



PROGRAMA EQ-ANP

**Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria
do Petróleo e Gás Natural**



Análise da Substituição de Insumos Petroquímicos Tradicionais por Produtos Alcoolquímicos

Ana Claudia Sant'Ana Pinto

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

Prof. Maria José Oliveira C. Guimarães, D.Sc.

Agosto de 2010

ANÁLISE DA SUBSTITUIÇÃO DE INSUMOS PETROQUÍMICOS TRADICIONAIS POR PRODUTOS ALCOOLQUÍMICOS

Ana Claudia Sant'Ana Pinto

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Gestão e Regulação.

Aprovado por:

Estevão Freire, D. Sc.
(EQ/UFRJ)

Maria Elizabeth Ferreira Garcia, D. Sc.
(COPPE/UFRJ)

Paulyne Leifeld Leonardi, Engenheira Química
(CHEMTECH)

Orientado por:

Peter Rudolf Seidl ,Ph.D.

Maria José Oliveira C. Guimarães D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Agosto de 2010

Ficha Catalográfica

Pinto, Ana Claudia Sant'Ana

Análise da substituição de insumos petroquímicos tradicionais por produtos alcoolquímicos/ Ana Claudia Sant'Ana Pinto. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2010.

xiii, 86 p.;

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2010.

Orientadores: Peter Rudolf Seidl e Maria José de Oliveira C. Guimarães.

1. Alcoolquímica 2. Fontes Renováveis. 3. Petroquímica. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Peter Rudolf Seidl e Maria José de Oliveira C. Guimarães I. Análise da substituição de insumos petroquímicos tradicionais por produtos alcoolquímicos.

A Deus, aos meus pais Joaquim Fernando e Marly
ao meu irmão Fernando e a minha irmã Fernanda.

Porque Dele e por Ele, para Ele são todas as coisas.
Glória, pois, a Ele, ao Senhor Jesus, eternamente. Amém.

Rm: 11:36

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço ao meu Senhor Jesus por te me dado forças, inteligência e a oportunidade para fazer esse projeto. Ao Senhor seja dada toda honra toda glória e todo louvor.

Agradeço a minha mãe Marly e ao meu pai Joaquim Fernando por todo o amor, carinho, paciência e investimento. Obrigada por sempre acreditar no meu potencial e me incentivar nos momentos em que pensei em desistir. Obrigada por tudo! Amo muito vocês!

Agradeço aos meus irmãos Fernando e Fernanda por participarem de cada desafio e cada conquista que passei. Sempre me incentivando e apoiando.

Agradeço aos meus amigos Luiz Felipe, Martina, Fred, Débora, Verônica, Liliana, Daniel e Camila pela paciência, amizade e inúmeras ajudas durante a faculdade.

Agradeço as queridos amigos do laboratório 122 e 103 pela ajuda e cooperação em pesquisas que antecederam esse projeto.

Agradeço à prof^a Andréa Medeiros Salgado por ter me proporcionado à primeira oportunidade em um laboratório. Obrigada por todo apoio e companheirismo.

Agradeço aos integrantes da DTO (Diretoria Técnico Operacional) da TAG (Transportadora Associada de Gás): Job Lorena, Gustavo Limp, Jesualdo Lobão, Alberto Shinzato, Robison Tirre, Alana, Jaqueline e Vinicius pela amizade e pelas valiosas contribuições na minha vida profissional.

Aos Professores Peter Rudolf Seidl e Maria José O. C. Guimarães pela excelente orientação fornecida, apoio e incentivo durante a realização deste projeto.

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo – ANP** – e da **Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP** – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Gestão e Regulação.

ANÁLISE DA SUBSTITUIÇÃO DE INSUMOS PETROQUÍMICOS TRADICIONAIS POR PRODUTOS ALCOOLQUÍMICOS

Ana Claudia Sant'Ana Pinto
Agosto, 2010

Orientadores: Prof. Peter Rudolf Seidl, Ph.D.
Prof.^a Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.

A crescente preocupação mundial com o meio ambiente, principalmente o efeito estufa tem motivado pesquisas que buscam a substituição de matérias-primas tradicionalmente obtidas a partir da indústria petroquímica por outras matérias-primas de origem renovável. Além disso, a grande instabilidade do preço do petróleo aliada a um possível esgotamento das ofertas mundiais de fontes fósseis tem acelerado ainda mais o estudo dessas substituições mesmo com as descobertas de petróleo na camada pré e pós sal, que têm impressionado tanto quanto a quantidade quanto a qualidade, mais sua efetiva exploração demandará tempo.

Nesse contexto tem crescido a importância da Química Verde que tem como uma de suas diretrizes o uso de matérias-primas renováveis na obtenção de produtos feitos tradicionalmente com matérias-primas de origens fósseis. Nessa linha o uso de etanol como matéria-prima da indústria química tem se destacado e vem sendo defendido por diversos especialistas no assunto. Diversos produtos podem ser obtidos a partir do etanol, e nesse trabalho dois produtos foram escolhidos depois de um breve estudo mercadológico: o eteno e o ácido acético. Foram estudadas no trabalho tanto as rotas petroquímicas tradicionais quanto as rotas alternativas alcoolquímicas. Os estudos mostraram que a rota alcoolquímica dos produtos citados são viáveis tecnicamente, porém economicamente os produtos feitos a partir do etanol ainda possuem um preço elevado em relação as rotas tradicionais. Sendo assim, é muito importante identificar os entraves tecnológicos que ainda tornam as rotas verdes pouco competitivas em relação às rotas tradicionais.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Management and Regulation.

ANALYSIS OF REPLACEMENT OF TRADICIONAL SUPPLIES PETROCHEMICAL FOR PRODUCTS FROM ALCOHOL

Ana Claudia Sant'Ana Pinto
August, 2010

Supervisors: Prof. Peter Rudolf Seidl, Ph.D.
Prof.^a Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.

The growing worldwide concern with the environment, especially global warming has motivated research seeking the replacement of materials traditionally derived from the petrochemical industry for other raw materials from renewable sources. Moreover, instability in oil prices combined with a possible depletion of fossil sources of global deals has further accelerated the study of these substitutions even with oil discoveries in the pre and post salt, which have impressed as much as the amount quality, more effective operation will require your time.

In this context has increased the importance of green chemistry that enables the use of renewable raw materials in the production of products traditionally made with raw materials of fossil origin, among this line the use of ethanol as a feedstock in the chemical industry has been outstanding and has been advocated by several experts. Several products can be obtained from ethanol, two products in this study were chosen after a brief marketing study: ethylene and acetic acid. We studied the work of both traditional petrochemical routes as alternative routes alcohol chemistry. Studies have shown that the route of alcohol chemistry products mentioned are technically feasible, but economically the products made from ethanol yet have a high price for the traditional routes. It is therefore very important to identify the technological barriers that still make the little green routes competitive with traditional routes.

ÍNDICE

Capítulo 1 – Introdução e objetivo.....	1
1.1 – Introdução	1
1.2 – Objetivo	3
1.3 – Organização do Texto.....	4
1.4 – Metodologia.....	4
Capítulo 2 – Etanol.....	5
2.1 – Propriedades Físico-Químicas.....	5
2.2 – Principais Aplicações do Etanol.....	5
2.3 – A História do Etanol.....	7
2.4 – A Produção de Etanol.....	10
2.4.1 –Produção de Etanol a partir da Cana-de-Açúcar.....	14
2.4.2 – Produção de Etanol a partir do Milho.....	18
2.5 – Produção de Etanol a partir de Matéria-Prima Lignocelulósica.....	21
2.5.1 – Hidrólise e Fermentação em Separado (SHF).....	23
2.5.2 – Sacarificação e Fermentação Simultânea (SSF).....	23
2.5.3 – Sacarificação com Co-Fermentação Simultânea (SSCF).....	23
2.5.4 – Bioprocesso Consolidado (CBP).....	23
2.6 – Outras Matérias-Primas para a Produção de Etanol.....	24
2.7 – Produtividade, Emissões e Balanços Energéticos.....	25
Capítulo 3 – Aspectos Mercadológicos.....	27
3.1 – Economia do Setor Sucroalcooleiro.....	27
3.2 – Produção do Mercado Sucroalcooleiro.....	28
3.2.1 –Produção Nacional de Cana-de-Açúcar e Etanol.....	28
3.3—Exportação de Etanol.....	33
3.4 – Preços do Etanol Anidro e Hidratado.....	36

