo gerava cerca de 2 milhões de toneladas por dia de resíduos sólidos urbanos, correspondentes a cerca de 730 milhões de toneladas por ano. Esse número equivale a uma média de 0,3 kg por habitante/dia no planeta, com a ressalva de que nas áreas urbanas esse número é bem maior. A cidade de Nova York, por exemplo, gera cerca de 3 kg de lixo/dia por habitante. Nesse mesmo simpósio NOVAES ressalta que o Brasil gerou em 2002 125 mil toneladas/dia de resíduos sólidos urbanos, resultando em cerca de 45 milhões de toneladas por ano. Com esses dados, chega-se à conclusão que o Brasil, com aproximadamente 2,8% da população mundial, é responsável por cerca de 6% da produção de resíduos sólidos urbanos do mundo, sendo o 5º maior gerador de resíduos no mundo, de acordo com dados da *International Solid Waste Association* (ISWA), considerando a Europa como um único bloco.

Os dados publicados pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais ABRELPE indicam que a população brasileira, em média, gera entre 0,905 a 1,309 kg/hab/dia de lixo urbano, a depender da região, apresentando uma média de 1,228 kg/hab/dia, conforme mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Quantidades de RSU Gerados no Brasil em 2012 por Região

Região	Geração (t/dia)	População Urbana (hab.)	Índice kg/habitante/dia
Norte	13.754	12.010.233	1,145
Nordeste	51.689	39.477.754	1,309
Centro-Oeste	16.055	12.829.644	1,251
Sudeste	98.215	75.812.738	1,295
Sul	21.345	23.538.048	0,905
Brasil	201.058	163.713.417	1,228

Fonte: Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2012, ABRELPE p.41

Ao comparar os dados do Panorama ABRELPE 2012 com o Panorama ABRELPE 2011, observamos que a geração de lixo no Brasil em 2012 nas áreas urbanas cresceu 1,3%, superando o crescimento da população urbana nesse mesmo período que foi 0,9%, conforme o Censo Estatístico do IBGE. Comparando um período maior, entre 2012 e 2002 com as mesmas fontes de dados, observamos um crescimento da geração de resíduos de 37,5%, passando de 45,6 milhões de toneladas para 62,7 milhões de toneladas, o qual se encontra bem acima do crescimento da população brasileira, que no mesmo período foi cerca de 15%, de acordo com dados do censo do IBGE. O aumento percentual da geração de resíduos no Brasil pode ser justificado pela migração de parte da população das classes D e E para a classe B.

A Europa está muito à frente do Brasil na redução da geração de lixo. A legislação da União Europeia estabelece multas progressivas, e o não cumprimento dessas significa advertências e punições. Na Alemanha, a legislação responsabiliza os produtores de embalagem por todo o ciclo do produto, a coleta seletiva é obrigatória em todo o país e o gerador de entulho paga pelo recolhimento e pela reciclagem. Na Suécia, há uma proposta de eliminação de coleta domiciliar, com a instalação de postos públicos para receber o lixo levado pelos cidadãos. Neste país existe até reciclagem de veículos, no qual os proprietários, no momento da compra, pagam uma taxa para reciclagem; o último usuário do veículo, ao decidir levá-lo para a reciclagem, recebe de volta as taxas pagas anteriormente, com o rendimento acumulado no período. Em Oslo, capital da Noruega cerca de 50% da energia necessária é obtida com a queima do lixo

doméstico, industrial e até hospitalar, conforme mostra o Portal do Meio Ambiente, disponível em < <http://www.portaldomeioambiente.org.br> >.

Conforme ressaltou SALES, 2012, em palestra realizada no II Simpósio Brasileiro do Potencial Brasileiro de Micro Algas, realizado na cidade de Natal-RGN “nossa sociedade encontra-se em processo de degradação ecológica e social”. Faz-se necessário eliminar os processos extrair/transformar/descartar, para inserir os cíclicos, em que os produtos de descartes sejam biodegradados, para possibilitar a renovação da biosfera. Os padrões de produção e consumo no mundo estão atualmente cerca de 50% acima da capacidade de reposição do planeta, com tendência a aumentar, visto que existe mais de um bilhão de pessoas vivendo com renda abaixo da linha de pobreza, conforme dados do *Living Planet Report 2012 - Biodiversity, Biocapacity and Better Choices*, publicados pela WWF Internacional. Quando essas pessoas saírem da linha da pobreza, é provável que seja necessário o dobro do que o planeta pode oferecer como área produtiva para atender às necessidades de extração dos recursos naturais. De acordo com BRITO, 2013, secretária geral da ONG WWF-Brasil, e conforme dados coletados e analisados desde 1961, a *Global Footprint Network* projeta para 2050 a necessidade de duas Terras para sustentar a humanidade. Resumindo, caminhamos para um colapso.

1.2 OBJETIVO GERAL

Realizar uma análise crítica da produção e descarte de plásticos no Brasil.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar dados de produção, consumo e descarte de plásticos no Brasil;
- Abordar os impactos ambientais causados pelos plásticos não biodegradáveis nos aterros sanitários, lixões e mares;
- Avaliar a eficácia dos materiais para embalagens, alguns deles classificados erradamente como biodegradáveis;
- Analisar as tecnologias de produção de etanol no Brasil, mostrando que é possível o aumento da produção de etanol sem o comprometimento de novas áreas de cultivo;
- Mostrar que entre as décadas de 1960 e 1990 empresas brasileiras desenvolveram pesquisas e produziram com sucesso diversos produtos substitutivos do petróleo utilizando o etanol como matéria-prima, as quais foram interrompidas por falta de incentivo governamental;
- Mostrar os benefícios ambientais que a introdução de matérias primas de fonte renovável como o etanol, ou outros derivados da cana-de-açúcar, na matriz de produção dos polímeros plásticos estará trazendo para o Brasil;

1.4 JUSTIFICATIVA

Os plásticos produzidos com monômeros da função hidrocarbonetos são polímeros que levam centenas de anos para serem biodegradados. Ao serem descartados no meio ambiente, os plásticos causam diversos impactos ambientais, tais como o aumento da geração de gases de efeito estufa e a mortandade de animais marinhos. (FRANCHETTI e al, 2006, revista Química Nova, volume 29, páginas 811 a 816).

Pelo decreto lei número 7.404 de 23 de dezembro de 2010, o governo brasileiro regulamentou a lei número 12.305, intitulada “Política Nacional de Resíduos Sólidos” - PNRS, de 2 de agosto de 2010, estabelecendo princípios, objetivos e diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos. Essa lei estabelece responsabilidades aos geradores dos resíduos sólidos, e dá aos poderes públicos instrumentos para aplicação de penalidades aos infratores. Todavia, essa lei ainda precisa ser regulamentada nos Estados para ter uma efetiva aplicação e dar os resultados esperados.

Atualmente as empresas brasileiras apresentam tecnologias que apenas minimizam os problemas ambientais causados pelos plásticos produzidos com monômeros apenas da função hidrocarbonetos. São desenvolvidos plásticos que recebem aditivos para a fragmentação do produto, ou são produzidos plásticos tendo como fonte primária o etanol, mas transformando-o em um hidrocarboneto. Os primeiros são chamados de “plásticos oxi-biodegradáveis” e os segundos de “plásticos verdes”. Nenhuma das duas tecnologias resulta em plásticos que possam ser considerados “biodegradáveis”, porque não atendem às normas de biodegradação. Nessa dissertação são analisadas as razões da não biodegradabilidade dos plásticos produzidos com monômeros apenas da função hidrocarbonetos, e sugeridos conceitos para que os plásticos sejam realmente biodegradáveis.

O Brasil é o maior produtor mundial da cana-de-açúcar e o segundo maior produtor mundial de etanol. Depois do açúcar o etanol é o principal derivado da cana-de-açúcar. O etanol ganhou projeção no cenário da indústria química brasileira já na década de 1960, quando o governo do Estado de Pernambuco criou a COPERBO –

Companhia Pernambucana de Borracha Sintética, para produzir o homopolímero polibutadieno a partir do etanol, com tecnologias adquiridas, na época, da Union Carbide (unidade de produção do monômero butadieno 1,3) e da Firestone (unidade de polimerização). O polibutadieno é um dos componentes na fabricação de pneus. Na segunda metade da década de 1970 o mundo começou a perceber que o preço do petróleo passaria a depender também de fatores políticos, além de depender da lei de oferta e procura. Como resposta a esse problema, o governo brasileiro pelo decreto 76.593, criou em 14 de novembro de 1975, o Programa Nacional do Álcool – PROALCOOL, procurando estabelecer incentivos para uso do etanol como combustível automotivo, e para seu uso também na indústria química como substituto dos produtos de origem petroquímica. Todavia, na década de 1990 os incentivos econômicos estabelecidos no PROALCOOL foram retirados, reduzindo o poder de competição do etanol.

O etanol forma um azeótropo com a água. A depender da forma como é purificado por meio do processo de destilação, pode ser produzido “anidro” ou “hidratado”.

Como combustível automotivo o etanol anidro passou a ser usado no Brasil desde 1989 em mistura com a gasolina, substituindo o chumbo tetra etila no melhoramento da octanagem da gasolina, sendo essa atualmente sua principal aplicação. (SILVA, 2008).

A partir de quando foi iniciada a mistura com a gasolina, o consumo do etanol anidro no Brasil vem sendo mais ou menos constante. Já o etanol hidratado, por competir com a gasolina como combustível automotivo, e tendo sido descontinuados os incentivos para uso do etanol como matéria-prima na indústria química, passou a apresentar oscilações de consumo que vem motivando a paralisação das atividades de produção de diversas usinas e destilarias.

Outro propósito dessa dissertação é mostrar, com base na experiência das indústrias brasileiras das décadas de 1960 a 1980 com o uso de etanol como matéria-prima, e com base nas observações das tecnologias que estão sendo empregadas fora do Brasil para produção de plásticos biodegradáveis, que o etanol hidratado, ou outros derivados da cana-de-açúcar, poderão permitir a retomada de uma indústria química

tendo a cana-de-açúcar como base, voltada inicialmente para a produção de plásticos biodegradáveis.

1.5 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

No capítulo 2 são abordadas as tecnologias atuais de produção de plásticos, seus descartes e os impactos ambientais causados por eles. Nesse capítulo são abordados também os aspectos metabólicos e da biodegradação.

No capítulo 3 é abordada a indústria da cana-de-açúcar no Brasil, seus derivados e subprodutos. São ressaltadas as tecnologias da produção de etanol de primeira e segunda geração, mostrando que há perspectiva para aumento da produção da cana-de-açúcar e do etanol sem comprometer as áreas de cultivo para alimentos.

O capítulo 4 aborda a possibilidade de rotas alternativas para produção de plásticos biodegradáveis a partir da cana-de-açúcar e seus derivados. São abordados também os ciclos de vida das matérias-primas para produção de plásticos no Brasil.

O capítulo 5 apresenta as conclusões do trabalho.

O capítulo 6 apresenta sugestões de trabalhos a serem desenvolvidos em consequência das questões e hipóteses levantadas.

1.6 ABORDAGEM METODOLÓGICA

1.6.1 Levantamento de Dados e Bibliografia

Os dados referentes aos resíduos sólidos urbanos foram obtidos na ABRELPE – Associação Brasileira das Empresas de Limpeza, ANP – Agência Nacional de Petróleo, gás e Biocombustíveis, além das demais publicações referenciadas.

1.6.2 Análise Crítica dos Dados

A análise crítica dos dados foi feita com base na experiência do autor, que trabalhou em empresas que utilizaram etanol como matéria-prima.

1.6.3 Análise de Ciclo de Vida das Emissões de CO₂

A identificação dos impactos ambientais das matérias-primas na categoria das emissões de CO₂ foram feitas utilizando o *software* SimaPro versão 7.3. A utilização desse *software* exige um banco de dados com informações sobre consumo, energia, emissões e resíduos gerados durante a atividade produtiva, além de conhecimento do setor a ser estudado. Como no Brasil ainda não existem bancos de dados consolidados sobre as matérias-primas utilizadas nessa dissertação, utilizamos o banco de dados do Ecoinvent, com base na experiência do autor.

1.6.4 Propostas de Novos Cenários Tecnológicos para Produção de Plásticos Biodegradáveis

As propostas de novos cenários tecnológicos para produção de plásticos biodegradáveis foram feitas com base na experiência do autor e na hipótese levantada pelo mesmo sobre a influência de determinados grupos químicos funcionais na biodegradabilidade dos polímeros.

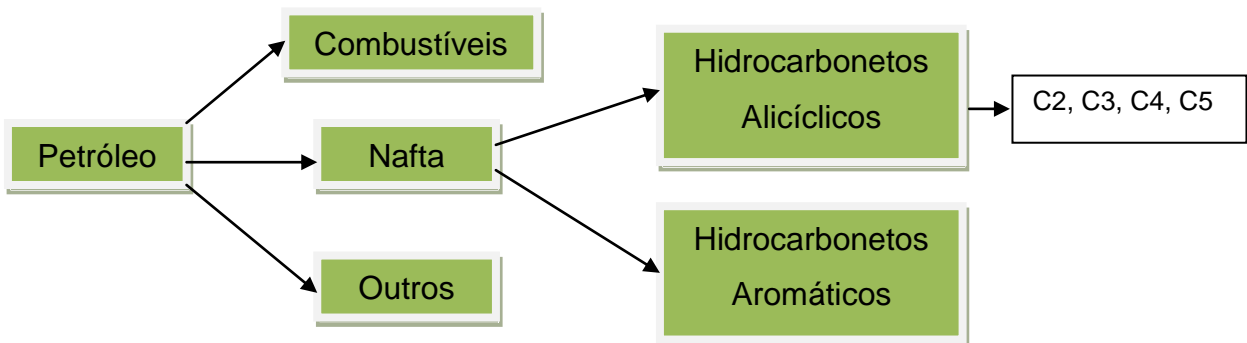
2 DESCARTE DE PLÁSTICOS E SUA BIODEGRADABILIDADE

2.1 PRODUÇÃO DOS PLÁSTICOS DE ORIGEM FÓSSIL

Para produção de polímeros, as matérias-primas básicas de origem fóssil são petróleo ou gás natural.

Partindo do petróleo se obtém como produtos principais os combustíveis (gasolina, diesel, querosene) e a nafta. A nafta é enviada para as Centrais Petroquímicas onde, através do processo de craqueamento térmico, são extraídos hidrocarbonetos alicíclicos e aromáticos. Os principais hidrocarbonetos alicíclicos são eteno, propeno, butadieno 1,3, isopreno. Que são os monômeros básicos para produção de polímeros plásticos e elásticos. A Figura 1 mostra de forma esquemática a cadeia de produção via petróleo.