Capítulo 4 – Desenvolvimento Sustentável e Química Verde.....	38
4.1 – Desenvolvimento Sustentável.....	38
4.2 – A Química Verde.....	38
4.3 – Projetos que Usam Matéria-Prima Renovável.....	41
4.4 – Gliceroquímica.....	41
4.4.1 –Desidratação da Glicerina.....	42
4.4.2 –Hidrogenólise da Glicerina.....	43
4.4.3 – Oxidação da Glicerina.....	44
4.5 – A alcoolquímica.....	45
4.5.1 – Breve Descrição dos Processos.....	48
4.6 – Principais Projetos com Matérias-Primas Renováveis.....	53
Capítulo 5 – Comparação entre Rotas Petroquímicas e Alcoolquímicas de Produtos Importantes.....	56
5.1 – Introdução.....	56
5.2.1 – Aspectos Mercadológicos.....	57
5.2.2 – Rotas Convencionais Petroquímicas.....	61
5.2.2.1 – Variáveis do Processo.....	64
5.2.3 –Rotas Alcoolquímicas.....	65
5.2.4 – Comparação entre os Processos de Produção de Eteno.....	68
5.3 – Ácido Acético.....	69
5.3.1 – Aspectos Mercadológicos.....	69
5.3.2 – Rota Petroquímica.....	72
5.3.3 – Rota Alcoolquímica.....	75
5.3.3.1 –Etapa1 – Produção de Acetaldeído.....	76
5.3.3.2 – Etapa2 – Produção de Ácido Acético	77
5.3.4 – Comparação entre os Processos de Produção de Ácido Acético	80

Capítulo 6 – Considerações Finais.....	81
Capítulo 7 -- Referência Bibliográficas	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Possibilidades de Uso de Etanol	7
Figura 2.2	Evolução dos Preços do Petróleo	8
Figura 2.3	Principais Rotas de Produção de Etanol	12
Figura 2.4	Produtividade das Principais Culturas de Etanol	13
Figura 2.5	Principais Produtores de Etanol	13
Figura 2.6	Principais Componentes da Cana-de-Açúcar	14
Figura 2.7	Fluxograma da Produção de Etanol a partir da Cana-de-Açúcar	16
Figura 2.8	Principais Componentes do Milho	19
Figura 2.9	Processo por Via Seca	20
Figura 2.10	Processo por Via Úmida	20
Figura 3.1	Principais Usos do Etanol no Mercado Interno	28
Figura 3.2	Histórico Produção de Cana-de-Açúcar.....	29
Figura 3.3	Produção de Cana por Região	29
Figura 3.4	Histórico da Produção de Etanol	31
Figura 3.5	Histórico da Produção de Açúcar	32
Figura 3.6	Histórico de Produção de Etanol desde a safra de 1951/1952	32
Figura 3.7	Principais Países Importadores de Etanol Brasileiro	34
Figura 3.8	Evolução da Exportação de Etanol Brasileiro	34
Figura 3.9	Evolução dos Preços de Etanol de Exportação	35
Figura 3.10	Evolução da Exportação de Etanol Brasileiro para os EUA	36
Figura 3.11	Histórico dos Preços do Etanol Brasileiro Praticado pelo Produtor	37
Figura 4.1	Reação de Transesterificação de Óleo Vegetal	42
Figura 4.2	Rotas Tecnológicas a partir da Desidratação da Hidroxila Central da Glicerina	43
Figura 4.3	Rotas Tecnológicas a partir da Desidratação da Hidroxila Terminal da Glicerina	43
Figura 4.4	Rotas Tecnológicas a partir da Hidrogenólise da Glicerina	44
Figura 4.5	Rotas Tecnológicas a partir da Oxidação da Glicerina	44
Figura 4.6	Árvore da Alcoolquímica	46
Figura 4.7	Produtos Obtidos a partir do Acetaldeído	47
Figura 4.8	Produtos Obtidos a partir do Butadieno	47

Figura 4.9 Produtos Obtidos a partir do Eteno.....	48
Figura 5.1 Principais Usos do Eteno em 2008	57
Figura 5.2 Capacidade Instalada de Eteno	58
Figura 5.3 Produção de Eteno	58
Figura 5.4 Principais Empresas Produtoras de Eteno	59
Figura 5.5 Balanço do Eteno no Brasil	60
Figura 5.6 Esquema Básico de um Forno de Pirólise	61
Figura 5.7 Diagrama de Blocos do Processo de Produção de Eteno a partir de Etanol..	63
Figura 5.8 Fluxograma de uma Planta de Craqueamento para a Produção de Eteno a partir de Cargas Líquidas	64
Figura 5.9 Fluxograma do Processo de Desidratação Catalítica de Etanol a Eteno	67
Figura 5.10 Principais Usos do Ácido Acético em 2008	70
Figura 5.11 Capacidade Instalada de Ácido Acético	70
Figura 5.12 Principais Empresas Produtoras de Ácido Acético	71
Figura 5.13 Produção de Ácido Acético	71
Figura 5.14 Mecanismo da Reação do Processo Monsanto	73
Figura 5.15 Diagrama Esquemático de uma Planta do Processo Monsanto	74
Figura 5.16 Diagrama Esquemático da Planta do Processo Acética	75
Figura 5.17 Unidade de Produção de Ácido Acético do Processo Veba-Chemie	78
Figura 5.18 Fluxograma de Produção da Cloroetil	79
Figura 5.19 Fluxograma da Planta de Produção de Ácido Acético a partir do Etanol da WACHER CHEMIE AG	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Principais Propriedades Físico-Químicas do Etanol	5
Tabela 2.2 Principais Características do Etanol Combustível e de uma Gasolina.....	6
Tabela 2.3 Resumo dos Principais Acontecimentos da História do Etanol	10
Tabela 2.4 Comparação entre as Rotas de Produção de Etanol Comercialmente Usadas	11
Tabela 2.5 Demanda Energética na Produção de Etanol e Açúcar a partir de cana	17
Tabela 2.6 Perdas e Rendimentos Médios do Processamento da Cana	18
Tabela 2.7 Balanço Energético d Produção de Etanol	25
Tabela 2.8 Emissão de CO ₂ pelo etanol	26
Tabela 3.1 Principais Usinas Brasileiras de Processamento de cana-de-açúcar	30
Tabela 5.1 Balança Comercial de polietilenos de 2009 em US\$ Milhões FOB	60
Tabela 5.2 Rendimento do processo usando diferentes Matérias-Primas	65
Tabela 5.3 Comparação entre o Processo Petroquímico e Alcoolquímico de obtenção de eteno	68
Tabela 5.4 Balança Comercial do Ácido Acético.....	72
Tabela 5.5 Empresas que Utilizam Etanol como Matéria-Prima para a Produção de Ácido Acético no Brasil	78

Capítulo 1 – Introdução e Objetivo

1.1 Introdução

As crescentes emissões de dióxido de carbono oriundo da queima de combustíveis fósseis têm alterado o clima global sendo motivo de preocupação da sociedade e dos governos. Uma quantidade expressiva de dióxido de carbono é liberada anualmente na atmosfera. Em 2002, 24 bilhões de toneladas métricas foram lançadas pela queima de combustíveis fósseis, e estima-se que essa quantidade deve alcançar 33 bilhões em 2015 (BASTOS, 2007).

Tem-se presenciado aumentos progressivos do preço do petróleo, devido aos custos mais elevados e ascendentes de exploração e produção de petróleo, tendência de queda do grau API médio da produção mundial de petróleo e maiores investimentos em refino para processar petróleos não convencionais, aumento das restrições ambientais locais e globais aumentando assim o custo de conversão do petróleo em derivados, e maior incerteza causada pela especulação nos mercados de futuros e opções. Além disso, os riscos geopolíticos decorrentes da dependência de petróleo de países politicamente instáveis são mais alguns itens que incentivam a busca de novas matérias-primas para substituir as já tradicionais rotas petroquímicas (ABIQUIM, 2007).

Além de todos os fatos apresentados anteriormente, ainda pode-se citar o fato de o Brasil ser dependente da importação de nafta. Projeções mostram que até 2020 a oferta de nafta deve aumentar para 10 milhões de toneladas com a construção de novas refinarias. Porém, mesmo assim o déficit seria da ordem de 2.2 milhões de toneladas (BOSCO, 2008).

Um outro fato que reforça o interesse pela busca intensiva por novas fontes de matérias-primas é o fato de não haver dúvidas de que a oferta mundial de fontes fósseis se esgotará, e a incerteza é só quando isso ocorrerá (BASTOS, 2007). Mesmo com as descobertas da camada pré e pós sal onde tanto quantidade quanto qualidade do óleo encontrado impressionam o que indica uma maior oferta de matéria-prima para a indústria petroquímica, só será possível um conhecimento real desses acúmulos de óleo

depois de 2010 quando a PETROBRAS tiver os primeiros resultados e mesmo assim a produção demandará um certo tempo.

Com todos esses argumentos, o uso do etanol como matéria-prima é uma boa alternativa para a produção de produtos oriundos da petroquímica. O Brasil ocupa uma posição de destaque na produção mundial de etanol, sendo o maior produtor mundial de etanol a partir de cana-de-açúcar, além de produzir o etanol com preço mais competitivo. Nos anos de 2008/ 2009 o Brasil teve uma produção de etanol em cerca de 27 bilhões de litros. Além de abastecer o mercado interno o Brasil ainda é um grande exportador de etanol. Em relação à emissão de CO₂ um galão de etanol adiciona pouco dióxido de carbono à atmosfera, e o montante desprendido no processo é praticamente igual ao absorvido pelas plantas na produção do próximo galão. O etanol gera 10 vezes mais energia do que consome em sua produção (BASTOS, 2007).

Portanto, a alcoolquímica surge com uma proposta interessante por fazer uso de uma matéria-prima renovável e com uma tecnologia de produção muito consolidada no Brasil. A indústria brasileira desenvolveu a melhor tecnologia para a produção de etanol se comparada com outros países que também utilizam a cana-de-açúcar para a produção de etanol. Foram desenvolvidos 150 tipos diferentes de cana-de-açúcar que estão adaptados para os mais variados tipos de solo e clima (ABIQUIM, 2007).

A alcoolquímica busca um fim diferente para o etanol que geralmente é utilizado como combustível na sua forma hidratada, ou adicionado na gasolina na sua forma anidra. A alcoolquímica é o segmento da indústria química que utiliza o álcool etílico como matéria-prima para a fabricação de diversos produtos químicos. Boa parte dos produtos químicos derivados do petróleo podem ser obtidos do etanol (BASTOS, 2007).

Este trabalho tem como meta apresentar alternativas viáveis de substituição de rotas tradicionais petroquímicas de alguns produtos como eteno e ácido acético usando rotas alcoolquímicas alternativas.

Um grande incentivo para que essa substituição ocorra se dá pela sustentabilidade do uso do etanol, já que devido ao elevado rendimento fotossintético observado na produção da cana-de-açúcar e do processo eficiente para sua conversão

em biocombustível, a utilização de etanol obtido dessa matéria-prima permite reduzir, de forma importante, as emissões de gases de efeito estufa, em comparação com o uso do combustível fóssil (gasolina). Além disso, os impactos ambientais locais associados à produção de etanol de cana-de-açúcar sobre os recursos hídricos, o solo e a biodiversidade e decorrentes do uso de agroquímicos, entre outros, foram efetivamente atenuados a níveis toleráveis, inferiores à maioria de outras culturas agrícolas. Outro fato importante é que a produção de etanol de cana-de-açúcar, como desenvolvida no Brasil, pouco afeta a produção de alimentos, com uma área plantada muito reduzida em relação à área cultivada para alimentos e às áreas disponíveis para a expansão das atividades agrícolas, assegurando dessa forma um caráter sustentável para a produção de etanol (CGEE, 2008).

Essa substituição também é importante pelo ângulo econômico já que o ácido acético apresenta um saldo negativo na balança comercial, e o eteno é uma matéria-prima muito importante na indústria química que tem como principal uso a produção de polímeros termoplásticos tais como PEBD (polietileno de baixa densidade), PEAD (polietileno de alta densidade) e PEBDL (polietileno de baixa densidade linear). Esses produtos de segunda geração da cadeia do eteno, com exceção do polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), não apresentam déficit na balança comercial porém, estima-se em 2020 que a demanda por eteno será maior do que a oferta causando uma provável inversão na balança comercial, levando ao déficit de polietilenos.

1.2 Objetivos

O presente trabalho teve por finalidade fazer um estudo de prospecção tecnológica da produção de etanol, bem como analisar o cenário brasileiro de oferta de etanol e os aspectos mercadológicos da indústria sucroalcooleira. Estudou-se a árvore de possibilidades de produtos que podem ser obtidos a partir do etanol, de modo a escolher os produtos de maior demanda de mercado e apresentar rotas alternativas alcoolquímicas frente as rotas tradicionais petroquímicas, para obtenção desses produtos.

1.3 Organização do Texto

Este trabalho está estruturado em sete capítulos, enunciado a partir deste, de forma a apresentar os principais temas referentes a esse projeto final.

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos – apresentado anteriormente

Capítulo 2 – O Etanol – Tem por objetivo apresentar aspectos históricos do etanol bem como os diferentes processos de produção.

Capítulo 3 – Aspectos Mercadológicos – Principais aspectos econômicos do setor sucroalcooleiro.

Capítulo 4 – Química Verde – Tem por objetivo abordar os princípios da Química Verde, as “Matérias-primas Renováveis” e a alcoolquímica.

Capítulo 5 – Compara as rotas petroquímicas e alcoolquímicas de importantes produtos.

Capítulos 6 – Apresenta, respectivamente, as considerações finais e as sugestões.

Capítulo 7 – Referências Bibliográficas – enumera as principais fontes de consulta para a realização deste projeto.

1.4 Metodologia

Inicialmente, foi realizado o levantamento do estado da arte do setor, através da busca por teses, projetos de fim de curso, publicações técnicas, periódicos, informativos, sítios eletrônicos, meios de comunicação tradicionais (revistas e jornais) e patentes relacionadas ao assunto de interesse. A revisão bibliográfica foi realizada através dos principais bancos de pesquisas, ScinFinder Scholar-CAS e Science Direct utilizando as palavras-chaves ethanol, alcoholchemistry, ethylene e acetic acid.

Além disso, informações relevantes foram obtidas através de consultas a trabalhos publicados e apresentados em congressos nacionais e internacionais, além da busca em banco de dados da Agência Nacional de Petróleo (ANP) e da Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM).

Capítulo 2 – O Etanol

2.1 Propriedades Físico-Químicas

A tabela 2.1 apresenta as principais características do etanol:

Tabela 2.1: Principais propriedades físico químicas do etanol.

PROPRIEDADES	VALOR
Peso Molecular	46,07
Ponto de Ebulição (°C)	78,3
Ponto de Fusão (°C)	-112
Temperatura Crítica (°C)	243,2
Pressão Crítica (atm)	63,0
Densidade Relativa	0,790 a 20°C (líquido)
Pressão de Vapor (mmHg)	60 a 26°C
Calor Latente de Vaporização (cal/g)	200
Calor de Combustão (cal/g)	-6425
Viscosidade (cP)	1,11
Solubilidade na água	Miscível

Fonte: VALLE (2006).

2.2 Principais Aplicações do Etanol

O etanol, ou álcool etílico, é uma substância com fórmula molecular C_2H_6O , que pode ser utilizada como combustível em motores de combustão interna com ignição por centelha (ciclo Otto) de duas maneiras, basicamente:

- Em misturas de gasolina e etanol anidro;
- Como etanol puro, geralmente hidratado.

A Tabela 2.2 mostra as principais características do etanol e de uma gasolina típica. No caso brasileiro, as especificações, que devem ser atendidas pelos produtores e respeitadas por toda a cadeia de comercialização, são definidas pela Portaria ANP

309/2001, para a gasolina com etanol anidro, e pela Resolução ANP 36/2005, para o etanol anidro e hidratado, denominados, respectivamente, álcool etílico anidro combustível (AEAC) e álcool etílico hidratado combustível (AEHC), na legislação brasileira. Segundo essa legislação, considerando teores em massa, o etanol anidro deve conter menos 0,6% de água, enquanto que, para o etanol hidratado, esse teor deve estar entre 6,2% e 7,4%. Expressos como proporção em volume a 20 °C, esses valores correspondem, respectivamente, a um teor mínimo de 0,48% para o etanol anidro e a uma faixa de 4,02% a 4,87% para o etanol hidratado (CGEE, 2008).

Tabela 2.2: Principais características do etanol combustível e de uma gasolina.

Parâmetro	Unidade	Gasolina	Etanol
Poder calorífico inferior	kJ/kg	43.500	28.225
	kJ/litro	32.180	22.350
Densidade	kg/litro	0,72 – 0,78	0,792
Octanagem RON (<i>Research Octane Number</i>)	–	90 – 100	102 – 130
Octanagem MON (<i>Motor Octane Number</i>)	–	80 – 92	89 – 96
Calor latente de vaporização	kJ/kg	330 – 400	842 – 930
Relação ar/combustível estequiométrica		14,5	9,0
Pressão de vapor	kPa	40 – 65	15 – 17
Temperatura de ignição	grau C	220	420
Solubilidade em água	% em volume	~ 0	100

Fonte: CGEE(2008).

Além dessas aplicações o etanol pode ser utilizado como solvente industrial em diferentes segmentos principalmente em tintas e vernizes (Figura 2.1). Pode ser usado como matéria-prima na produção de ésteres de glicóis, acetaldeído, éter dietílico, ácido acético, ésteres etílicos entres outros, como desinfetante natural, na formulação de produtos de limpeza, como substrato no processo fermentativo de produção de ácido acético, na preparação de produtos farmacêuticos, como fluido térmico em termômetros abaixo dos -40°C e na síntese do butadieno (borracha sintética). Além disso, atualmente pesquisas estão sendo feitas visando o uso de etanol como fonte de hidrogênio para aplicação em células de combustível (VÁSQUEZ, 2007).

Algumas vantagens importantes podem ser citadas para o uso de etanol: o etanol é uma commodity de alta pureza, é um produto de fácil transporte e estocagem e apresenta baixo perigo de explosão (VÁSQUEZ, 2007).