Figura 1 - Cadeia Produtiva via Petróleo



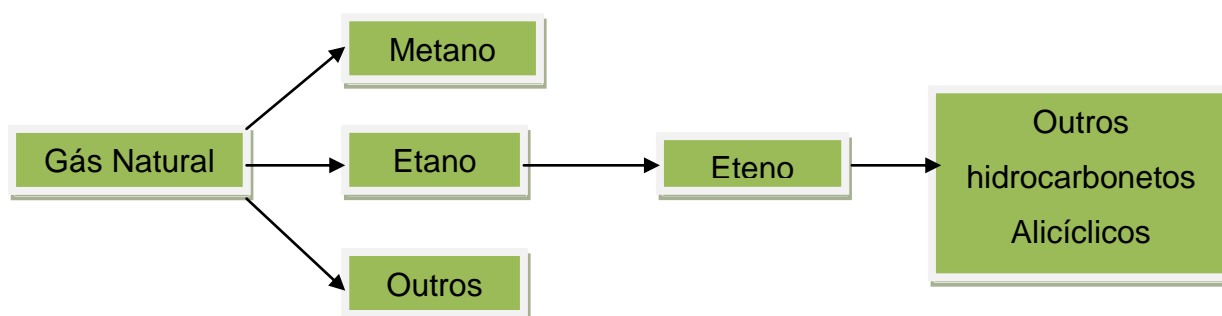
Fonte: trabalho do autor

Em média o petróleo bruto possui cerca de 70% de combustíveis e apenas entre 3% e 15% de nafta, a depender se ele é um “óleo pesado” ou “óleo leve”. Com as tecnologias atuais usadas no Brasil, a conversão para C2 (eteno) se situa entre 25 e 30%, conforme dados de PEREIRA, Carlos, 2013. Ressalte-se que as refinarias do Brasil não produzem nafta em quantidade suficiente para o consumo das Centrais Petroquímicas, que importam hoje cerca de 60% de suas necessidades.

Partindo do gás natural se obtém o metano e o etano como componentes principais, além de CO₂, água e nitrogênio. O gás natural encontra-se em jazidas

associadas ou não associadas ao petróleo, e também em rochas. Uma vez separado, o etano é transformado em eteno nas Centrais Petroquímicas que sejam construídas com tecnologia apropriada. No Brasil nenhuma das Centrais Petroquímicas foi projetada para processar gás natural. Na década de 1990, a pedido da Copene (atual Braskem), a Promon Engenharia em Salvador realizou estudos de viabilidade técnica e econômica para processamento do gás natural na produção de eteno, porém esses estudos foram descartados na época, por apresentarem um baixo retorno financeiro. A Figura 2 mostra de forma esquemática a cadeia de produção via gás natural.

Figura 2 - Cadeia Produtiva via Gás Natural



Fonte: trabalho do autor

2.2 O IMPACTO AMBIENTAL DA PRODUÇÃO DOS PLÁSTICOS

ROCKSTROM, Johan et al, 2009, publicaram na revista Nature, volume 461, o artigo “Fronteiras do Sistema Terrestre” destacando e quantificando nove fronteiras do sistema terrestre que deveriam ser respeitadas para se evitar grandes catástrofes ambientais e climáticas. Essas nove fronteiras são:

- Mudanças climáticas
- Perda da biodiversidade biológica
- Interferência nos ciclos globais de nitrogênio e fósforo
- Acidificação dos oceanos
- Uso da água potável
- Alterações no solo
- Aerossóis na atmosfera

- Ozônio na estratosfera
- Poluição química

De acordo com ROCKSTROM as três primeiras dessas fronteiras já foram ultrapassadas. Entre elas, a perda da biodiversidade é atualmente um dos maiores problemas ambientais do ecossistema global do planeta. No capítulo 2 do *Living Planet Report 2012 – Biodiversity, Biocapacity and Better Choices*, publicado pela organização *WWF International*, esse problema é também ressaltado.

De acordo com FRANCHETTI, 2006, o plástico, de origem fóssil, leva na natureza mais de 100 anos para se biodegradar constituindo-se em um lixo que contribui para as inundações nas cidades, geração de gás metano e redução da biodiversidade, antes de seu ciclo de vida ser fechado. Os animais marinhos e algumas aves confundem sacolas, copos, restos de embalagens, e outros materiais plásticos que boiem na água, com águas vivas, medusas e outros seres da sua cadeia alimentar. A ingestão desses materiais plásticos causa grandes mortandades, existe caso de baleia morta com até 800 Kg de plásticos no estômago. Segundo dados do Greenpeace, morrem anualmente cerca de um milhão de animais marinhos em decorrência da ingestão de materiais plásticos. CLÁUDIO, 2011 divulgou no jornal A Folha de São Paulo de 6/9/2011, caderno C, página 7 o resultado de estudos realizados, a convite do governo da Noruega e do Greenpeace, no arquipélago de Svalbard, no mar de Barents, uma das regiões mais remotas do mundo, que fica a apenas 1.300 km do Polo Norte. O estudo mostrou que nessa região, apesar de remota, já se observa a presença de plásticos boiando no oceano. O estudo também mostrou que o norte do oceano pacífico abriga o que está sendo chamada “Grande Mancha de Lixo”, que é uma zona de aproximadamente 15 milhões de km² (quase o dobro do território brasileiro) na qual a água concentra uma grande quantidade de plásticos bionado.

Os problemas referentes às inundações e à geração de metano nos lixões e aterros são minimizados se o plástico for do tipo oxibiodegradável. Todavia, como ele apenas se fragmenta em partículas, sua presença pulverizada nos mares, rios e lagos continuará a causar riscos de perda da biodiversidade. Segundo SALES, estamos vivendo um momento crítico para a humanidade. Vários limites do planeta Terra,

relacionados à sua capacidade de autoregulação, já foram extrapolados, o que compromete muito a sustentabilidade de várias espécies, sobretudo a espécie humana. A Terra tem um sistema de compensações de temperatura, pressão e umidade, que mantém um equilíbrio dinâmico natural, em todas as suas regiões. Este comportamento é chamado de autoregulação, o qual determina o clima em cada parte do planeta.

ARUTCHELVI, J. et al, 2008, relatam experiências mostrando as dificuldades da biodegradação das poliolefinas em geral. Os autores apontam os quatro principais fatores que dificultam a biodegradação de plásticos como o polietileno e o polipropileno, que são: longas cadeias de carbono com alta resistência a hidrólise, presença de antioxidantes e estabilizadores para impedir a oxidação atmosférica, alto peso molecular (acima de 10.000), alta densidade.

Plástico Biodegradável são aqueles que são degradados no máximo em seis meses, digeridos pela ação de microorganismos, tais como fungos, bactérias e algas, gerando CO₂, CH₄, H₂O e biomassa, em busca da energia necessária à vida, atendendo às normas especificamente elaboradas para definir o conceito de biodegradação. Entre essas normas se encontram a ASTM D6954-04 (EUA), TC 249/WG9 (*European Organization for Standardization*), a BS EN ISO 1343 2:2000 (Inglesa) e as NBRs ABNT 15448-1 e 15448-2 de 2008.

Nesse sentido, conforme relata FRANCHETTI, 2008, na década de 1990 foi criada uma parceria entre o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas), a COPERSUCAR e a USP (Universidade de São Paulo) iniciando estudos para produção de polímeros biodegradáveis a partir de derivados da cana-de-açúcar com propriedades físicas e mecânicas semelhantes às dos plásticos de origem petroquímica.

As indústrias vêm apresentando um paliativo para tentar acelerar os processos metabólicos dos plásticos, procurando facilitar a quebra das ligações carbono-hidrogênio com a adição de aditivos químicos. Esses aditivos normalmente são o amido, sais de ferro ou de manganês. Todavia, esse processo de oxidação necessita calor ou energia para ser eficaz. A oxidação faz com que o polímero seja “quebrado”. Esses plásticos são denominados “oxibiodegradáveis”. Como não atendem às normas de biodegradação, não há o reconhecimento desses plásticos como sendo “biodegradáveis”. Uma experiência realizada no Brasil FECHINE, 2008, com um tipo de

plástico oxibiodegradável vendido no mercado nacional, constatou que, apesar do plástico se fragmentar e virar pó, ele não era totalmente consumido por microorganismos, condição necessária para ser considerado “biodegradável”.

De acordo com FECHINE, 2008, a biodegradabilidade dos polímeros oxibiodegradáveis é considerada um assunto polêmico na comunidade científica internacional. Uma corrente de estudiosos duvida se eles são, de fato, biodegradáveis. Para entender a controvérsia sobre os polímeros oxibiodegradáveis, é importante, primeiro, compreender como ocorre o processo de biodegradação desses plásticos e, em seguida, saber como eles são produzidos.

A oxibiodegradação acontece em dois estágios. No início, o plástico é convertido, pela ação de oxigênio, da temperatura ou da radiação ultravioleta, em fragmentos moleculares menores. Em seguida esses fragmentos se biodegradam, o que significa que são convertidos em dióxido de carbono, água e biomassa, por microorganismos decompositores. Para fomentar tal característica, os fabricantes misturam um aditivo pró-oxidante a polímeros convencionais, como polipropileno, polietileno ou outros mais usados para confecção de sacos e outros produtos plásticos. O aditivo pró-oxidante acaba por tornar o polímero supostamente biodegradável. Quando descartado em aterros ou lixões, o aditivo quebraria as longas cadeias moleculares que formam os polímeros, conferindo-lhes as características necessárias para serem consumidos pelos microorganismos presentes no solo:

Segundo FECHINE, 2008, a única diferença dos polímeros oxibiodegradáveis para os polímeros convencionais, é que apresentam maior tempo de fragmentação. O aditivo pró-oxidante apenas fragmenta o plástico sem torna-lo biodegradável, de acordo com as normas ABNT NBR 15448 (Brasil), BS EM ISO 13432 (Inglaterra), TC 249/WG9 (Organização Europeia de Padronização), ASTM D6954-04 (EUA). Essas são as normas de biodegradação aceitas internacionalmente. Mesmo assim, para que a fragmentação ocorra, o polímero precisa estar submetido a uma radiação ultravioleta na presença de determinada temperatura, e ser descartado em solo apropriado, com pH, umidade, e presença de microorganismos que permitam a posterior ocorrência da biodegradação. (VASCONCELOS, 2008, p.1)

O experimento conduzido por FECHINE, 2008 comparou a degradação de duas amostras de polipropileno, uma delas contendo aditivos pró-oxidantes e outra sem

essas substâncias. Na primeira etapa do trabalho, as duas amostras foram previamente fotodegradadas numa câmara de envelhecimento acelerado com emissão de radiação ultravioleta para simular a fotodegradação que os plásticos sofrem num aterro sanitário ou lixão em função da radiação solar que incide sobre eles. As amostras foram submetidas a diferentes tempos de radiação, sendo que a mais longa exposição correspondeu há 480 horas, ou 20 dias, na câmara de envelhecimento. Ao final desse período, o polímero com aditivo pró-oxidante encontrava-se em avançado estado de decomposição. O que foi avaliado pela massa molar das duas amostras, antes e depois do ensaio na câmara de envelhecimento. O aditivo pró-oxidante acelerou a fotodegradação de forma intensa, quando comparado à amostra com polímero convencional. Para avaliar se, além de fragmentado, o polímero se torna biodegradável, as duas amostras foram, então, submetidas a testes de biodegradabilidade em um terreno previamente preparado. Constatou-se que não houve perda significativa de massa para ambas as amostras, ou seja, nenhuma das duas amostras foi consumida pelos microorganismos do solo durante o tempo investigado. Portanto, FECHINE, 2008, mostrou que o aditivo acelera a fragmentação do polímero, mas não o torna biodegradável. (VASCONCELOS, 2008, p.1). Pelo fato de apenas ficar subdividido em partículas pequenas, a alternativa do plástico oxibiodegradável passa a ser, literalmente, uma solução do tipo “jogar o lixo para baixo do tapete”.

Além dos plásticos oxibiodegradáveis, estão sendo fabricados plásticos com eteno obtido a partir do etanol, os chamados “plástico verde”, todavia, o monômero continua sendo o mesmo hidrocarboneto obtido a partir da nafta, ocasionando, quando do descarte do plástico, os mesmos problemas de não biodegradabilidade. O mais adequado seria denominá-los como “Plásticos Agrícolas”, ou como plásticos produzidos a partir de matéria-prima de origem renovável.

Os plásticos levam centenas de anos para serem biodegradados e se acumulam no meio ambiente, tendo aumentado em cerca de cem vezes no oceano pacífico, conforme dados do Instituto Oceânico Scripps dos EUA, publicados na Folha de São Paulo de 10/5/2012. Os plásticos tradicionais, que possuem na estrutura apenas carbono e hidrogênio, de acordo com as normas acima mencionadas, não são substâncias biodegradáveis. Para serem biodegradados, esses necessitam de

tratamento prévio. De acordo com ARUTCHELVI, J. et al, 2008, “a degradação implica no decréscimo do peso molecular, da viscosidade e da formação de novos grupos funcionais semelhantes à carbonila e hidroxila”.

Dessa forma, sugere-se que substâncias que tenham em sua composição grupos carbonila ou hidroxila venham a ser os monômeros para a produção de plásticos realmente biodegradáveis.

Os desenvolvimentos tecnológicos na produção de plásticos no Brasil apresentam inovações denominadas “plástico oxibiodegradável” e “plástico verde” que não podem ser classificados como biodegradáveis pelas normas específicas.

2.3 DESCARTE DE PLÁSTICOS NO BRASIL

No Brasil, em 2012, de acordo com o Panorama de Resíduos Sólidos 2012, página 30, da ABRELPE os plásticos correspondem a 13,5% da massa total de resíduos descartados.

A Tabela 3, adaptada com dados da coleta de resíduos do Panorama ABRELPE 2012, mostra as quantidades e composição em peso dos RSUs gerados 2012, excluídos os resíduos orgânicos. Sem considerar os resíduos orgânicos, os plásticos representam 42,3% do total.

Tabela 3: Quantidades e Composição dos Resíduos Recicláveis em 2012

Material	Quantidade (t/a)	Percentual
Metais	1.819.173	9,1%
Papel, papelão	8.217.642	41,1%
Vidro	1.505.522	7,5%
Plásticos	8.468.563	42,3%
Total	20.010.901	100,0%

Fonte: Panorama ABRELPE 2012, páginas 28 e 30

Segundo dados publicados na revista *New Scientist*, de 11/09/2004, o mundo produz cerca de um milhão de sacos plásticos por minuto, ou seja, mais de 500 bilhões de sacos por ano. Cerca de 90% das embalagens plásticas viram lixo, no máximo, com cerca de seis meses depois de compradas. Cerca de 80% de todos os plásticos são usados apenas uma vez e depois descartados. No caso particular dos copos plásticos, se alinharmos a produção mundial de apenas um dia, colocando um copo após o outro sem encaixe, eles farão um círculo ao redor da Terra

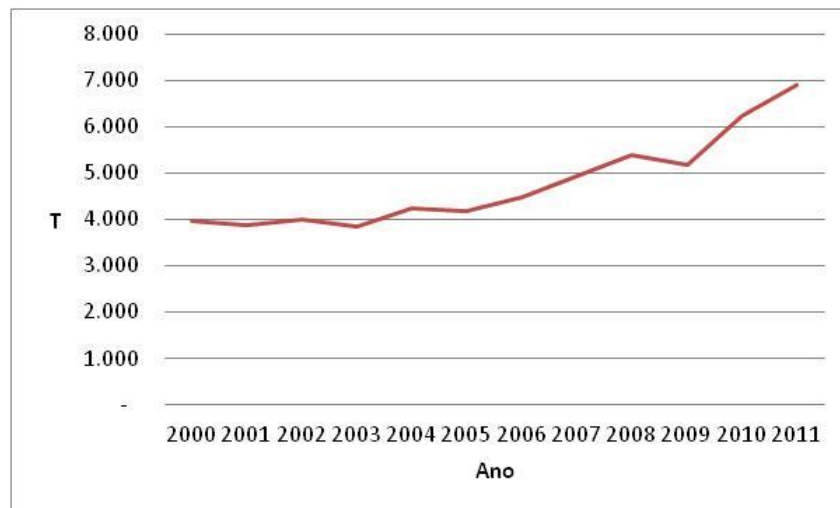
Segundo dados da apresentação Institucional da empresa RES (*Reliable Ecological Solutions*) S/A, 56% do lixo plástico descartado é constituído por embalagens em suas mais diversas formas. Estes materiais contribuem com o entupimento de galerias, causando alagamentos, geração de gás metano por facilitar a proliferação de microorganismos anaeróbicos, e mortes ao serem ingeridos por mamíferos marinhos.