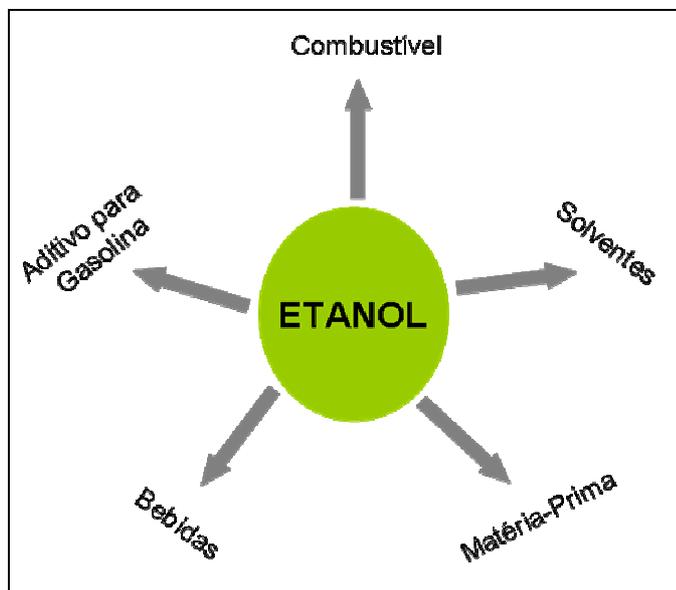


Figura 2.1: Possibilidades de uso do etanol
Adaptado de VÁSQUEZ (2007)

2.3 A História do Etanol

A cana-de-açúcar foi trazida para o Brasil em 1532 por Martins Afonso de Souza, e por ser muito lucrativa, começou a ser cultivada na Zona da Mata nordestina. A cana foi trazida, pois a Europa via a necessidade de aumentar a produção de açúcar para satisfazer a expansão comercial que estava ocorrendo.

As condições climáticas do Brasil, o desenvolvimento mercantilista na Europa e a busca por novos mercados para o tráfico de escravos foram fatores que favoreceram a implantação da cultura canavieira no Brasil. Até o fim do século XVII o açúcar representava praticamente a única economia brasileira.

O declínio do açúcar começou com a concorrência das Antilhas e com a mineração. Posteriormente, com o declínio da mineração a cana voltou a tomar seu

espaço devido a maior demanda do mercado europeu e introdução de melhoramentos tecnológicos na agricultura canavieira.

Séculos mais tarde, em meado de 1930 foi criado o IAA (Instituto do Açúcar e do Álcool) com o objetivo de regulamentar o setor sucroalcooleiro estabelecendo cotas de produção, fixando os preços e oferecendo subsídios. Até então o etanol era considerado subproduto da produção de açúcar. Esse modelo foi muito influenciado pelo primeiro choque do petróleo em 1973.

Nesta época, na década de 90, com o aumento do preço do petróleo, foi criado o Programa Nacional do Álcool (PNA ou Proálcool), com o intuito de promover a produção e o consumo de álcool como combustível, e essa medida foi tomada com a intenção de diminuir a importação de petróleo, nessa época cerca de 90% da gasolina era importada. Houve, também, incentivo para compra de carros a álcool, com o combustível tabelado pela metade do preço da gasolina (VIAN, 2003).

No ano de 1979 ocorreu o segundo choque do petróleo quando o preço do barril de petróleo triplicou aumentando a proporção de carros movidos a etanol. Os preços alcançados pelo petróleo no primeiro e no segundo choque estão representados na Figura 2.2. O auge do Próalcohol foi alcançado na década de 80 quando a política de preços tornou o álcool bem mais barato do que a gasolina (MILANEZ et al, 2008).

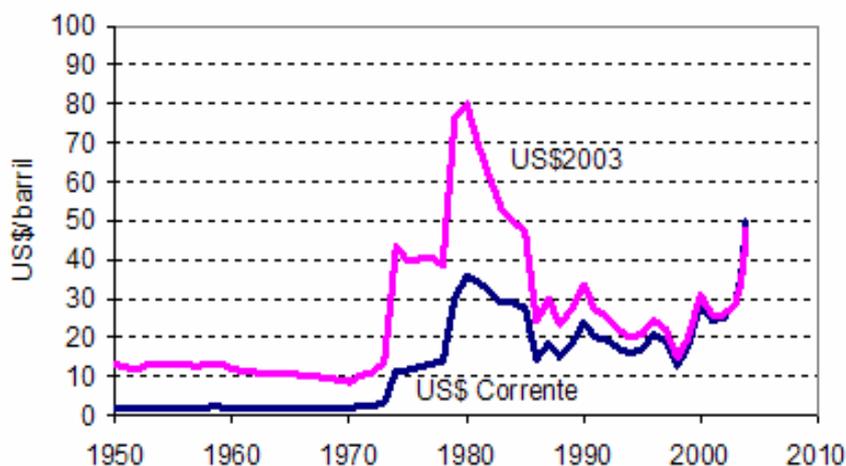


Figura 2.2: Evolução dos preços do petróleo

Fonte: (ECEN, 2010)

Porém, o abrandamento da crise do petróleo e a queda de seus preços, aliado ao aumento das cotações internacionais do açúcar e maior rentabilidade do mercado de exportação, acabaram resultando na queda da produção de etanol (BASTOS, 2007). O crescimento da demanda e a diminuição da produção levaram a crise de abastecimento, em 1990 o país foi obrigado a importar etanol e utilizar o metanol na mistura com a gasolina. Devido a esses problemas acabou ocorrendo à finalização do programa Próalcool.

Posteriormente, com a abertura econômica veio a importação de automóveis movidos a gasolina causando uma diminuição da demanda de álcool combustível e de veículos movidos a etanol. Com a extinção do IAA iniciou-se um período de desregulamentação do setor com a liberação das exportações e dos preços do açúcar e do álcool (VIAN, 2003). Atualmente a única maneira de o governo interferir no mercado do etanol é por meio de medidas regulatórias de adição de etanol a gasolina. A Tabela 2.3 apresenta o resumo dos principais eventos referentes a indústria sucroalcooleira.

Tabela 2.3: Resumo dos principais acontecimentos na história do etanol

Período	Eventos deflagradores	Política adotada	Resultados principais
1929/33	Crise mundial/superprodução de açúcar. Litígios internos (usina x fornecedor, disputa de mercado entre PE e SP)	Criação do IAA (quotas de produção, controle preços)	Controle da produção nacional e estabilização dos preços
1939/45	II Guerra Mundial e problemas com abastecimento de gasolina e açúcar em SP	Incentivo ao “álcool-motor”	Aumento da produção paulista
1959/62	Revolução Cubana. Problemas sociais no NE e erradicação dos cafezais em SP	Tentativa de modernização produção NE	Exportação para os EUA. Crescimento da produção paulista
1968/71	Alto preço internacional, otimismo sobre a falta de açúcar no mercado mundial	Modernização da agroindústria	Expansão da produção paulista
1974/75	Queda nos preços mundiais do açúcar. Primeiro choque petróleo	Proálcool	Crescimento da produção de álcool anidro
1979/83	Segundo choque. Estimativas quanto ao esgotamento petróleo (preço p/2000: US\$ 50/barril)	Reforço Proálcool	Crescimento da produção de álcool hidratado
1985/89	Reversão preços petróleo, crise finanças públicas e falta de álcool	Investimentos na produção nacional de petróleo	Quebra da confiança no álcool combustível
Pós-1990	Extinção do IAA (Brasil: maior produtor mundial x protecionismo/subsídios, fontes e alternativas energéticas). Superprodução de álcool. REESTRUTURAÇÃO PRODUTIVA: Questão social e ambiental	Medidas paliativas. Governos estaduais e municipais. CIMA, PACTO, CONSECANA	Preços e mercados instáveis. Redução do uso de mão-de-obra.

Fonte: BELIK et al (1998) *apud* VIAN et al (2003).

2.4 A Produção de Etanol

Mediante rotas biológicas, o etanol pode ser produzido por qualquer biomassa que contenha quantidades significativas de amido ou açúcares, havendo um leve

predomínio de 53% do total pela produção a partir de materiais amiláceos como milho, trigo e outros cereais e grãos. Nesse caso a tecnologia de conversão sempre começa com a limpeza, separação e moagem do grão. A moagem pode ocorrer de duas formas: úmida, quando o grão é embebido e fracionado antes da conversão do amido a açúcar ou seca quando esta é feita durante o processo de conversão. Independente do tipo de moagem, o amido é tipicamente convertido da mesma forma por um processo enzimático a altas temperaturas. Os açúcares liberados são fermentados por leveduras e o vinho resultante é destilado para a obtenção do etanol. Além do etanol, geralmente, uma variedade de subprodutos são gerados, dependendo da matéria-prima utilizada (CGEE, 2008).

Considerando a produção com base em açúcares como é o caso da cana-de-açúcar e a beterraba, esse processo é mais simples, pois os açúcares já estão disponíveis na biomassa. Normalmente o processo se baseia na extração dos açúcares por meio da moagem ou da difusão e posteriormente segue diretamente para a fermentação. Após a fermentação o vinho é destilado (CGEE, 2008).

A Tabela 2.4 apresenta a comparação entre as rotas empregadas comercialmente. As demais rotas que se encontram em desenvolvimento como a hidrólise de materiais celulósicos será apresentada mais adiante.

Tabela 2.4: Comparação entre as rotas de produção de etanol usadas comercialmente

Biocombustível	Matéria-prima	Redução na emissão de gases de efeito estufa	Custo de produção	Produção de biocombustível por hectare	Terras utilizadas
Bioetanol	Grãos (trigo, milho)	Moderado a baixo	Moderado	Moderado	Terras férteis
Bioetanol	Cana-de-açúcar	Alto	Baixo	Alto	Terras férteis

Fonte: CGEE (2008).