Em sua maioria os plásticos descartados são na forma de garrafas PETs, sacolas e embalagens. Esses plásticos, na forma como atualmente são produzidos, não

são biodegradáveis, permanecendo no meio ambiente por períodos que variam entre 100 e 400 anos. (FRANCHETTI, 2006).

Segundo dados do Panorama de Resíduos Sólidos 2012 - ABRELPE, o consumo aparente de plásticos no Brasil passou de 3.983 mil toneladas em 2000 para 6.894 mil toneladas em 2011, conforme mostra a Figura 3. Ou seja, entre 2000 e 2011 houve um aumento de 56% no consumo de plásticos enquanto a população cresceu cerca de 15% de acordo com o dados do IBGE. O aumento do percentual de plásticos descartados no período pode ser justificado também pela migração de pessoas das classes “E” para a “C” e da “C” para “B”.

Figura 3: Gráfico da Evolução Anual do Consumo Aparente de Plásticos no Brasil



Fonte: Panorama ABRELPE 2012

No cenário mundial, de acordo com dados da ABIPLAST (2012, p. 17-18), o Brasil representou em 2011 apenas 2% da produção de plásticos, sendo os maiores produtores a China com 23%, a Europa com 21% e Estados Unidos, México e Canadá juntos com 20%. Os demais 34% estão divididos entre Japão, demais países da América Latina, África e Oriente Médio. A produção mundial de plásticos no Brasil em 2011 foi de 280 milhões de toneladas, representando um crescimento de 4% em relação ao ano de 2010.

Conforme ABRELPE 2012, no Brasil, aproximadamente, 89% das cidades ainda não possuem aterros sanitários adequados, apesar da Política Nacional de resíduos

Sólidos ter determinado a data de 2 de agosto de 2014 para erradicação dos lixões. Em consequência, o aumento da geração de resíduos sólidos que vem ocorrendo faz aumentar os problemas ambientais causados pelos plásticos no lixo descartado. A facilidade para descarte de plásticos usados em embalagens é muito grande. No Brasil, são distribuídos, gratuitamente, pelos supermercados cerca de um bilhão de sacos plásticos por ano. Não temos a cultura de, pelo menos, selecionar e coletar de forma seletiva os diferentes tipos de RSU.

Com dados da Associação Brasileira da Indústria de Plástico, ABIPLAST 2012, a tabela 4 mostra a evolução da quantidade de plásticos reciclados no Brasil entre 2008 e 2011.

Tabela 4: Evolução das Quantidades de Plásticos Reciclados no Brasil

Ano	2008	2009	2010	2011
Plásticos Reciclados (mil t)	980	929	953	1.077

Fonte: ABIPLAST, Perfil 2012, p.26

Essa quantidade representou em 2011, o percentual de 14,4% do consumo aparente de plásticos. Considerando para 2012 esse mesmo percentual para os plásticos reciclados e um aumento da reciclagem igual ao aumento da capacidade instalada, que foi de 16,5% conforme dados da página 103 do panorama de Resíduos sólidos 2012 da ABRELPE, e considerando em 57,1% a participação dos PETs, conforme dados da página 104 mesma fonte, temos na Tabela 5 as quantidades e composição dos plásticos reciclados em 2012.

Tabela 5: Quantidades e Composição dos Plásticos Reciclados em 2012

Plásticos	Quantidade (10^3 t/a)	Percentual da Reciclagem	Percentuais entre os Reciclados
Reciclados	1.254,71	14,8%	
PETs	716,44		57,1%
Outros	538,27		42,9%
Não Reciclados	7.213,85	85,18%	
Total	8.468,56	100,0%	

Fonte: Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2012

Ou seja, em 2012, foram recicladas 1.254.710 toneladas de plásticos, e descartadas 7.213.850 toneladas que certamente contribuíram para algum impacto ambiental (entupimentos de galerias, geração de metano, etc).

No *ranking* mundial de reciclagem de materiais plásticos, de acordo com dados de 2012 da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico publicado pela ABIPLAST, o Brasil encontra-se em 10º lugar, com o percentual de 22% de reciclagem. Esse percentual de reciclagem indicado é maior do que o valor calculado com base nos dados da ABRELPE, que é de apenas 14,8%. Também com os dados publicados pela ABIPLAST, o País que se encontra em primeiro lugar em reciclagem é a Suécia, e nela o percentual de reciclagem não passa de 35%. Considerando que a população da Suécia possui maior educação ambiental que o Brasil, é improvável que venhamos a atingir seu índice nas próximas décadas. Mesmo assim, ainda que venhamos a atingir esse mesmo percentual da Suécia, a quantidade descartada de materiais plásticos seria ainda de 3.050.430 toneladas por ano.

2.4 METABOLISMO E BIODEGRADABILIDADE

Nos seres vivos, substâncias estão constantemente sendo sintetizadas e fragmentadas em frações menores, de forma a manter as células em um estado dinâmico. O metabolismo é a soma total de todas as reações químicas envolvidas na manutenção do estado dinâmico das células. De acordo com BETTELHEIM, 2012:

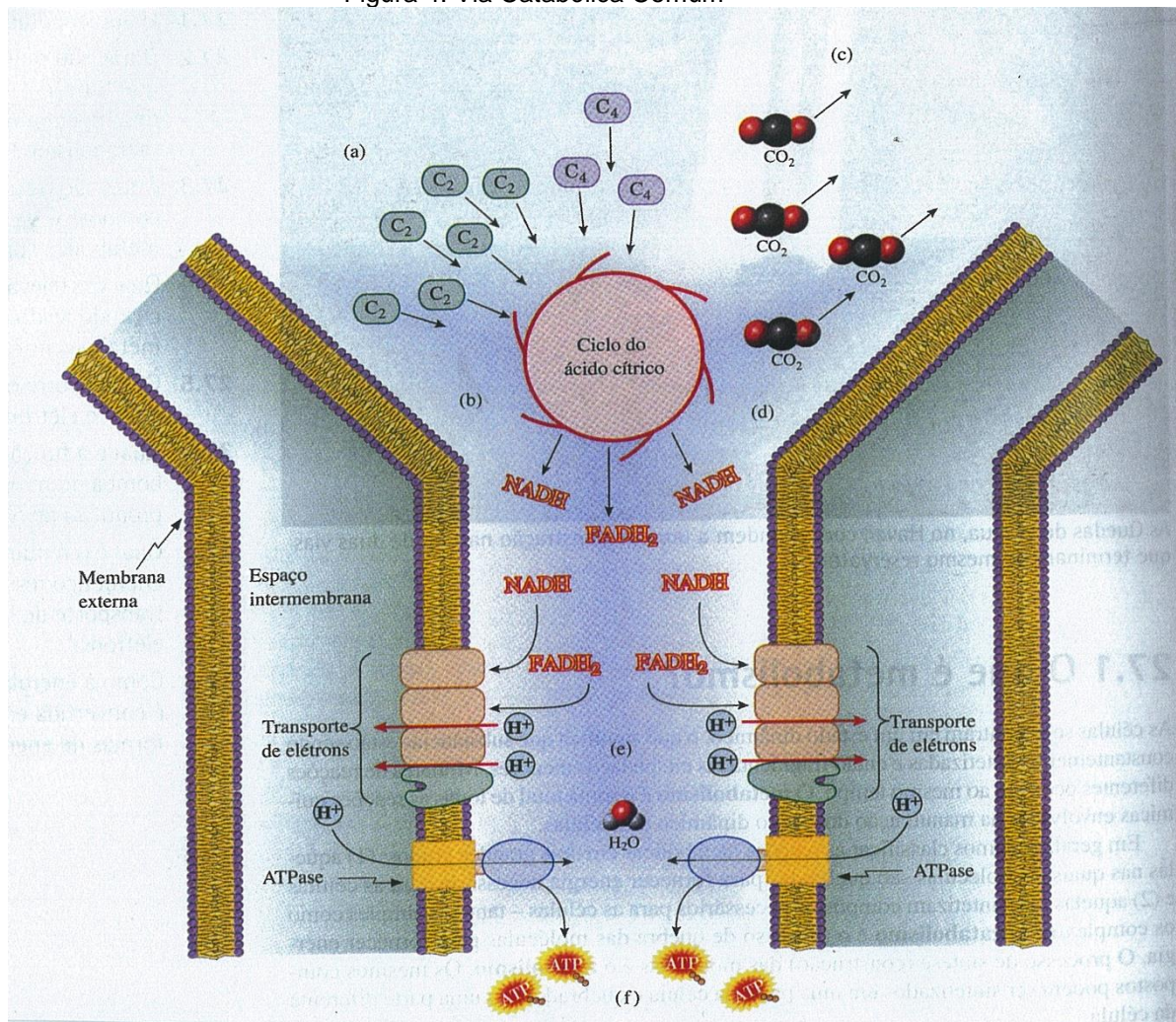
As reações metabólicas se classificam em dois grandes grupos: aquele nas quais as moléculas são quebradas para fornecer energia necessária para as células, chamado de “catabolismo”; e aquele que sintetizam compostos necessários para as células, chamado de “anabolismo”.

Apesar de haver um grande número, apenas umas poucas reações químicas dominam o metabolismo celular. São dessas reações químicas que a energia armazenada nos alimentos se convertem na energia necessária aos seres vivos.

Diversos tipos de compostos podem servir como combustível para se obter energia a partir dele. Os organismos utilizam vias para cada tipo de composto. Todas essas diferentes vias convergem para uma via catabólica comum, que é ilustrada no diagrama esquemático representado na Figura 4, copiada da página 674 do livro “Introdução à Química Geral, Orgânica e Bioquímica”, de Frederick A. Bettelheim e colaboradores.

Nessa figura de forma ilustrativa, mostra os diversos alimentos, representados por (a), que após as reações metabólicas, recebem ácido cítrico, representado por (b), ocasionando a formação de CO_2 e das enzimas NADH e FADH. Desse processo resulta a formação de H_2O e da ATP (Adenosina Trifosfato) que é a molécula transportadora de energia. (BETTELHEIM, 2012, p.673)

Figura 4: Via Catabólica Comum



Fonte: BETTELHEIM, Introdução à Química Orgânica, p. 674

Conforme descreve WINTER, 2011:

A química dos seres vivos é, em grande parte, a química dos compostos carbonilados. Um grupo carbonilado é um grupo $-C=O$, ou em outras palavras, um átomo de carbono em ligação dupla com o oxigênio. Um grupo carbonilado não é considerado por si só um grupo funcional; pelo contrário, é considerado um componente em alguns dos grupos funcionais mais importantes, incluindo os aldeídos, as cetonas, os ésteres, as aminas, e os ácidos carboxílicos.

A maioria das reações do corpo é de reações de carbonilados (inclusive as reações no Ciclo de Krebs, na glicose e nas sínteses dos ácidos graxos e policetídeos).

Em um processo metabólico ocorrem diversas reações químicas, resultando na liberação de CO_2 e H_2O , se o ambiente for aeróbico. Grande parte das reações do corpo dos seres vivos é de carbonilados, conforme afirma Winter, sendo de se esperar

que substâncias que já possuem em suas moléculas radicais hidroxila ou carbonila sejam mais favoráveis a serem metabolizadas em um meio aeróbico, do que aquelas que somente possuem as ligações carbono-hidrogênio. Essa é uma hipótese que necessita de confirmação, e que é uma das sugestões dessa dissertação para trabalhos futuros.

Do ponto de vista ambiental, os processos industriais que utilizam matérias-primas, que já possuam o radical hidroxila (caso do etanol), para obter um hidrocarboneto (caso do processo de transformação do etanol em eteno), são processos que deveriam ser evitados, porque transformam uma substância biodegradável, o etanol, em outra de difícil biodegradabilidade que é um hidrocarboneto. É o caso do plástico dito "verde" produzido pela Braskem em sua unidade do Rio Grande do Sul.

2.5 VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

De um modo geral diversos fatores controlam a velocidade das reações químicas. Entre estes fatores destacam-se a eletronegatividade e a energia de ligação entre os átomos que constituem as moléculas.

A Tabela 6, adaptada de Winter (2011, p.28), mostra as eletronegatividades do carbono, do hidrogênio e do oxigênio. Quanto maior a diferença de eletronegatividade entre os átomos, mais fraca tenderá a ser a ligação entre eles. Observa-se então que a ligação carbono-hidrogênio tende a ser uma ligação mais forte do que a ligação carbono-oxigênio.

Tabela 6: Eletronegatividades do Carbono, Hidrogênio e Oxigênio

Elemento	C	H	O
Eletronegatividade	2.5	2.1	3.5

Fonte: WINTER, 2011, p.28

A Tabela 7 mostra a energia de ligação entre algumas formas dos átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio.

Quanto maior for a energia de ligação entre os átomos, maior será a tendência para a estabilidade química. Observa-se que a energia de ligação entre o carbono e o oxigênio é menor do que as ligações do carbono com o hidrogênio.

Ressalte-se que, como não estão sendo analisadas a simetria e o grau de recobrimento dos orbitais compartilhados nas ligações covalentes, a hipótese de que as ligações carbono-hidrogênio venham sempre a ser ligações mais fortes do que as ligações carbono-oxigênio, precisa de comprovação. A comprovação dessa hipótese é um dos trabalhos futuros que está sendo sugerido.

Tabela 7 – Energias médias de ligação

Ligação	Energia em kcal/mol
C≡C	197
C=C	141
C-H	99
C-O	80
C-C	79

Fonte: CAMPBELL, 1965, pg. 62

3. INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA

3.1 CANA-DE-AÇÚCAR, DERIVADOS E SUBPRODUTOS

Para produção de polímeros de fontes renováveis, uma matéria prima que poderá também ser usada é o etanol, que pode ser obtido tanto da cana-de-açúcar (caso do Brasil) quanto do milho (caso dos Estados Unidos), da beterraba, da madeira, ou de outras biomassas passíveis de produzir açúcares. A cana-de-açúcar é uma planta oriunda das regiões tropicais da Ásia, especificamente da Índia, sendo o Brasil o maior produtor, com cerca de 42% da produção mundial. A Tabela 8 mostra a relação dos dez principais países produtores de cana-de-açúcar, conforme dados do BNDES 2008.

Tabela 8: Principais Países Produtores de Cana-de-açúcar em 2008

País	Produção (milhões de toneladas)
Estados Unidos	25
Indonésia	26
Austrália	30
Colômbia	32
Tailândia	40
México	42
Paquistão	50
China	80
Índia	240
Brasil	420

Fonte: BNDES - BIOETANOL DA CANA-DE-AÇÚCAR, 2008, p.73

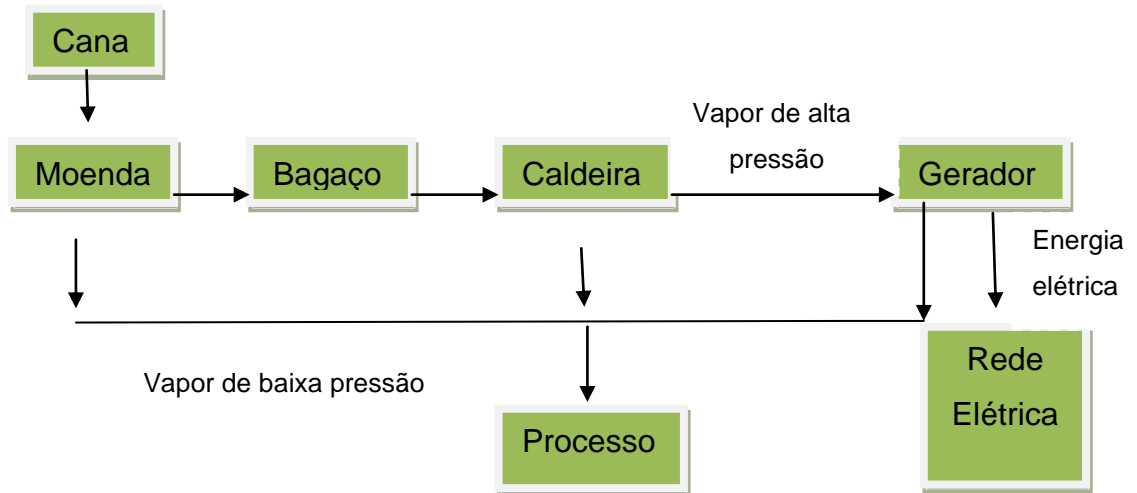
De acordo com dados da UNICA (União das Indústrias da Cana-de-açúcar, está sendo projetada uma produção de cana-de-açúcar de cerca de 600 milhões de toneladas para a safra 2013/2014. Atualmente a produtividade média é de 80 toneladas de cana por hectare/ano.

A industrialização da cana-de-açúcar produz principalmente dois produtos, que são base de sustentação da indústria da cana, que é o açúcar e o etanol. Existem dois tipos de indústrias para o processamento da cana-de-açúcar denominadas “Usinas de Cana-de-açúcar” e as “Destilarias Autônomas”. As Usinas de Cana-de-açúcar têm no açúcar seu produto principal, obtendo como subproduto o etanol. A proporção entre

eles é de aproximadamente 70 litros de etanol para cada tonelada de açúcar produzida. As Destilarias Autônomas não produzem açúcar, sendo toda a cana direcionada para obtenção do etanol. O etanol obtido tanto nas Usinas quanto nas Destilarias é chamado de “Etanol de primeira geração”, sendo a produtividade média atual de 7.000 litros de etanol por hectare/ano de cana plantada. (SILVA, 2008).

Tanto nas Usinas, quanto nas Destilarias, obtém-se como resíduo o bagaço da cana, que é utilizado como combustível nas caldeiras para geração do vapor. Este vapor alimenta centrais de cogeração para produção da energia elétrica necessária à indústria, extraindo vapor em pressão mais baixa para uso no processo. Dessa forma o processo de produção de etanol é autossuficiente em energia elétrica. A Figura 5 mostra um esquema típico do aproveitamento energético do bagaço da cana para cogeração nas Usinas de Açúcar e nas Destilarias Autônomas.

Figura 5: Esquema Típico do Aproveitamento Energético do Bagaço da Cana-de-açúcar



Fonte: Trabalho do autor

Dependo dos parâmetros do sistema de cogeração e do uso de geradores e turbinas adequados, poderá haver ainda excedentes de energia elétrica e de bagaço, conforme mostrado na Tabela 9, e de acordo com o BNDES 2008. Estes números consideram uma produção de 280 kg de bagaço, com 50% de umidade, por tonelada de cana a vapor, para o processo com 2,5 bar (pressão manométrica) e uso de turbinas a vapor com contrapressão.

Tabela 9: Capacidades Excedentes de Energia Elétrica e Bagaço

Parâmetros do Sistema de Cogeração	Consumo de vapor no Processo (kg/tcana)	Energia Elétrica Excedente (kw/tcana)	Bagaço Excedente (kg/tcana)
21 bar, 300°C	500	10,4	33
42 bar, 400 °C	500	25,4	50
42 bar, 450 °C	500	28,3	48

Fonte: BNDES - Bioetanol da CANA-DE-AÇÚCAR, 2008, p.113

De acordo com dados da ÚNICA (União das Indústrias da Cana-de-açúcar) a produção de cana-de-açúcar na safra 2012/2013 foi de 588.370 mil toneladas. Considerando essa produção, e a geração excedente de 21,4 kw/tcana (média aritmética dos valores da Tabela 9), concluímos que as Usinas e Destilarias possuem capacidade de contribuir com 12,56 GW de energia elétrica na matriz energética brasileira. Esse valor é aproximadamente, igual à atual capacidade instalada de todas as centrais térmicas brasileiras que usam combustíveis de origem fóssil. Atualmente, as Usinas e Destilarias brasileiras contribuem na matriz energética brasileira com cerca de apenas 4 GW.

Atualmente o excedente do bagaço da cana é utilizado como matéria prima para produção de papel. No entanto, quando a localização das unidades é distante do ponto de consumo o bagaço passa a ser apenas um resíduo a ser descartado. Nesses casos, visando não ter que absorver os custos dos descartes, as usinas e destilarias simplesmente permitem que o bagaço contenha um maior teor de umidade, com conseqüente menor poder calorífico, de forma a ser todo consumido nas caldeiras durante a geração do vapor.

O bagaço da cana, como toda biomassa, pode ser considerado como uma forma indireta de energia solar, e na sua produção o balanço de carbono é negativo, conforme mostrado na Tabela 10. Ou seja, a indústria da cana-de-açúcar, projetada e operada com eficiência energética adequada, e havendo redes de distribuição de energia elétrica adequada e distribuída adequadamente, poderá reduzir significativamente o consumo de combustíveis de origem fóssil no Brasil.

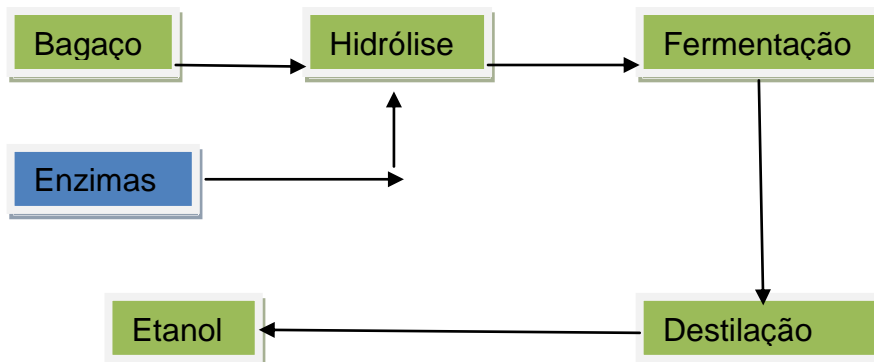
3.2 ETANOL DE PRIMEIRA GERAÇÃO

Conforme explicado, o etanol obtido diretamente do caldo da cana é chamado de “Etanol de Primeira Geração”. Na sua produção são gerados 280 kg de bagaço (considerando 50% de umidade) por tonelada de cana. Essa geração de bagaço permite a geração da energia elétrica necessária ao processo das Usinas de Açúcar e das Destilarias Autônomas, com excedentes, conforme explicado no item 3.1.

3.3 ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO

O Etanol de segunda geração é o obtido por hidrólise do bagaço e da palha da cana-de-açúcar. Para sua produção, conforme ilustrado na Figura 4, o bagaço é previamente tratado para desestruturar o tecido vegetal e tornar as fibras de celulose mais suscetíveis à ação de enzimas. Em seguida, é feita a hidrólise, onde as enzimas são adicionadas ao bagaço para quebrar as ligações químicas da celulose convertendo-as em açúcares. Os açúcares passam então pelos processos de fermentação e destilação, semelhantes aos processos tradicionais da produção de etanol de primeira geração, obtendo-se o chamado “Etanol de Segunda Geração”. A Figura 6 mostra esse processo de forma simplificada.

Figura 6: Esquema da produção do etanol de segunda geração.



Fonte: Trabalho do autor

O etanol de segunda geração também pode ser obtido a partir da celulose contida na palha da cana-de-açúcar, do sabugo e da palha do milho, ou em outros resíduos agrícolas, como os da madeira e do trigo. Com o aproveitamento do bagaço e

da palha da cana, segundo dados de empresa Novozymes e do Centro de Tecnologia Canavieira, é estimado um aumento na produção de etanol no Brasil entre 30 e 50% com a mesma área de cana plantada.

Infelizmente, apesar de possuir matéria-prima abundante, o Brasil não está na dianteira da corrida pela produção do etanol de segunda geração. Das 61 (sessenta e uma) usinas de etanol de segunda geração anunciadas no mundo, somente uma é brasileira. Essa única empresa brasileira, que tem previsão de entrar em operação em 2014, pertence à GraalBio, e está sendo instalada no município de São Miguel dos Campos, em Alagoas, com capacidade prevista para 82 milhões de litros por ano.

Nas pesquisas para produção do etanol de segunda geração no Brasil destacam-se:

- Rio de Janeiro: o CENPES possui um reator para desenvolvimento da tecnologia de hidrólise enzimática do bagaço da cana-de-açúcar.
- Campinas: no Centro de Ciência e Tecnologia do Bioetanol, a Petrobras mantém um programa de pesquisa que envolve diversas universidades brasileiras e entidades fora do Brasil.
- São Paulo: A Fundação de Apoio a Pesquisa do Estado de São Paulo, o Centro de Tecnologia da Cana, e a DEDINI Indústrias de Base possuem uma planta piloto para produção de etanol de segunda geração.

O aumento da produção de etanol na segunda geração não aumenta a área cultivada, porque utiliza a palha e o bagaço gerados, e tem expectativa de preço inferior ao etanol da primeira geração, visto que partirá de uma matéria-prima de custos depreciados.

3.4 O ETANOL COMO MATÉRIA-PRIMA NA INDÚSTRIA QUÍMICA

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de etanol, ficando atrás dos EUA, que produz atualmente cerca de 50 bilhões de litros por ano. Para a safra 2013/14 é estimado no Brasil a produção de 23 bilhões de litros de etanol, sendo 14 bilhões de etanol hidratado e 9 bilhões de etanol anidro.

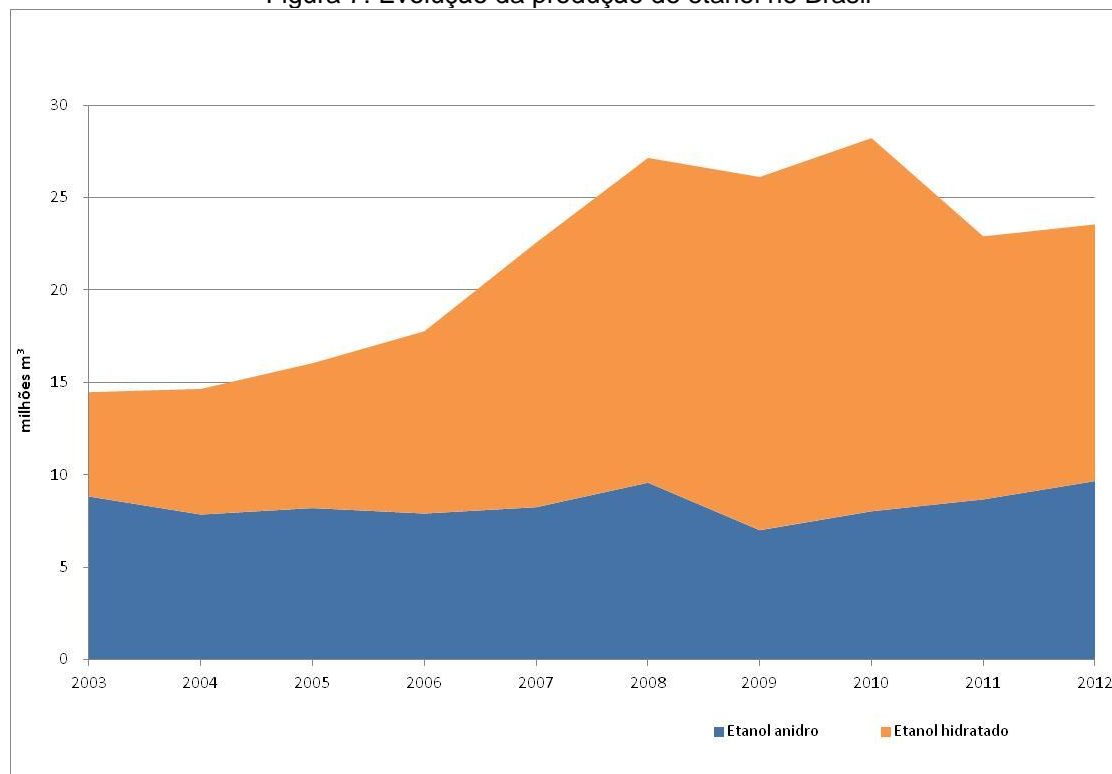
Fazendo uma comparação entre a nafta e o etanol, sob o ponto de vista químico, a principal diferença é que a nafta é constituída por substâncias do grupo da função “hidrocarbonetos”, e o etanol pela função do grupo “álcool”. Basicamente a função do grupo “álcool” se diferencia das substâncias do grupo “hidrocarbonetos” por possuírem em suas moléculas o oxigênio na forma do radical hidroxila, ligados à cadeia de carbono-hidrogênio, que constituem os hidrocarbonetos.

A Figura 7 mostra, com dados da ANP (Agência Nacional da Produção de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, a evolução da produção de etanol no Brasil entre os anos de 2003 e 2012. Nessa Figura se observa que a produção de etanol anidro se mantém mais ou menos constante, enquanto a produção de etanol hidratado apresenta oscilações ao longo desse período.

Os principais uso do etanol no Brasil são: na forma anidra como combustível automotivo em mistura com a gasolina, que passa a ser chamada de “gasolina C”, e em laboratórios com reagente químico; e na forma hidratada como combustível automotivo independente, competindo com a gasolina, e como matéria-prima na indústria química. O maior consumo de etanol, tanto na forma anidra como na hidratada, é como combustível automotivo. As oscilações apresentadas na Figura 5 são explicadas pelo fato do etanol hidratado competir em preço com a gasolina. Sempre que a relação de preço etanol hidratado / gasolina é maior ou igual a 0,7 o consumo de etanol hidratado deixa de ser vantajoso, sob o ponto de vista do preço, ocasionando as oscilações que a Figura 5 mostra. O valor dessa relação reflete a diferença do poder calorífico entre o etanol hidratado e a gasolina. Desde o ano de 2010, o governo brasileiro mantém o preço da gasolina menor do que deveria ser, como meio de controle da inflação. Em consequência, a relação etanol hidratado / gasolina se mantém, na maioria dos

Estados, acima de 0,7 ocasionando redução de consumo e uma capacidade ociosa na produção de etanol hidratado.

Figura 7: Evolução da produção de etanol no Brasil



Fonte: Anuário Estatístico da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustível)

O etanol é uma substância biodegradável, e ao ser ingerido é rapidamente absorvido pelo organismo. (MARZZOCO, 2007). A principal razão da biodegradabilidade é que na molécula do etanol há união do radical hidroxila aos átomos da cadeia carbono-hidrogênio. Podemos dizer que o metabolismo do etanol confunde-se com o metabolismo de carboidratos, lipídios e proteínas. Nesse aspecto a transformação do etanol, uma substância biodegradável em eteno, uma substância não-biodegradável, para posterior uso como monômero e em seguida como plástico, é danosa para o meio ambiente.