A Figura 2.3 apresenta de forma simplificada as possíveis rotas de produção de etanol a partir de diferentes tipos de matérias-primas.

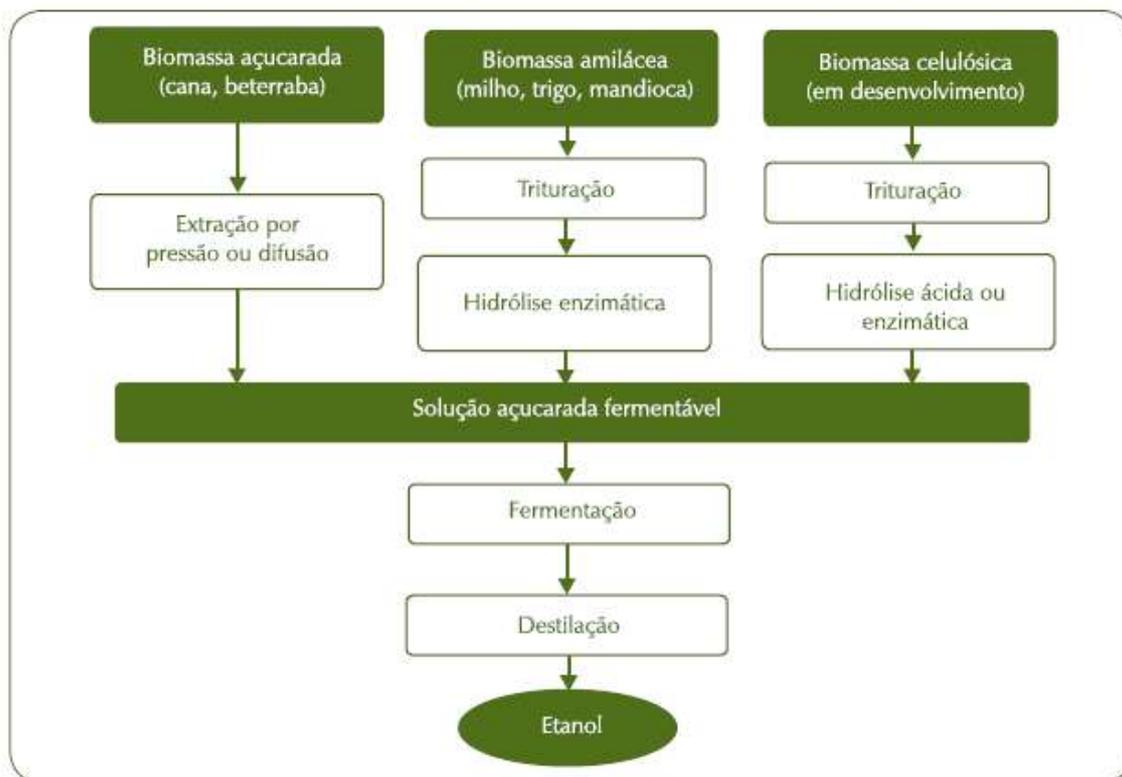


Figura 2.3: Principais rotas de produção de etanol

Fonte: CGEE (2008)

Em relação à produtividade, o etanol proveniente da cana-de-açúcar apresenta junto com a beterraba as maiores produtividades comparadas com as demais matérias-primas. A cana-de-açúcar tem o menor custo de produção e rende mais litros por hectare. O etanol de cana-de-açúcar tem um custo de produção de US\$ 0,22/L e uma produtividade de 6000 litros/hectare enquanto o etanol de milho apresenta um custo de produção de US\$ 0,30/L e uma produtividade de 3100 litros/hectare (VÁSQUEZ, 2007).

Além disso, a produção de etanol através da extração direta dos açúcares concomitante com a produção do etanol do bagaço de cana, sendo este um resíduo com baixo valor agregado, aumentaria a produção em cerca de 2.000 litros por hectare (CGEE, 2008).

A tendência atual tem se delineado pela produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos como matéria-prima. Dentre as vantagens pode-se citar o baixo custo

da matéria-prima, a disponibilidade do material e os altos índices de açúcar presentes na estrutura do material e como desvantagem principalmente a necessidade de pré-tratamentos do material para disponibilização dos açúcares (Figura 2.4) (VÁSQUEZ, 2007).

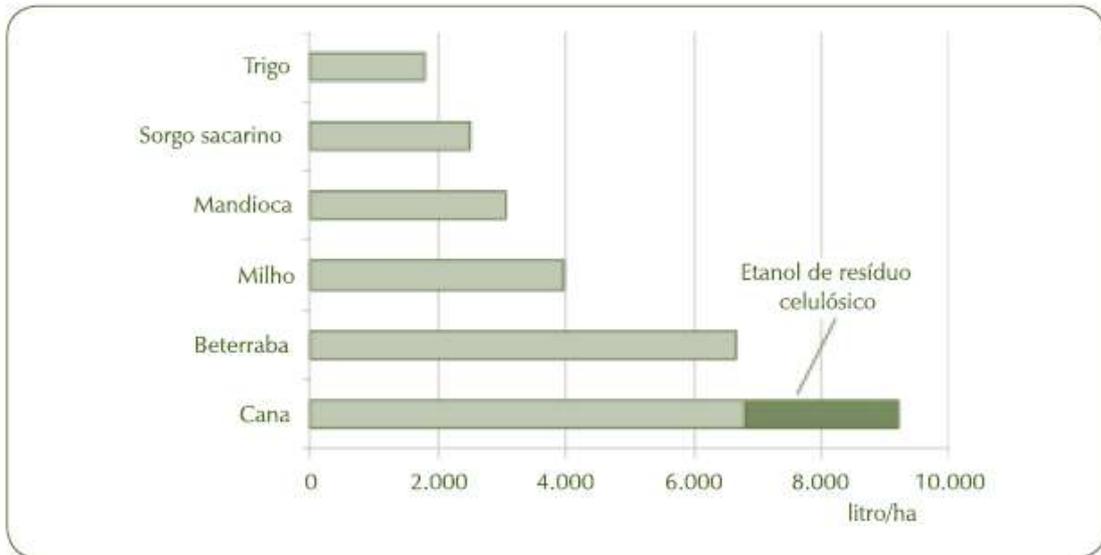


Figura 2.4: Produtividade das principais culturas de etanol

Fonte: CGEE (2008).

Dos 51 bilhões de litros de etanol produzidos em 2006 a produção americana com base no milho e a produção brasileira com base na cana-de-açúcar representam 70% do total como pode ser visto na Figura 2.5.

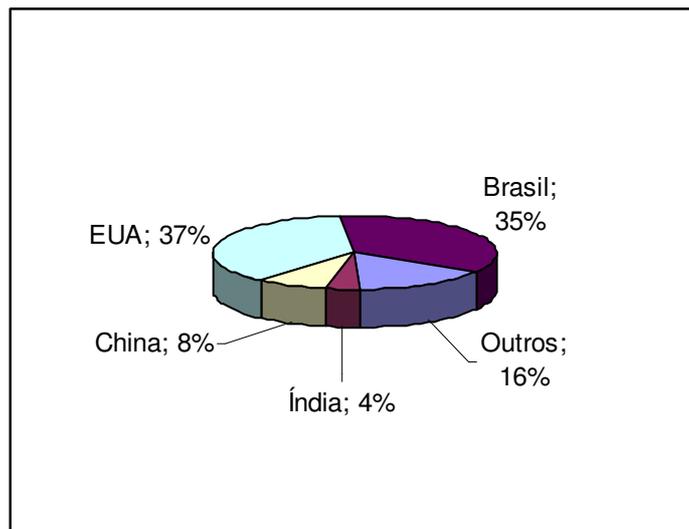


Figura 2.5: Principais Produtores de Etanol

Fonte; Adaptado de CGEE (2008).

2.4.1 Produção de Etanol à partir da Cana-de-Açúcar

A cana-de-açúcar pertence ao gênero *Saccharum*, da família das gramíneas, oriundas das regiões temperadas quentes a tropicais da Ásia, especialmente da Índia. A parte aérea é composta pelos colmos, nos quais se concentram a sacarose e pelas pontas e folhas, que constituem a palha da cana. Todos esses componentes somados totalizam cerca de 35 toneladas de matéria seca por hectare. Pode-se ver os principais componentes da cana-de-açúcar na Figura 2.6 (CGEE, 2008).

A cana-de-açúcar é um dos cultivos mundiais mais importantes em todo o mundo ocupando mais de 20 milhões de hectares nos quais foram produzidos 1.300 milhões de toneladas em 2006/2007. O Brasil ocupa uma posição de destaque com uma área plantada de cerca de 7 milhões de hectares (CGEE,2008).

A produtividade anual é bastante influenciada pela variabilidade climática e pela região produtora, ficando entre 50 t/ha a 100 t/ha referente ao peso dos colmos úmidos e a média brasileira fica em torno de 70t/ha .