3.5 DISPONIBILIDADE DE ETANOL NO BRASIL

Enquanto as matérias-primas de origem fóssil são existentes, as de fontes renováveis precisam ser criadas, e, evidentemente, exigem espaço para tal, competindo com a área necessária a outros fins. É sabido que o Brasil possui uma área total de 850 milhões de hectares. Segundo dados do IBGE, e, de acordo com Silva, a área de propriedades rurais é de trezentos e sessenta milhões de hectares (área equivalente a uma Alemanha). A área cultivada é de 76 milhões e setecentos mil hectares, sendo apenas três milhões e seiscentos mil hectares destinados ao cultivo da cana-de-açúcar para produção de etanol. Da área total cultivada, vinte e quatro milhões e quinhentos mil hectares são ocupados por soja, vinte e dois milhões pelo milho e duzentos e onze milhões por pastagens.

Isto significa que menos de 5% da área cultivada é destinada à plantação de cana-de-açúcar que, com a tecnologia atual, produz 7.000 litros de etanol por hectare/ano. Com os desenvolvimentos tecnológicos de novas variedades de cana, desenvolvidas no Brasil pela Embrapa, Copersucar, IAC (Instituto Agrônomo de Campinas), CTC (Centro de Tecnologia Canavieira), entre outras instituições, e considerando a produção de etanol da primeira geração, é esperado para 2020, um aumento na produtividade brasileira de aproximadamente 20%, elevando a produtividade de 7.000 para 8.500 litros de etanol por hectare/ano. (SILVA, 2008)

Com a produção de etanol de segunda geração, a capacidade de produção brasileira será elevada entre 30% a 50%. (SILVA, 2008). Considerando que em 2010 o Brasil produziu 28 bilhões de litros de etanol (ANP, 2012), isso significa dizer que o Brasil, sem necessidade do aumento da atual área plantada de cana-de-açúcar, tem capacidade de produzir pelo menos 42 bilhões de litros de etanol por ano. Evidentemente, no atual cenário não há espaço para consumo de todo esse etanol como combustível automotivo. Essa capacidade ociosa de etanol, em relação ao seu uso como combustível automotivo, sinaliza que o excedente possa ser direcionado para uso como matéria-prima na produção de polímeros plásticos biodegradáveis. Além disso, o fato de existir capacidade ociosa na produção de etanol, significa também que há capacidade ociosa na produção de cana-de-açúcar. Conforme é mostrado no

capítulo 4, tanto do etanol quanto de outros derivados da cana-de-açúcar, é possível se obter polímeros biodegradáveis, bastando para isso que novos monômeros venham a ser pesquisados e desenvolvidos.

Mesmo que o etanol volte a ser usado como combustível automotivo no volume que já foi em 2010, conforme demonstrado a seguir, haverá etanol suficiente para uso como matéria-prima na indústria de polímeros plásticos. Por sua vez, a palha e o bagaço da cana-de-açúcar apresentam excedentes que estão sendo usados como matéria-prima na produção de etanol de segunda geração e como combustível na geração de vapor nas usinas e destilarias autônomas, respectivamente, que também poderiam ser direcionados para a produção de monômeros que levem a polímeros plásticos biodegradáveis. Para demonstrarmos qual seria o volume de etanol necessário à substituição dos plásticos, e que há capacidade suficiente, poderemos tomar como base a quantidade de plásticos não-reciclados, e dados estatísticos do percentual de plásticos nos RSUs, conforme ABRELPE, 2012. Por ser uma tecnologia com índices técnicos conhecidos, apesar de não ser biodegradável, e conseqüentemente não ser aconselhável sob o ponto de vista ambiental, consideraremos como referência a transformação do etanol em eteno para estimar o consumo de etanol necessário à produção de plásticos.

Conforme mostra a Tabela 5, em 2012 o Brasil produziu 7.218.860 toneladas de plásticos que não foram recicladas. (ABRELPE, 2012). O índice técnico de transformação do etanol em eteno é de 2,3 litros etanol hidratado/Kg eteno. (CENPES). Estimando que 1 kg de eteno produz 0,95 kg de polietileno, conclui-se que seriam necessários cerca de 16,6 bilhões de litros de etanol hidratado para substituição de todo plástico não reciclado. Todavia, nem todo plástico causa no meio ambiente os malefícios mencionados.

As sacolas plásticas são responsáveis pelos principais problemas ambientais, porque são difíceis de serem recicladas, sendo descartadas em lixões, rios e mares. Segundo os dados estatísticos da ABRELPE 2012, as sacolas plásticas representam, em peso, 1,3% do total do lixo produzido no Brasil. Dessa forma, na produção das 62.730.096 toneladas de RSUs a produção de sacolas plásticas em 2012 foi de 815.491 toneladas, Considerando o mesmo índice técnico de 2,3 litros de etanol / kg

eteno, seriam necessários 1,88 bilhões de litros de etanol, representando 6,7% da produção do ano de 2010. A Tabela 10 mostra um resumo dessas quantidades:

Tabela 10: Quantidade de etanol necessária para uso como matéria-prima

Item	Consumo de Etanol para substituição de todo plásticos produzido em 2012	Consumo de Etanol para substituição das sacolas plásticas produzidas em 2012
Quantidade (t)	7.218.860	815.491
Etanol necessário (bilhões de litros)	16,6	1,88
Percentual do Etanol total produzido em 2010	59,3%	6,7%
Percentual de Etanol Hidratado produzido em 2010	94,6%	10,7%

Fonte: Trabalho do autor

Considerando que para a safra 2013/2014 é esperada uma produção de 20 bilhões de litros de etanol, e que na safra 2009/2010 o Brasil produziu 28 bilhões de litros de etanol, pode-se afirmar que o país tem etanol suficiente para usar como matéria-prima na produção de polímeros plásticos na substituição de sacolas, sacos e embalagens plásticas em geral, produzidas atualmente via nafta, mesmo antes do etanol de segunda geração e sem considerar o aumento da produtividade etanol / hectare de cana-de-açúcar..

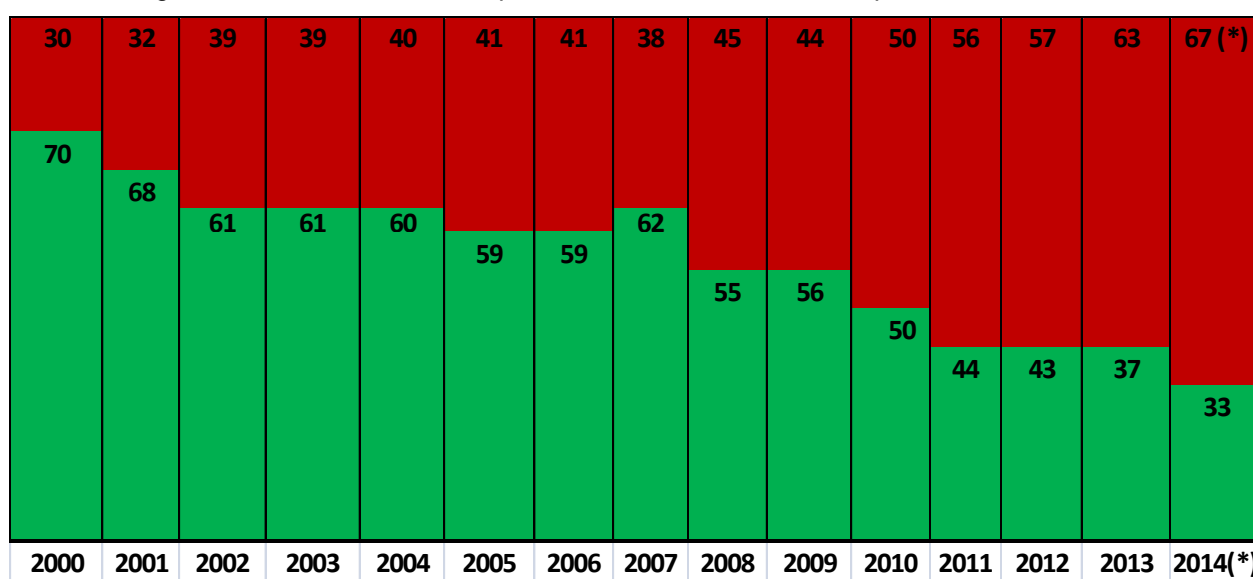
De acordo com o Planejamento Estratégico da Petrobrás 2020, a quantidade de nafta a ser destinada para a produção de resinas plásticas no Brasil é apenas da ordem de 4%. (GABRIELLI, 2011). Essa quantidade não é suficiente para atender às Centrais Petroquímicas Brasileiras.

Conforme mostra a Figura 8, para produzir as matérias-primas básicas para as resinas plásticas (eteno e propeno), as Centrais Petroquímicas brasileiras necessitam atualmente da importação de cerca de 60% da nafta necessária, (MAXIQUIM CHEMICAL, 2014). Dessa forma, a importação de nafta contribui de forma negativa para a balança comercial (diferença entre os valores das exportações e dos valores das importações) do Brasil. A substituição dessa importação com uma matéria-prima de fonte renovável e que seja produzida no Brasil, além de contribuir para aumento do

produto Interno Bruto (PIB), contribuirá para melhorar o desempenho da balança comercial.

A introdução do etanol, ou de outros derivados da cana-de-açúcar, na matriz de polímeros plásticos para a produção de sacolas e embalagens, não impactará na produção de nafta das refinarias brasileiras porque, mesmo que viesse a haver redução na produção, a nafta poderia ser transformada em gasolina ou em outros derivados de petróleo.

Figura 8 – Percentual de nafta processada nas Centrais Petroquímicas Brasileiras



Fonte: Site da MaxiQuim Chemical

(*) valores estimados

4. PRODUÇÃO DE PLÁSTICOS BIODEGRADÁVEIS

4.1 ROTAS ATUAIS

Os polímeros biodegradáveis, também chamados de “bioplásticos” e de “plásticos biológicos”, foram descobertos há mais de 10 anos e são classificados em duas classes principais:

- Polímeros Biodegradáveis Naturais
- Polímeros Biodegradáveis Sintéticos.

Os polímeros biodegradáveis naturais são aqueles formados durante o ciclo de crescimento de organismos vivos. Sua síntese envolve geralmente reações catalisadas por enzimas e com reações de crescimento de cadeias a partir de monômeros ativados que são formados dentro das células por processos metabólicos complexos. Entre esses polímeros destacam-se

- Poli(β -hidroxibutirato) (PHB)
- Ácidos algínicos
- Polipetídeos naturais
- Poliésteres bacterianos
- Polissacarídeos

Polímeros biodegradáveis sintéticos são normalmente ésteres alifáticos possuindo cadeias carbônicas hidrolizáveis. Entre esses polímeros destacam-se

- Poli(ácido láctico) (PLA),
- Poli(ácido glicol) (PGLA)
- Poli(ácido glicólico-ácido láctico) (PGLA).

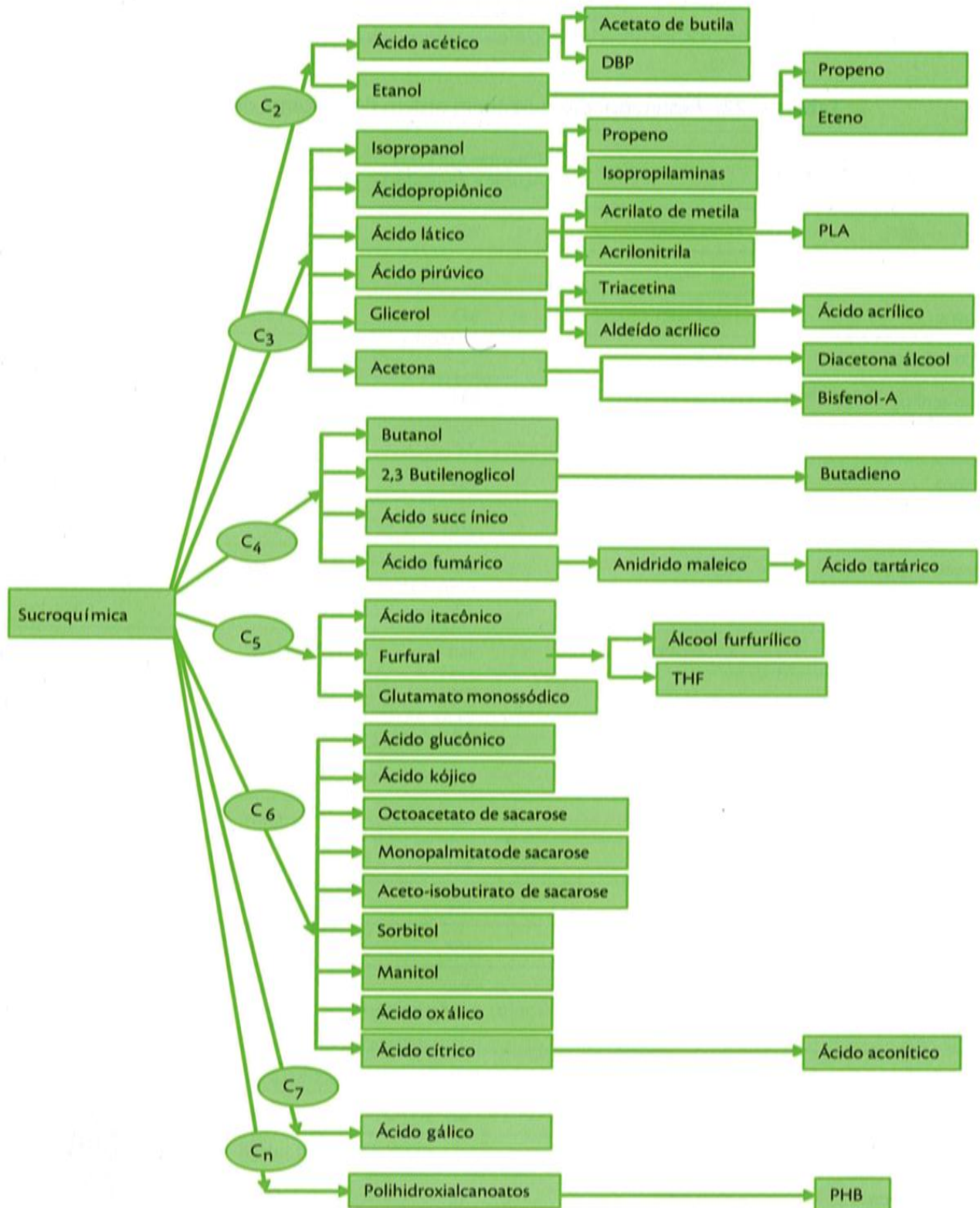
4.2 ROTAS ALTERNATIVAS VIA CANA-DE-AÇÚCAR

Conforme se observa na Figura 9, a partir de açúcares, diversos produtos podem ser obtidos em substituição aos petroquímicos. Entre esses produtos destacam-se o PHB e o PLA que são exemplos de polímeros biodegradáveis natural e sintético. (CGEE, 2010).

No Brasil a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP) através do seu Departamento de Engenharia Química, e com apoio da FDTE (Fundação para o Desenvolvimento Tecnológico da Engenharia), está instalando uma planta piloto para testes de produção de um polímero do ácido láctico obtido a partir da cana-de-açúcar. No Brasil a empresa BHP já desenvolve a produção desse polímero em planta piloto. (FRANCHETTI, 2006). Essa planta piloto irá reproduzir uma patente, já registrada no Brasil, pela empresa Biopol que tem a frente o professor Shinichi Shibata da Universidade de Ryukuys no Japão.