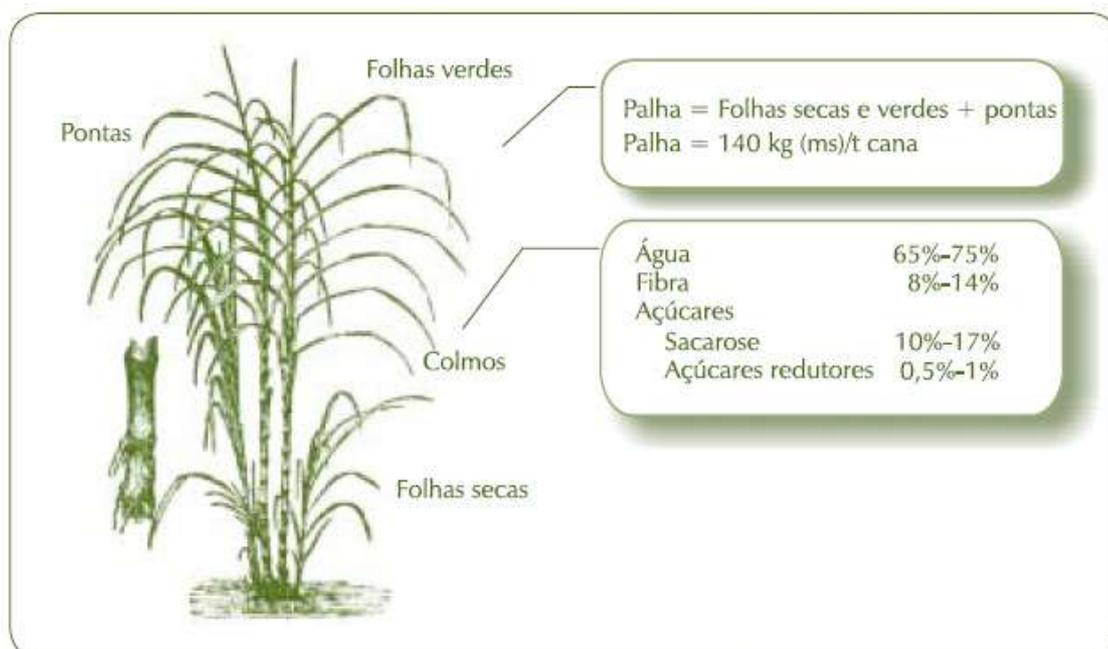


Figura 2.6: Principais componentes da cana-de-açúcar
Fonte: CGEE (2008)

Logo após o corte, a cana é transportada o mais rápido possível para as usinas com o objetivo de se evitar perdas de sacarose. O transporte geralmente é feito em caminhões. Nos últimos anos a logística da cana vem sendo aprimorada objetivando reduzir custos e diminuir o nível de compactação do solo. A cana só pode ser armazenada por poucos dias e as usinas só operam durante o período de safra.

De principio a cana é lavada e segue para um sistema de preparo e extração que no Brasil é baseado em moendas (extração do caldo realizada sobre pressão de rolos). O caldo rico em sacarose é separado das fibras (bagaço) que geralmente segue para uma usina de geração de energia (CGEE, 2008).

Para a produção de açúcar o caldo é peneirado e tratado quimicamente para a retirada de impurezas. O caldo tratado é concentrado em evaporadores de múltiplos efeitos e cozedores para a cristalização da sacarose. Nesse processo nem toda a sacarose é cristalizada e a solução residual rica em açúcar retorna mais uma vez para o processo para retirar mais açúcar. A solução residual chamada de melaço contém ainda alguma sacarose e um elevado teor de açúcares redutores como glicose e frutose podendo ser utilizado para a produção de etanol por meio de fermentação (CGEE, 2008).

A produção de etanol a partir da cana pode ser feita pela fermentação direta do caldo extraído da cana ou pela fermentação da mistura de melaço com o caldo, sendo esta a mais utilizada no Brasil. Para a produção de etanol direto do caldo as primeiras etapas são semelhantes as da produção de açúcar, após o tratamento o caldo passa por uma evaporação para ajustar a concentração de açúcar. Posteriormente essa corrente pode ser misturada ao melaço dando origem ao mosto, uma solução pronta para ser fermentada (CGEE, 2008).

Esse mosto segue para dornas de fermentação onde é adicionado leveduras da espécie *Saccharomyces cerevisiae* e fermentado por um período de 8 à 12 horas, dando origem a um mosto fermentado com concentração de 7-10% de álcool (CGEE,2008). As leveduras podem ser recuperadas por um processo de centrifugação para serem posteriormente utilizadas em outra batelada. O mosto fermentado, também chamado de vinho, é enviado para colunas de destilação.

Na destilação o etanol é recuperado primeiramente de forma hidratada, com cerca de 96° GL, correspondente a cerca de 6% em água em peso gerando como resíduo a vinhaça ou vinhoto. O etanol hidratado pode ser estocado como produto final ou ser enviado para uma coluna de desidratação. Porém água e etanol formam uma mistura azeotrópica que não pode ser separado por uma destilação simples. No Brasil a tecnologia mais utilizada é a desidratação por adição de ciclohexano formando uma mistura azeotrópica ternária com ponto de ebulição inferior ao do etanol anidro. O ciclohexano é adicionado no topo da coluna e o etanol anidro retirado no fundo com cerca de 99,7° GL ou seja cerca de 0,4% de água em peso.

A desidratação também pode ser feita por adsorção com peneiras moleculares ou por destilação extrativa com monoetilenoglicol (MEG). Esses processos apresentam como vantagem o menor consumo energético e como desvantagem o custo elevado. Porém devido à exigência do mercado externo, diversos produtores estão optando pelo uso de peneiras moleculares que produzem etanol anidro sem contaminantes. A Figura 2.7 mostra um fluxograma da produção de etanol a partir da cana de açúcar.

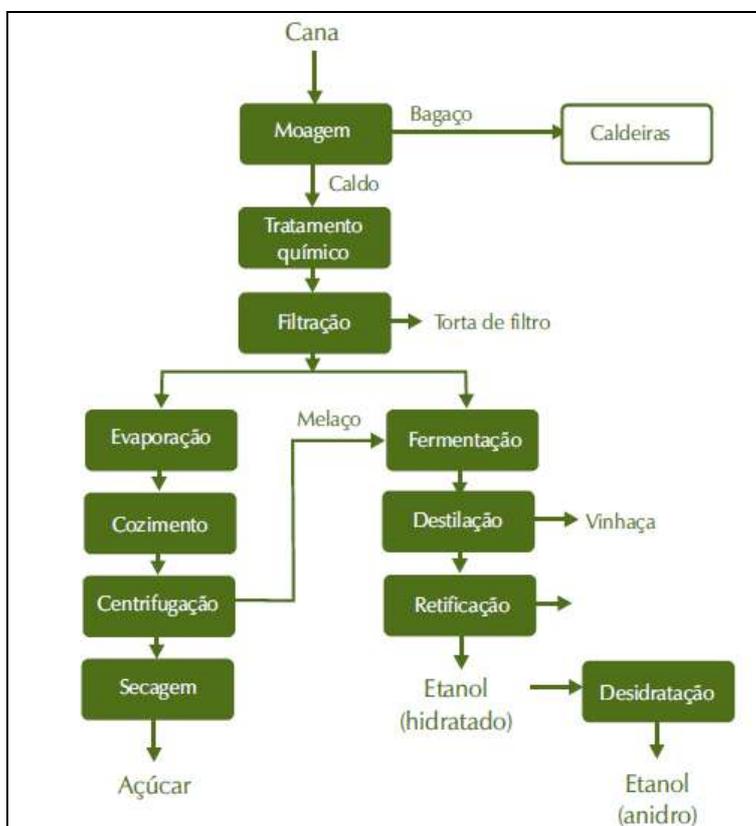


Figura 2.7: Fluxograma da produção de etanol a partir da cana-de-açúcar
 Fonte: (CGEE, 2008)

Devido à flexibilidade de usar os açúcares da cana total ou parcialmente para a produção de etanol há uma grande flexibilidade para essa indústria em função das condições de preço, demanda e perspectiva do mercado. Essa flexibilidade acarreta uma flutuação do preço do etanol.

Referente à produção de etanol a partir da cana, o uso de água é alto sendo de cerca de 1,8 m³ por tonelada de cana processada. Os resíduos da produção são a vinhaça onde sua quantidade de produção está entre 800 e 1000 litros por tonelada de cana processada para etanol, a torta de filtro cerca de 40Kg úmidos de cana processada e nas cinzas das caldeiras. Porém parte desses resíduos são reciclados e usados como fertilizantes diminuindo a necessidade de incorporar fertilizantes minerais nos canaviais (CGEE, 2008).

Em relação à demanda energética, devido a grande eliminação de água envolvida na produção de etanol, a demanda por energia é alta principalmente energia térmica. Em relação à energia elétrica em todo o processo a demanda é de cerca de 12KWh como pode ser visto na Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Demanda energética na produção de etanol e açúcar a partir de cana.

Energia	Unidade	Açúcar	Bioetanol hidratado	Bioetanol anidro
Térmica				
Como vapor saturado a 1,5 bar (manométrico), para aquecedores, evaporadores e destilaria	kg/tc	470-500	370-410	500-580
Mecânica				
Acionamento dos sistemas de preparo e moagem da cana e motobombas	kWh/tc	16	16	16
Elétrica				
Motores elétricos diversos, iluminação e outras cargas	kWh/tc	12	12	12

Fonte: (CGEE, 2008)

Em relação aos rendimentos industriais, pode-se dizer que uma tonelada de cana, utilizada unicamente para a produção de açúcar produz cerca de 100 kg de açúcar e cerca de 23 litros de etanol a partir do melaço. Se a cana for utilizada para uso exclusivo de produção de etanol, gera cerca de 86 litros de etanol hidratado por

tonelada. A Tabela 2.6 mostra as perdas médias e os rendimentos médios (CGEE, 2008)

Tabela 2.6: Perdas e rendimentos médios do processamento da cana

Item	Perda de açúcar ou rendimento
Lavagem da cana	0,7%
Extração	3,9%
Torta de filtro	0,5%
Indeterminada	3,5%
Destilação	0,2%
Rendimento fermentativo	90,0%
Rendimento global	
Açúcar	100 kg/t cana (+ 23 litros/t cana)
Bioetanol hidratado	86 litros/t cana

Fonte: (CGEE, 2008)

2.4.2 Produção de Etanol a partir de Milho

O milho é uma planta da família das gramíneas originário do México e é cultivado em todos os continentes. Em 2004 sua cultura ocupou cerca de 147 milhões de hectares onde foram produzidos cerca de 725 milhões de toneladas. Na Figura 2.8 pode-se ver os principais componentes da planta do milho (CGEE, 2008).

O principal produtor de etanol a partir do milho é os Estados Unidos, o qual é responsável por cerca de 98% da produção de etanol. Em 2006, para uma área de cerca de 28 milhões de hectares, a produção foi de cerca de 267 milhões de toneladas de grãos, e da produção de milho menos de 20% foi destinada para a produção de etanol.

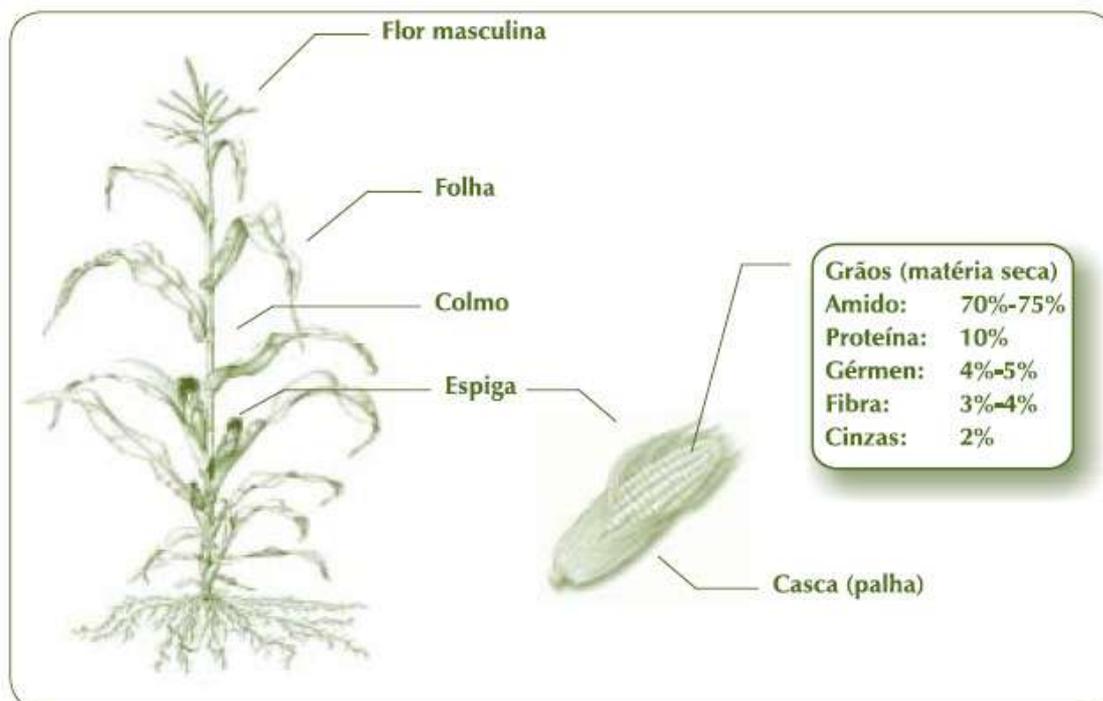


Figura 2.8: Principais componentes do milho
 Fonte: (CGEE, 2008)

A produtividade média americana está em torno de 9 toneladas por hectare. Os grãos representam 50% da matéria seca da planta que ainda é constituída pelo colmo, as folhas, a palha e o sabugo totalizando cerca de 15 toneladas de matéria seca por hectare (CGEE, 2008).

O etanol pode ser produzido pelo milho de duas formas: moagem úmida ou moagem por via seca. Na moagem úmida onde as diferentes frações do grão do milho são separadas possibilita a recuperação de diversos produtos como proteínas, nutrientes, gás carbônico, amido e óleo de milho. O óleo de milho é o produto com maior valor agregado, porém o amido que será usado para produzir o etanol é gerado em maior quantidade, com rendimentos ao redor de 440 litros de etanol por tonelada de milho (CGEE, 2008).

Já a moagem por via seca o único co-produto gerado além do etanol é um suplemento protéico para alimentação animal denominado de DDGS (*distillers dried grains with solubles*). Hoje em dia o processo, mais utilizado é o processo seco, pois devido às inúmeras otimizações realizadas no processo esse processo é uma opção com

custos de investimentos e operacionais baixos reduzindo consideravelmente o custo final do etanol. O processo por via úmida e via seca estão representados nas Figuras 2.9 e 2.10, respectivamente.

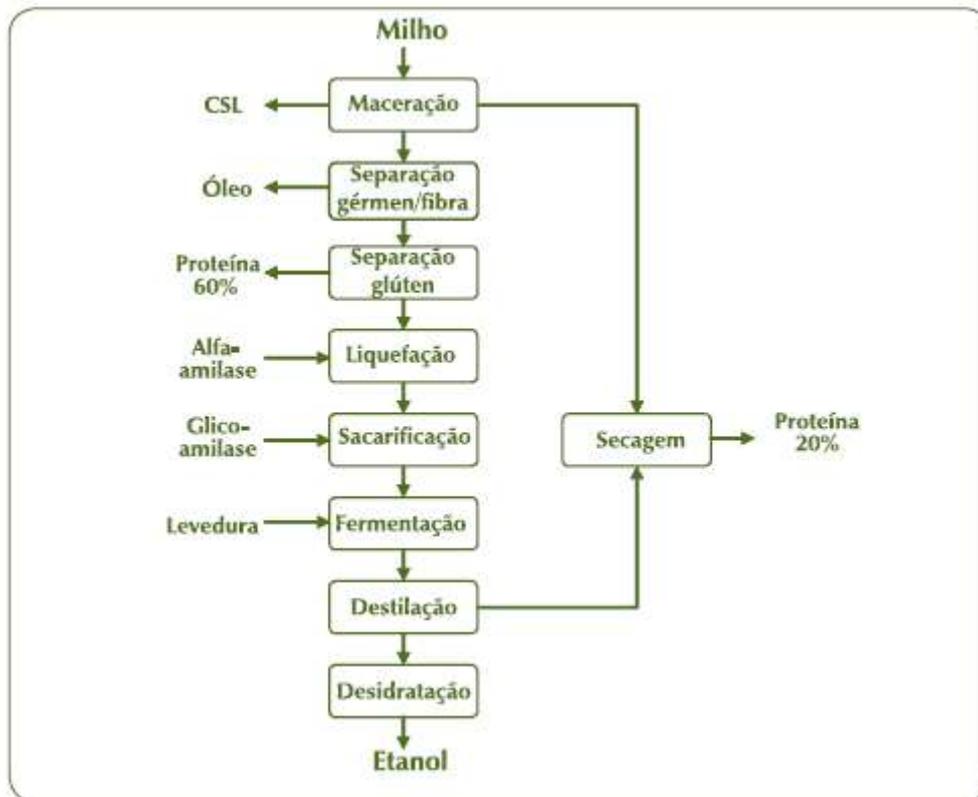


Figura 2.9: Processo por via seca
Fonte: (CGEE, 2008)

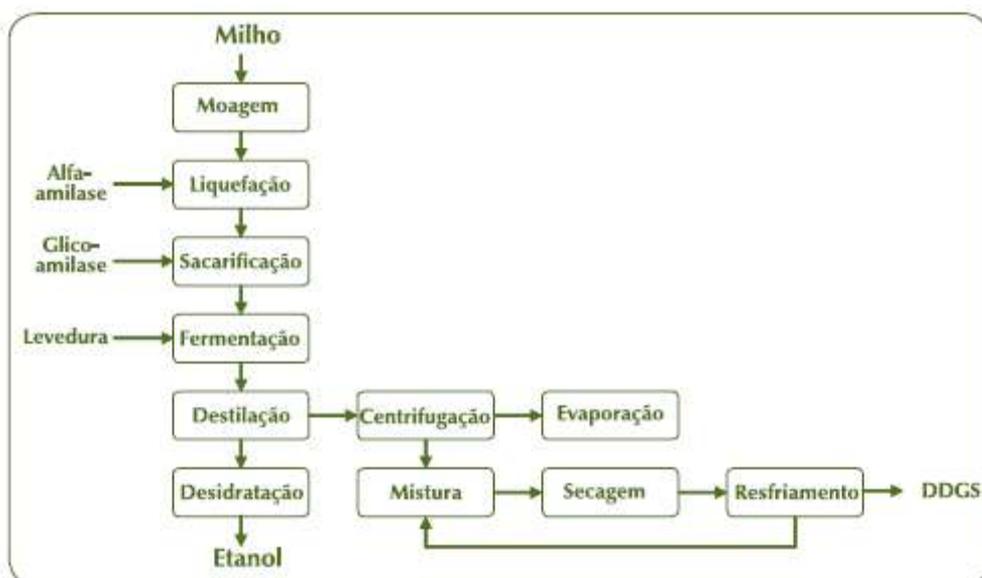


Figura 2.10: Processo por via úmida
Fonte: (CGEE, 2008)

Pela via seca o grão de milho moído é adicionado de água e enzimas (alfa-amilase), a fim de promover a hidrólise do amido em cadeias menores de açúcar. Na etapa seguinte, essas cadeias são sacarificadas pela ação da glico-amilase e a solução resultante segue para a fermentação.