Existem também outras iniciativas visando a produção de polímeros plásticos naturais ou sintéticos. Ainda no Brasil o Departamento de Física Química da USP e da Escola de Engenharia de São Carlos desenvolveram um plástico biodegradável denominado *Thermoplastic Starch* (TPS) a partir de amido e fibras vegetais, cujo pedido de patente já tramita no INPI (Instituto Nacional da Propriedade Industrial). Na China a empresa Proudly, produz sacos plásticos à base de álcool polivinílico. No Canadá, na universidade de Waterloo, o brasileiro naturalizado canadense, Leonardo Simon, desenvolveu um plástico a partir da palha de trigo, já utilizado pela Ford para alguns componentes automotivos, por possuir propriedades adequadas e baixo custo, conforme relatou Mito no jornal A folha de São Paulo no dia 26/07/2010. Na Alemanha a empresa BASF produz os plásticos de nomes comerciais Ecoflex, Ecovio e Ecobras, que são plásticos à base do ácido polilático derivado do milho, conforme divulgado no seu site. No periódico *Biomacromolecules*, e no site *Science Direct* por exemplo, existem diversos artigos sobre plásticos biodegradáveis.

Figura 9 – Árvore de Produtos Derivados de Açúcares



O Brasil já teve em sua produção industrial uma matriz alcoolquímica. Na década de 1970, quando houve os chamados “Choques do Petróleo” motivados por guerras no Oriente Médio, o preço do petróleo foi elevado de forma repentina para valores da ordem de 100 dólares o barril, preocupando a economia mundial. Nessa ocasião o Brasil criou o Programa Nacional do Álcool - PROALCOOL, estabelecendo incentivos fiscais e políticas de preços, que levaram a indústria brasileira a criar como alternativa uma indústria alcoolquímica. Alinhadas com esse programa, diversas indústrias passaram a utilizar o etanol como matéria-prima. A Tabela 11 mostra algumas dessas indústrias, os períodos de atuação nessa matriz e seus produtos.

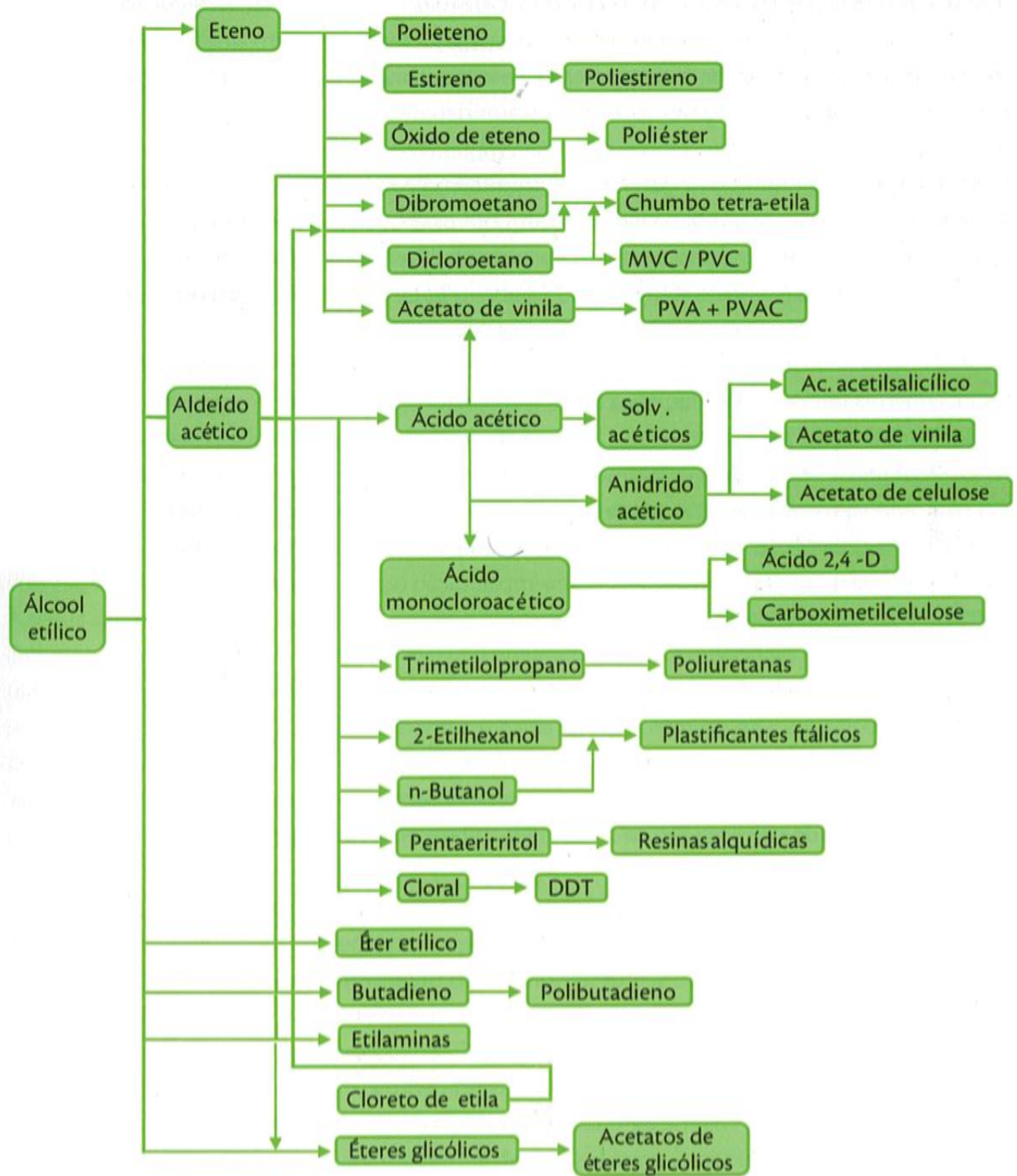
Tabela 11 – Indústrias com matriz alcoolquímica no Brasil

Empresa	Produtos	Ano	Aplicação
Coperbo – Pernambuco (atual Lanxess Elastômeros)	Polibutadieno, Acetaldeído, Eteno	1964 a 1971; 1984 a 1993	Polibutadieno, Ácido Acético, Acetato de Vinila
Companhia Alcoolquímica Nacional - Pernambuco	Ácido Acético	1986 a 1993	PVA, EVA
Salgema – Alagoas (atual Braskem)	Eteno, DCE, PVC	1982 a 1991	PVC, PE
Elekeiroz - Pernambuco	Octanol	1970 a 1980	Solventes
Rhodia – São Paulo	Ácido Acético, Acetato de Vinila, Acetato de Etila	1980 a 1996	PVA, Tintas
Union Carbide	Eteno	1970 a 1980	PE

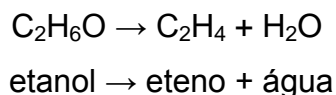
Fonte: Trabalho do autor

A Figura 10, copiada da página 119, do livro “Química Verde no Brasil 2010-2030”, mostra a matriz de produtos passíveis de serem produzidos pela matriz alcoolquímica nesse período.

Figura 10 – Matriz da Indústria Alcoolquímica no Período do PROALCOOL



Observa-se que, por ser mais fácil, mais rápido e de maior probabilidade de sucesso, procurou-se utilizar o etanol para produzir os mesmos produtos gerados a partir do petróleo, desconsiderando a possibilidade de criar rotas próprias. A primeira decisão foi transformar o etanol em eteno, que é a matéria-prima básica da petroquímica, de acordo com a reação principal abaixo:

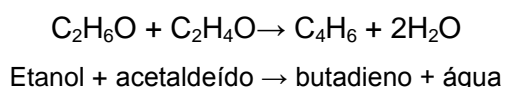


Ou seja, “quebrava-se” a molécula do etanol (substância biodegradável) para retirar o radical hidroxila. Nessa “quebra” da molécula, o etanol é desidratado e a água, descartada como efluente. Nessa rota há perda de 39% da massa da matéria-prima, o que torna o processo, economicamente, competitivo, somente se a relação de preço etanol/eteno tiver um patamar limitado. Nesse sentido, o Programa Nacional do Alcool estabelecia uma paridade de preço entre o litro do etanol hidratado e o quilo de eteno. O preço do litro do etanol na usina era garantido pelo governo brasileiro em 35% do preço do quilo do eteno, independentemente de ser usado para produzir eteno ou não, de forma a incentivar a implantação de uma indústria alcoolquímica. Em consequência do Programa Nacional do Alcool, diversas indústrias e instituições iniciaram pesquisas e implantaram processos, utilizando o etanol como matéria-prima.

Conforme mostra a Tabela 11, nas décadas de 1970 e 1980, indústrias como a Coperbo – Companhia Pernambucana de Borracha Sintética (atual Lanxess Elastômeros), Rhodia, Union Carbide (adquirida pela Dow Química), Salgema (atual Braskem), Companhia Alcoolquímica Nacional (extinta), Elekeiroz (extinta), dentre outras, produziam, a partir do etanol, produtos como butadieno 1,3; acetaldeído; eteno; ácido acético; acetato de vinila; acetato de etila; octanol; butanol; anidrido acético; éter etílico; dicloroetano. Desses produtos, obtinham-se borrachas sintéticas (homopolímeros do polibutadieno e copolímeros butadieno / estireno, também conhecidos como SBRs), PVC, solventes acéticos, PVA, dentre outros. Havia centros de pesquisas instalados para o desenvolvimento da rota alcoolquímica, como o CEPED, na Bahia, o IPT, em São Paulo e a Petrobrás, com CENPES que possuía setores destinados, exclusivamente, a pesquisas dirigidas para uma indústria

alcoolquímica. Apoiadas e incentivadas por esses centros de pesquisas, diversas indústrias montaram plantas pilotos e disponibilizaram equipes para pesquisa e desenvolvimento da rota alcoolquímica.

Conforme BOTO, 1983, a Coperbo, foi criada para produzir polibutadieno utilizando como monômero o butadieno 1,3 a partir do etanol, utilizando um processo desenvolvido na Rússia, e cuja reação principal era:



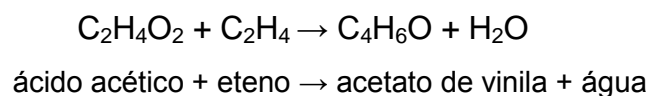
A Coperbo operou na rota alcoolquímica, com produção de borrachas sintéticas, entre 1964 e 1971, quando foi transferida para o controle da Petroquisa e teve a rota alcoolquímica descontinuada, voltando a processar etanol quando foi lançado o Programa Nacional do Álcool criado pelo decreto federal 76.593 em 14 de novembro de 1975. Ressalta-se que, entre 1964 e 1971, a Coperbo era uma das poucas indústrias no mundo a produzir borrachas sintéticas a partir do etanol. A presença de determinadas impurezas no butadieno 1,3, conseqüente do processo, conferia determinadas características à borracha produzida na Coperbo, as quais a tornava disputada no mercado internacional. Normalmente, as tecnologias para produção de polímeros exigem do monômero uma pureza elevada chamada de “grau polímero”. Durante a produção de monômeros pela rota alcoolquímica, a Coperbo desmistificou esse conceito, produzindo polímeros de alta qualidade, através da presença de, conforme considerado na época, “impurezas”, estas, atualmente, vistas como aditivos aos processos de produção de borrachas pela rota petroquímica, como o CO₂ e o éter etílico. A Coperbo instalou, também, uma unidade de reatores pilotos para polimerização na escala 1:6, que resultou na produção de mais quatorze *grades* diferentes de borrachas, além das três *grades* adquiridas pela tecnologia, compradas da Firestone.

Além da produção do butadieno 1,3, a Coperbo instalou plantas pilotos para produzir eteno pelo processo isotérmico, cuja patente já era de domínio público. Dessa pesquisa, resultou uma planta de produção de eteno que operou até meados na década de 1990. Ainda na Coperbo, foi projetada e operada com sucesso uma planta piloto

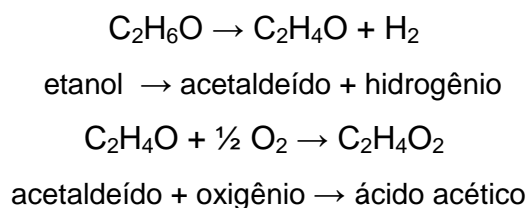
para desenvolvimento da tecnologia de produção de ácido acético por oxidação do acetaldeído em reator tubular.

A Petrobras através do CENPES, desenvolveu na década de 1980, uma adaptação do processo isotérmico, patenteado com o nome de “Processo Adiabático para Desidratação do Etanol”. O direito de uso dessa patente foi vendido à Salgema, no Estado de Alagoas. Recentemente, a Braskem, que adquiriu a Salgema, produz, no Rio Grande do Sul, eteno via etanol, utilizando esse processo de produção do polietileno, estando sendo denominado “plástico verde”.

Em Pernambuco, surgiu a Companhia Alcoolquímica Nacional, criada para produzir acetato de vinila, de acordo com a reação principal abaixo:



O ácido acético era obtido pela oxidação do acetaldeído, que por sua vez era obtido pela hidrogenação do etanol, com base nas seguintes reações principais:



Essa tecnologia foi desenvolvida pela Coperbo a partir de plantas pilotos projetadas e operadas com sucesso por seu corpo técnico.

Ou seja, o Brasil demonstrou possuir capacidade para desenvolver tecnologias, e o uso do etanol como matéria-prima mostra um potencial que não está sendo, devidamente, explorado.

De acordo com o livro “Química Verde no Brasil 2010-2030”, o panorama mundial do tema “biorrefinarias na rota bioquímica” apresenta um significativo crescimento no número de publicações e patentes. Todavia, enquanto entre 1998 e

2009, nos Estados Unidos, existiram 1.004 publicações, no Brasil, nesse mesmo período, somente foram registradas 132.

De acordo com essa mesma fonte, somente um reduzido número das universidades brasileiras realiza pesquisas relacionadas com o tema biorrefinarias. Somente quinze universidades brasileiras demonstram ter esse enfoque, sendo quatro em São Paulo, três no Paraná, duas em Minas Gerais, duas no Rio Grande do Sul, e uma universidade em cada um dos Estados de Santa Catarina, Pernambuco, e Distrito Federal. Na Bahia, não consta registro de nenhuma universidade, investindo nesse segmento.

4.3 ANÁLISE DO CICLO DE VIDA DAS EMISSÕES DE CO₂

A maioria dos processos de transformação do etanol em outros produtos químicos possui seletividade elevada, comparando-se com os processos que utilizam a nafta como matéria-prima. Enquanto o rendimento da conversão da nafta em eteno e em propeno se situa entre 25 e 30%, o rendimento de transformação do etanol em eteno é superior a 90%, quer seja pelo processo isotérmico que foi utilizado na Coperbo no final da década de 1970, quer seja pelo processo adiabático patenteado pelo Cenpes, hoje em poder da Braskem. (PEREIRA, 2013). Além disso, por serem mais seletivos, os processos químicos que partem do etanol, são também eficientes para baixas capacidades de produção, podendo as plantas ser instaladas próximo às fontes das matérias-primas, facilitando a logística de recebimento e a redução do uso de combustíveis para transporte.

No cultivo da cana-de-açúcar para produção do etanol há necessidade do consumo de produtos de origem fóssil (fertilizantes, óleo diesel, etc). Todavia, para cada unidade consumida, o etanol gera nove unidades de energia na forma de etanol, subprodutos, energia elétrica e bagaço da cana. (SILVA, 2008).

Visando analisar o ciclo de vida das emissões de CO₂, os diagramas de blocos das Figuras 11 e 12 mostram de forma representativa as emissões de CO₂ movimentados na produção de um polímero com matéria-prima de origem fóssil e de um monômero produzido com fonte renovável, onde,

$(CO_2)_{1x}$ é o CO_2 liberado na extração e envio do petróleo até a Refinaria.

$(CO_2)_{2x}$ é o CO_2 liberado na obtenção da nafta na Refinaria.

$(CO_2)_{3x}$ é o CO_2 liberado na obtenção do monômero (eteno ou propeno) na Central Petroquímica.

$(CO_2)_{4x}$ é o CO_2 liberado na produção do polímero.

$(CO_2)_{0y}$ é o CO_2 absorvido da natureza no crescimento da cana-de-açúcar.

$(CO_2)_{1y}$ é o CO_2 liberado quando da extração e envio da cana para a Destilaria.

$(CO_2)_{2y}$ é o CO_2 liberado quando da obtenção do etanol na Destilaria.

$(CO_2)_{3y}$ é o CO_2 liberado quando da obtenção do monômero derivado do etanol

$(CO_2)_{4y}$ é o CO_2 liberado quando da produção do polímero.

Observando os dois diagramas de blocos, pode ser considerada a seguinte inequação:

$$(CO_2)_{1x} + (CO_2)_{2x} + (CO_2)_{3x} + (CO_2)_{4x} > (CO_2)_{0y} + (CO_2)_{1y} + (CO_2)_{2y} + (CO_2)_{3y} + (CO_2)_{4y}.$$

De acordo com os valores das emissões de CO_2 na produção do etanol (usado nessa análise como referência) e da nafta, calculados pelo *software* SimaPro e mostrados nas Figuras 8 e 9, podemos concluir que:

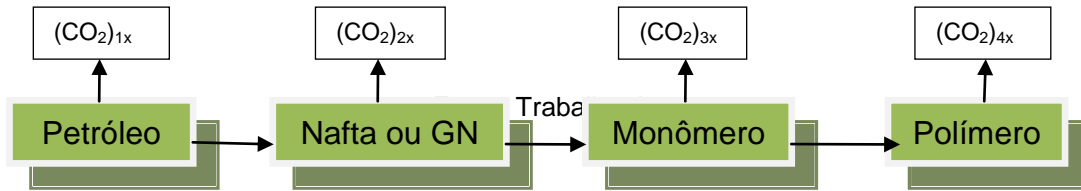
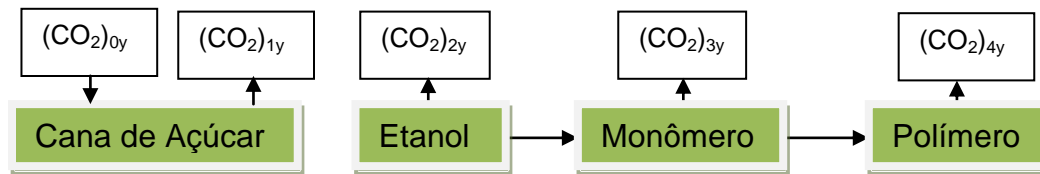
$$(CO_2)_{1x} + (CO_2)_{2x} \text{ (} CO_2 \text{ liberado da produção de nafta), é maior do que} \\ (CO_2)_{0y} + (CO_2)_{1y} + (CO_2)_{2y} \text{ (} CO_2 \text{ liberado na produção do etanol).}$$

Como os processos de transformação do etanol são bem mais seletivos que os da nafta, podemos afirmar que $(CO_2)_{3x}$ (CO_2 liberado na produção do monômero via nafta), é maior do que $(CO_2)_{3y}$ (CO_2 liberado na produção do monômero via etanol),

$$\text{sendo então } (CO_2)_{1x} + (CO_2)_{2x} > (CO_2)_{0y} + (CO_2)_{1y} + (CO_2)_{2y}$$

$$\text{e } (CO_2)_{3x} > (CO_2)_{3y}, \text{ a inequação será verdadeira sempre que}$$

$(CO_2)_{4x}$ (CO_2 liberado na polimerização do monômero de origem fóssil) for maior do que $(CO_2)_{4y}$, (CO_2 liberado na polimerização do monômero de fonte renovável). Considerando que todo processo de polimerização tem por base um mesmo tipo de reação química (sempre exotérmica), pode-se concluir que o polímero obtido a partir do etanol emitirá menos CO_2 do que o obtido a partir de nafta.

Figura 11: Diagrama do CO₂ na Produção de Polímero de Fonte FóssilFigura 12: Diagrama do CO₂ na Produção de Polímero de Fonte Renovável

Fonte: Trabalho do autor

Para a determinação das somas $(CO_2)_{1x} + (CO_2)_{2x}$ (CO₂ liberado da produção de nafta), e $(CO_2)_{0y} + (CO_2)_{1y} + (CO_2)_{2y}$ (CO₂ liberado na produção do etanol), utilizamos os dados do Ecoinvent, no *software* SimaPro 7.3, que apresenta os resultados indicados nas Figuras 11 e 12.

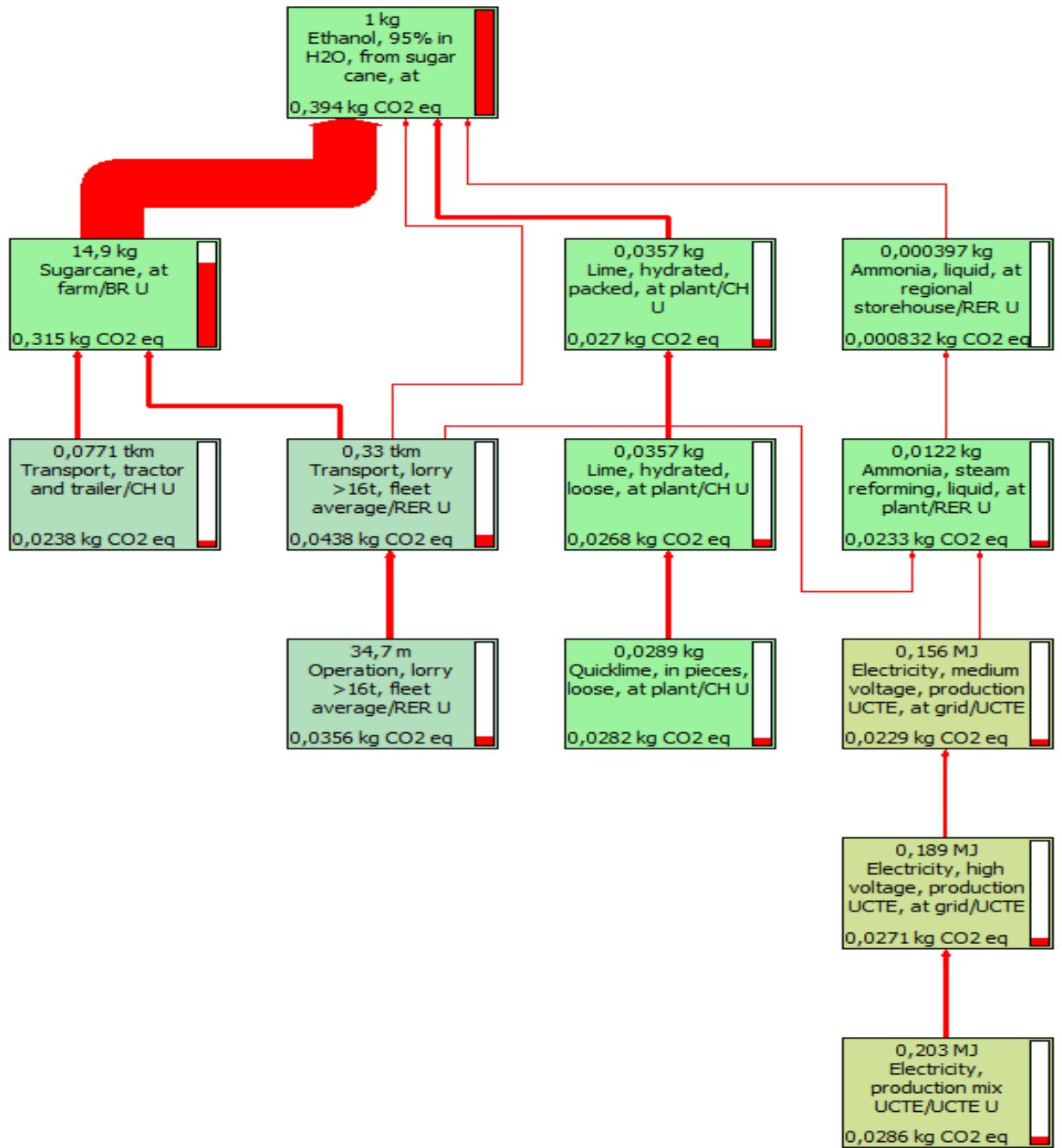
De acordo com esse *software*, desenvolvido na Holanda e reconhecido internacionalmente para análise do ciclo de vida das emissões de CO₂, na produção de etanol há a liberação de 0,394kgCO₂eq por kg de etanol, enquanto a nafta libera 0,446kgCO₂eq por kg nafta. A unidade utilizada CO₂eq corresponde aos valores dos gases de efeito estufa expressos em CO₂ equivalente. As Figuras 11 e 12 mostram também quais são as maiores contribuições de CO₂ para a formação desses números. Observa-se que no caso da produção do etanol a maior contribuição de CO₂ equivalente é durante o preparo da terra para plantação da cana-de-açúcar. Ressalte-se que o desmatamento para a plantação inicial da cana-de-açúcar somente ocorre na primeira vez da vida do canavial. Considerando já ocorrido o preparo inicial da terra, conforme mostra a Tabela 10, a produção de etanol mostra um balanço negativo nas emissões de CO₂eq, havendo uma absorção de 2011 kg de CO₂eq por m³ de etanol produzido. (SILVA, 2008). Esse valor, considerando a densidade do etanol de 0,8 corresponde a uma absorção de 0,264 kg de CO₂ eq por kg de etanol produzido.

Tabela 10: Balanço resumido das emissões de CO₂ Eq na agroindústria do etanol (kgCO₂/m³etanol)

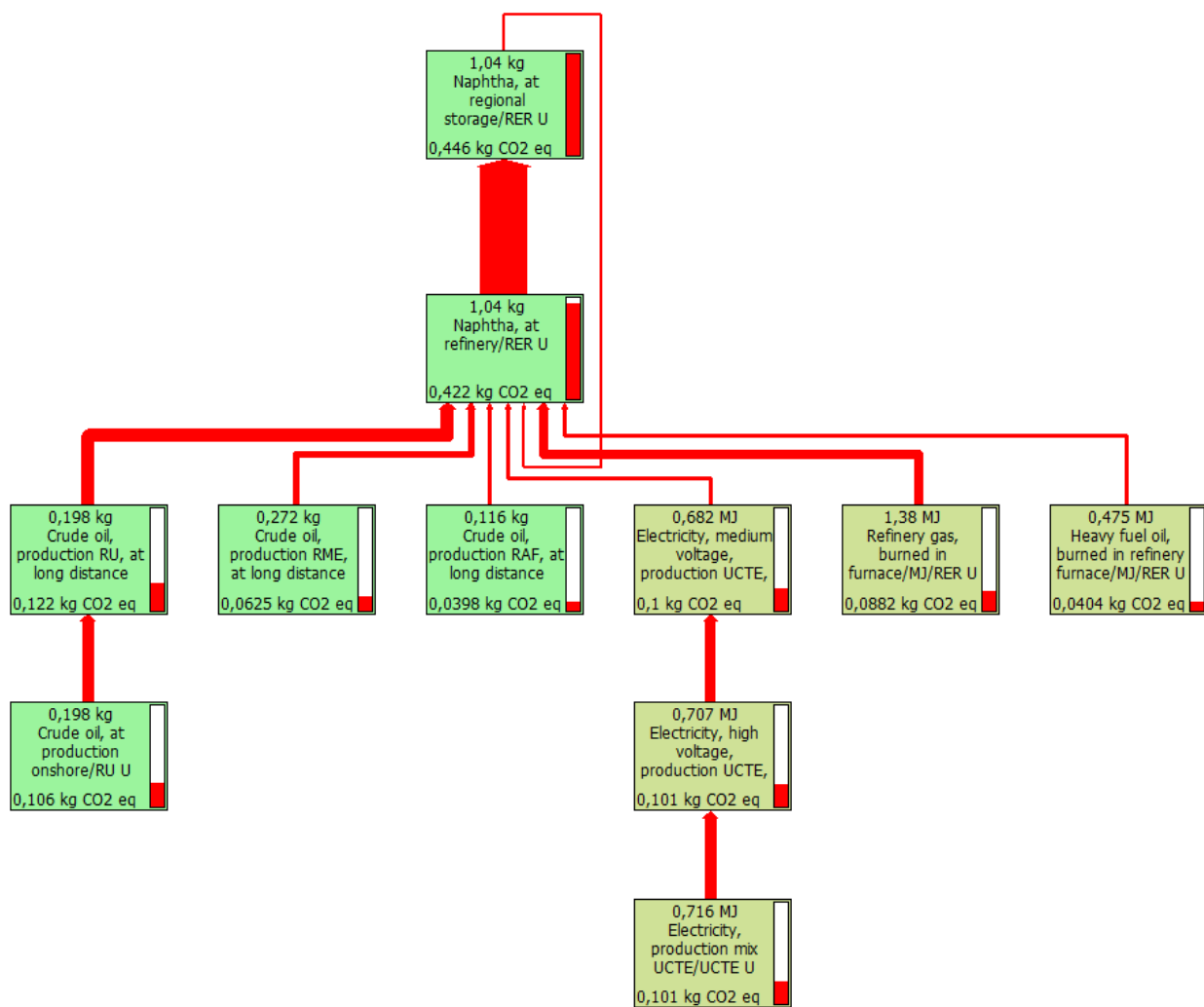
Etapa	Absorção de CO₂ Eq na Fotossíntese	Liberação	CO₂ Eq
		De origem fóssil (fertilizantes, combustível, etc)	De origem fotossintética (queima da palha e do bagaço)
Plantação		178	
Crescimento	7.464		
Colheita e transporte		88	2.852
Produção do etanol		48	3.092
Total	7.464	309	6.944
Emissão: 309 + 6.944 – 7464 = (211) kgCO ₂ /m ³ etanol			

Fonte: Adaptação da tabela pg 182 do livro Bioetanol da Cana-de-açúcar, BNDES, 2008

A análise do ciclo de vida das emissões de CO₂ é um tema a ser explorado, levando-se em consideração as novas tecnologias para produção de etanol, e também para outros derivados da cana-de-açúcar que venham a ser usados como matérias primas para produção de polímeros plásticos.

Figura 11 – Emissão de CO₂ eq na Produção de Etanol

Fonte: Dados da base Ecoinvent no *software* SimaPro 7.3

Figura 12 - Emissão de CO₂ eq na Produção da Nafta

Fonte: Dados do Ecoinvent no *software* SimaPro 7.3

5. CONCLUSÕES

5.1 DE CARÁTER GERAL

A produção de plásticos no Brasil cresce em taxa superior ao crescimento da população, e utiliza somente tecnologias tradicionais, já consagradas mundialmente, sem maiores preocupações com os impactos ambientais.

O uso e o descarte dos materiais plásticos, na sua maioria, são feitos de forma inadequada. O percentual de reuso e reciclagem dos materiais plásticos é baixo, parte pela falta de cultura da sociedade, e parte por ainda ser inadequada a estrutura dos sistemas de coletas.

5.2 DE CARÁTER ESPECÍFICO

- O Brasil vem apresentando nos últimos anos um crescimento no consumo de plástico bem superior ao crescimento da população, tendo chegado a 8.468.563 toneladas em 2012. Dessa quantidade, apenas 14,8% foram recicladas, resultando no descarte de 7.213.850 toneladas de materiais plásticos.
- O descarte de materiais plásticos em aterros sanitários, lixões e mares, contribuem no aumento da liberação de gases de efeito estufa, como o CH₄, se acumula por centenas de anos formando ilhas flutuantes, e causam morte de animais marinhos. Os plásticos são substâncias inertes não suscetíveis ao ataque de microorganismos pelos seguintes motivos:
 - Possuírem estruturas moleculares com cadeias de carbono longas e resistentes a serem hidrolisadas;
 - Receberem, durante a fabricação, adição de antioxidantes e estabilizadores, de forma a dar estabilidade química à oxidação pelo ar atmosférico;
 - Possuírem alto peso molecular (acima de 10.000);
 - Possuírem alta densidade.

Os plásticos levam centenas de anos para serem biodegradados e se acumulam no meio ambiente, em quantidade exponencial. Os plásticos tradicionais, que possuem na estrutura apenas carbono e hidrogênio, não são substâncias biodegradáveis. Para serem biodegradados, esses necessitam de tratamento prévio. A degradação implica no decréscimo do peso molecular, da viscosidade e da formação de novos grupos funcionais semelhantes à carbonila e hidroxila. Dessa forma, sugere-se que substâncias que tenham em sua composição grupos carbonila ou hidroxila venham a ser os monômeros para a produção de plásticos realmente biodegradáveis.

- Os desenvolvimentos tecnológicos na produção de plásticos no Brasil apresentam inovações denominadas “plástico oxibiodegradável” e “plástico verde” que não podem ser classificados como biodegradáveis pelas normas específicas.
- O Brasil apresenta cenários positivos para a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar. O uso de etanol como combustível automotivo, tanto em mistura na gasolina, como isoladamente, representa uma consolidação do mercado canavieiro, o qual garante sua disponibilidade. É bastante animador o fato de estarem surgindo novas tecnologias, utilizando o excedente do bagaço e da palha da cana para aumento da produção de etanol, sem aumento das áreas de cultivo. É possível um aumento entre 30% e 50% da eficiência da produção de etanol por hectare de cana plantada, o que permite assegurar a disponibilidade de etanol para uso como matriz alcoolquímica.
- Entre 1960-1970, durante os chamados “choques do petróleo”, as indústrias brasileiras utilizaram etanol como matéria-prima para a produção de diversos produtos que tinham como origem o petróleo, o que viabiliza a retomada de tais processos, que somente foram interrompidos devido à falta de atenção do governo ou de iniciativas privadas. Infelizmente, no Brasil, existe pouco incentivo à pesquisa e ao desenvolvimento deste setor, e a política de metas estratégicas voltadas às questões ambientais são ainda incipientes. Somente em agosto de 2010, o Brasil criou através da lei federal número 12.305, a PNRS - Política

Nacional de Resíduos Sólidos, dispendo sobre seus princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, a responsabilidade dos geradores e do poder público diante dos instrumentos econômicos aplicáveis. Vale ressaltar que até o presente momento esta lei ainda carece de regulamentações específicas para sua efetiva aplicação. Além disso, as indústrias apresentam em seus processos pouca inovação tecnológica, existindo sempre tendência a copiar tecnologias desenvolvidas fora do Brasil.

A adaptação das indústrias para o processamento de novos tipos de monômeros pode ser feita com uso de grande parte dos equipamentos existentes. O principal problema será encontrar a forma geométrica mais adequada dos reatores para polimerizar os novos monômeros. A Coperbo – Companhia Pernambucana de Borracha Sintética foi exemplo de que essa adaptação pode ser feita com sucesso. Nas décadas de 70 e 80, foram adaptados reatores de produção de butadieno 1,3 para produzir eteno. Ainda na Coperbo, adaptaram-se os reatores de polimerização originalmente projetados para produzir o homopolímero do butadieno para produção de copolímeros butadieno-estireno (SBRs) e de copolímeros isopreno-estireno (SISs).

Tal adaptação, no Brasil, foi demonstrada durante o “Choque do Petróleo”, na década de 1970. Nessa ocasião, a Petrobras, também, foi exemplo de criatividade, testando o etanol como matéria-prima em refinarias e desenvolvendo o processo adiabático de produção de eteno via etanol.

Existe um grande potencial para pesquisa e desenvolvimento de processos de produção de plásticos sintéticos biodegradáveis partindo de matérias-primas renováveis como o etanol e derivados da cana-de-açúcar, sendo ainda pequeno o número de trabalhos e patentes publicados a esse respeito.

- Enquanto a extração do petróleo for economicamente viável, haverá sempre um forte *lobby* para que haja aproveitamento de todos os hidrocarbonetos passíveis de serem gerados a partir da nafta. No Brasil, a produção de produtos básicos para serem usados como monômeros exige a importação de nafta, com aspectos negativos para a balança comercial brasileira. A produção de polímeros de fonte

renovável para a produção de sacolas e embalagens reduziria o volume de importação de nafta, sem comprometimento da sua produção nas refinarias, e trazendo benefícios para a balança comercial brasileira. O Brasil é o único país com condições climáticas e áreas suficientes para produzir etanol e derivados da cana-de-açúcar em quantidades adequadas para sustentar uma matriz alcoolquímica. A espera por tecnologia de fora do país ocasionará a perda da oportunidade de afirmação tecnológica do Brasil no cenário mundial.

5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 ANÁLISE DO CICLO DE VIDA DAS EMISSÕES DE CO₂

A análise do ciclo de vida das emissões de CO₂ é um tema a ser explorado, levando-se em consideração tanto as novas tecnologias (produção de etanol de segunda geração), como de outros derivados da cana-de-açúcar passíveis de vir a serem usados como matérias primas para produção de polímeros plásticos.

5.2 INFLUÊNCIA DOS RADICAIS CARBONILA E HIDROXILA NA BIODEGRADABILIDADE DE POLÍMEROS

Nas pesquisas para novos monômeros, se faz necessário definir critérios para garantir a biodegradabilidade dos polímeros plásticos, principalmente dos plásticos que constituem as sacolas e embalagens. Nesse sentido a influência dos radicais carbonila e hidroxila nas moléculas para a biodegradabilidade é um tema a ser pesquisado. Existem sinalizações, tais como as diferenças de eletronegatividade e das energias de ligação entre os átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio, e a liberação de CO₂ e H₂O no ciclo metabólico, que levam a acreditar que os radicais carbonila e hidroxila, sejam fatores preponderantes como critério de biodegradabilidade.

5.3 PESQUISA DE NOVOS MONÔMEROS A PARTIR DE DERIVADOS DA CANA-DE-AÇÚCAR

Essa dissertação evidencia a necessidade do uso de plásticos realmente biodegradáveis, principalmente na produção de sacolas e embalagens em geral. O Brasil possui condições climáticas favoráveis para a produção de matérias-primas de fontes renováveis. A indústria da cana-de-açúcar no Brasil possui todas as condições para dela se obter derivados que possam servir de matriz nas indústrias, conforme já ocorreu nas décadas de 1960 a 1990. Para isso é necessário pesquisas e

desenvolvimentos por parte das universidades e das indústrias, além de vontade política por parte do governo brasileiro.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST. Associação Brasileira da Indústria do Plástico. **Perfil 2012** SÃO PAULO, 2012.

ABIQUIM. Associação Brasileira da Indústria Química. São Paulo, 2012.

ABRELPE. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2012**.

CLÁUDIO Ângelo. **Estudo Acha Plástico em Mar do Polo Norte**. Jornal Folha de São Paulo, 6/9/2011, caderno C, página 7.

ARUTCHELVI, J. et al. Biodegradation of Polyethylene and Polypropylene. **Indian Journal of Biotechnology**. v.7, 2008, p. 9-22.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Embalagens plásticas degradáveis e/ou renováveis, parte 1 – Terminologia**, fev. 2008. NBR 15448-1.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Embalagens plásticas degradáveis e/ou renováveis, parte 2 – Biodegradação e compostagem – Requisitos e métodos de ensaio**, fev. 2008. NBR 15448-2.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos Sólidos – Classificação. 2004**. NBR 10004:2004.

BADRA Marcos. **Revista Plástico Moderno**. Exemplar 474, abril 2014, página 18.

BETTELHEIM, Frederick A. **Introdução à Química Orgânica**. 9ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

BNDES. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social; Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Bioetanol de cana-de-açúcar: Energia para o Desenvolvimento Sustentável**. Editora do Departamento de Divulgação do BNDES. Rio de Janeiro, 2008.

BNDES. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social; Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Química Verde no Brasil 2010 – 2030**. Brasília: CGEE, 2010.

BOTO Romeu. **Por Que a Coperbo Alterou sua Rota**. Revista Química e Derivados agosto 1983, páginas 5-10.

BOTO Rivaldo. **Custo da Produção do Eteno via Etanol**. Recife: Companhia Alcoolquímica Nacional, 2010.

BRASIL. Lei n.º 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**, Brasília, 2010.

BRASKEM – Apresentação Institucional

BRITO Maria Wey. **Folha de São Paulo**, 20/08/2013, caderno C, página 7.

CAMPBELL J. Arthur. **Por Que Ocorrem Reações Químicas**. São Paulo: Edgard Blücher, 1965.

ETHANOL SUMMIT 2011 – **Revista FUTURO VERDE**. ÚNICA 2011

FIESER Louis; FIESER Mary. **Química Orgânica Fundamental**. São Paulo: Reverté. 1967.

FISCHETTI Ozires. **Etanol a Revolução Verde e Amarela**. São Paulo: Bizz Comunicação e Produções, 2008.

Food and Agriculture Organization of The United Nations, 2005.

FRANCHETTI Sandra e AL. **Polímeros Biodegradáveis – Uma Solução Parcial para Diminuir a Quantidade dos Resíduos Plásticos**. Química Nova, vol. 29, No 4, 811-816, 2006.

GABRIELLI, José Sergio. **Plano Estratégico da Petrobrás 2020**, Petrobrás, 2011.

HAMMOND Allen. **O Futuro Energético do Mundo**. Rio de Janeiro: Zahar Editores, 1975.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo Estatístico do IBGE 2011**.

Instituto Oceânico Scripps – EUA. **Plástico no Pacífico tem Aumento de Cem vezes**. Folha de São Paulo de 10/5/2012, caderno C, página 9.

LIVING PLANET REPORT 2012. **Biodiversity, biocapacity and batter choices**.

LIXO - O que podemos fazer diante desse problema. Disponível em: <<http://naterradolixo.blogspot.com.br/>>.

MARZZOCO Anita. **Bioquímica Básica**. 3 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2007.

MAXIQUIM Chemical. Site Institucional.

NEVES Marcos Fava. **Food and Fuels the Example of Brazil**. Wageningen Academic Publishers. Holanda, 2011.

NOVAES, Washington. **Ciclo do Lixo**. Programa Estadual de Apoio às ONG`s, Secretaria de Meio Ambiente do Estado de São Paulo. São Paulo, 2003.

NOVOZYMES. Jornal A FOLHA DE SÃO PAULO, 3/2/2103, caderno B, páginas 3-4.

PEREIRA, Carlos Eduardo. **Índices Técnicos**, mensagem recebida em rivaldoboto@uol.com.br em 01/02/2013.

Portal do Meio Ambiente. [HTTP://www.portaldomeioambiente.org.br](http://www.portaldomeioambiente.org.br)

RETO, Maria Aparecida de Sino. Biopolímeros, Tendências globais apontam forte crescimento e futuro auspicioso para os plásticos com menor pegada ecológica. **Revista Plástico Moderno**, abril 2014, pg 16-24.

RES – Reliable Ecological Solutions S/A. Apresentação Institucional

ROCKSTROM, Johan et al. **Fronteiras do Sistema Terrestre**. Revista Nature, v. 461/24, set, 2009.

SALES, Emerson. **Energia Ambiente e Sociedade**. Salvador: Edufba, 2010.

SALES, Emerson. **II SIMPÓSIO BRASILEIRO DO POTENCIAL ENERGÉTICO DAS MICROALGAS**, Natal-Rio Grande do Norte. 2012.

SALES, Emerson. **A Crise Ambiental do Planeta Terra, Reflexões sobre a Política Energética Industrial**, Palestra Braskem, 3/9/2008,

SILVA, Ozires; FISCHETTI, Decio. **Etanol – a revolução verde e amarela**. São Paulo: Bizz Comunicação, 2008.

VASCONCELOS, Yuri. Degradação difícil. **Pesquisa FAPESP**. São Paulo, out. 2008.

WINTER, Arthur. **Química Orgânica I para Leigos**. São Paulo: Alta Books, 2011.

GLOSSÁRIO

Alicíclicos: compostos que não possuem núcleos aromáticos.

Aromáticos: compostos que possuem no mínimo um núcleo com seis átomos de carbono ligados ciclicamente.

ATP: adenosina trifosfato – molécula transportadora de energia.

Biodegradação: ação de decomposição natural por meio de microorganismos.

Biopolímeros: polímeros passíveis de serem decompostos pela ação de microorganismos.

Carbonila: radical composto por um átomo de carbono em ligação dupla com oxigênio.

Consumo Aparente: soma algébrica “produção + importação – exportação”

Compostagem: revalorização dos resíduos orgânicos via biodegradação aeróbica controlada, que visa à produção de composto orgânico.

Composto Orgânico: produto proveniente de um processo de compostagem, também conhecido como adubo orgânico ou húmus.

Elastômeros: polímeros sintéticos em que predominam as propriedades elásticas. São comumente conhecidos como “borrachas sintéticas”.

Enzimas: catalisadores biológicos.

FAD: flavina adenina dinucleotídeo. É um enzima contendo partes não protéicas, presente nas vias catabólicas comum.

Hidrocarbonetos: compostos formados apenas por átomos de hidrogênio e carbono.

Hidroxila: radical monovalente formado por átomos de hidrogênio e oxigênio.

NAD: nicotinamida adenina dinucleotídeo. É um enzima contendo partes não protéicas presente nas vias catabólicas comum.

Macromoléculas: moléculas de alto peso molecular, produzidas por meio natural ou pelo homem, resultantes do agrupamento de uma ou mais substâncias menores, denominadas “monômeros”.

Polímeros: substâncias constituídas por macromoléculas.

Plásticos: polímeros sintéticos dotados de grande moldabilidade, podendo ser facilmente transformáveis com uso de calor e pressão, e que são matérias-primas para fabricação de diversos objetos, tais como sacolas, copos e embalagens em geral.

Polímero oxibiodegradável: polímero que recebe um aditivo para acelerar seu processo de degradação.

Reciclagem: é o processo de transformação dos resíduos envolvendo a alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com vistas à transformação destes em insumos ou novos produtos.

Substância biodegradável: substância que é decomposta naturalmente pela ação de microorganismos, tais como fungos, bactérias, protozoários na presença de enzimas, que atuam como catalisadores naturais. O uso do termo “biodegradável” pressupõe que os produtos da decomposição não são tóxicos, e que a degradação ocorre em até 6 (seis) meses. Existem normas com requisitos de testes analíticos para assegurar a biodegradabilidade de uma substância. As normas ASTM D6954-04 (EUA), TC

249/WG9 (European Organization for Standardization), BS EN ISO 13432:2000 (Inglês), e a norma brasileira NBR 15448-2, estabelecem critérios e métodos de análises para a qualificação de uma substância como sendo “biodegradável”.

RSU (Resíduos Sólidos Urbanos): são resíduos originários de atividades domésticas em residências urbanas e os resíduos de limpeza urbana, quais sejam, os originários da varrição, limpeza de logradouros e vias públicas, bem como de outros serviços de limpeza urbana.