Apesar de desenvolver-se rapidamente no início, o processo de liberação de açúcares reduz sua velocidade em pouco tempo, o que pode exigir tempos de residência nos reatores de 48 a 72 horas para alcançar a máxima sacarificação do amido. Para reduzir esse tempo de residência e o risco de contaminação, muitas unidades desenvolvem a sacarificação e a fermentação de modo simultâneo. Nesse caso, a conversão à glicose também é diminuída, mas, para os processos que utilizam um reciclo, os açúcares não convertidos ganham com o reciclo mais uma oportunidade de serem aproveitados. Como no caso do etanol de cana, na fermentação, a glicose é transformada em etanol pela ação da levedura *Saccharomyces cerevisiae* e o vinho produzido segue para a destilação. A vinhaça produzida nessa etapa segue para um conjunto de centrífugas, no qual é separada a vinhaça fina, que pode ser recirculada no processo. A parte restante da vinhaça é normalmente concentrada em evaporadores, produzindo um xarope com cerca de 50% de umidade. Esse xarope é combinado com os sólidos retirados na centrífuga e secado até aproximadamente 10% de umidade, dando origem ao DDGS mencionado anteriormente. As demais etapas da destilação são equivalentes ao processo utilizado para o etanol de cana no Brasil, com a diferença de que, nos EUA, a desidratação com peneira molecular já é o processo mais utilizado para a produção do etanol anidro. Quanto aos rendimentos, são obtidos por tonelada seca de milho cerca de 460 litros de etanol anidro e 380 kg de DDGS (CGEE, 2008).

2.5 Produção de Etanol a partir de Matérias-Primas Lignocelulósicas.

A produção de bioprodutos a partir das matérias-primas lignocelulósicas está ganhando muita importância pelo fato de ser um material considerado um resíduo e geralmente usado para a fabricação de ração animal ou para gerar energia na usina.

O bagaço de cana-de-açúcar é um resíduo lignocelulósico que tem por origem a indústria sucroalcooleira. O bagaço compõe cerca de 28% do peso da cana (VÁSQUEZ, 2007). O bagaço no Brasil era considerado um resíduo da produção de açúcar e etanol

sendo usado nas usinas para geração de vapor, energia mecânica ou energia elétrica. O bagaço é formado por um emaranhado de biopolímeros de estruturas cristalinas e amorfas. Sua estrutura apresenta um obstáculo para a ação de microorganismos que não possuem a capacidade de assimilar agregados moleculares tão grandes (SCHLITTLER, 2006).

Para tornar possível o acesso desses microorganismos e enzimas hidrolíticas aos polissacarídeos dos materiais lignocelulósicos foram desenvolvidos procedimentos, os quais constituem a etapa de pré-tratamento do processo (SCHLITTLER, 2006).

O pré-tratamento é composto de uma série de operações aplicadas a materiais lignocelulósicos que são capazes de quebrar as ligações que unem as macromoléculas. O objetivo dessa operação é transformar a matéria-prima de modo a permitir a transformação pelos microorganismos. O pré-tratamento pode ser classificado como físico, físico-químico, químico e biológico conforme o agente que atua na transformação estrutural. Os pré-tratamentos físicos são aqueles caracterizados pela fragmentação do material através de uma ação mecânica seja por trituração, moagem ou esfarelamento, e esta fragmentação não altera a composição química. Os tratamentos físico-químicos consiste na submissão do material a altas temperaturas, catalisada ou não por agentes químicos. Para o tratamento químico existe uma infinidade de pré-tratamentos. Não existe um tratamento universal pois cada material requer uma espécie de processo devido as diferenças entre suas estruturas químicas. Já nos tratamentos biológicos são utilizados biocatalisadores para hidrolisar as fibras. Esses agentes são geralmente de natureza microbiana e/ou enzimática, principalmente fungos filamentosos e actinomicetos (SCHLITTLER, 2006).

Realizado o pré-tratamento, o hidrolisado pode ser fermentado, porém devido a existência de diferentes açúcares muitas vezes é necessário realizar o multiprocessamento onde utiliza-se enzimas junto com os microorganismos normalmente usados na fermentação ou o uso de diferentes microorganismos nas etapas sucessivas. Essa estratégia é adotada com o objetivo de aproveitar ao máximo a matéria-prima disponível (SCHLITTLER, 2006). Quatro estratégias foram concebidas como serão explicadas a seguir.

2.5.1 Hidrólise e Fermentação em Separado (SHF)

Nessa estratégia (a mais antiga delas) a etapa de pré-tratamento ocorre em separado da fermentação. No processo de pré-tratamento é utilizado um agente químico que é responsável pela formação de compostos inibidores de fermentação. Devido a isso é necessária etapas posteriores de destoxificação, ou seja retirar os inibidores formados, o que não permite fermentação simultânea (SCHLITTLER, 2006).

2.5.2 Sacarificação e Fermentação Simultâneas (SSF)

Nesse processo a fermentação e sacarificação das frações celulósicas ocorrem simultaneamente. Para esse processo é necessário realizar hidrólise enzimática para não ocorrer a formação de inibidores (SCHLITTLER, 2006).

2.5.3 Sacarificação com Co-Fermentação Simultânea (SSCF)

Esse processo envolve três etapas, das quais a hidrólise da fração hemicelulósica e a produção de celulasas ocorrem separadamente. A hidrólise da celulose e a fermentação tanto das pentoses quanto das hexoses acontecem simultaneamente em um mesmo equipamento, com auxílio da biologia molecular que permite o desenvolvimento de um microorganismo capaz de fermentar tanto pentoses quanto hexoses (SCHLITTLER, 2006).

2.5.4 Bioprocesso Consolidado (CBP)

Nesse processo pelo menos 3 das etapas podem ser executadas num mesmo equipamento. Usando a Engenharia Genética é possível expressar diversas atividades em um mesmo microorganismo. Sejam elas a capacidade de produzir enzimas do complexo xilanásico e celulósico e habilidade fermentativa, tanto de pentoses quanto hexoses (SCHLITTLER, 2006).

2.6 Outras Matérias-Primas para a Produção de Etanol

Qualquer matéria-prima com suficiente teor de açúcar ou amido pode ser convertida em etanol. Nesse sentido, em alguns países utilizam cultivos como mandioca, trigo e beterraba açucareira. Essas alternativas serão comentadas a seguir.

A mandioca (*Manihot esculenta*) é uma planta originária do Brasil e bastante cultivada em regiões tropicais da África e da Ásia. Como principais vantagens apresentam um elevado conteúdo de amido de suas raízes, entre 20% e 30%, associado à rusticidade dos cultivos, à baixa exigência edafoclimática e à possibilidade de produzir ao longo de quase todo o ano. Essas características motivaram tentativas concretas para o uso de mandioca durante a primeira fase do Proálcool, o programa brasileiro de etanol, nos anos 1970. Entretanto, tais projetos não tiveram êxito, principalmente por causa do preço elevado do etanol de mandioca frente ao etanol de cana-de-açúcar e das descontinuidades no fornecimento regular de raízes para a indústria. Nos últimos anos, principalmente em países asiáticos, a mandioca tem sido proposta para produção de etanol combustível e tem sido efetivamente empregada em destilarias na Tailândia (CGEE, 2008).

O trigo (*Triticum spp.*), outro cultivo fornecedor de amido, tem sido empregado, nos últimos anos, para a produção de etanol em alguns países europeus, como Inglaterra e Alemanha, mediante um processo industrial bastante similar ao utilizado para o milho. Nesse caso, a produtividade agrícola e a produtividade industrial típicas são, respectivamente, 7,5 toneladas por hectare e 240 litros de etanol por tonelada de grãos processado, resultando numa produção de 1.800 litros por hectare cultivado. Também como o milho, são produzidos cerca de 320 kg de co-produtos com valor para a alimentação animal por tonelada de trigo processado. Bastante parecidas com o trigo, as culturas da cevada e do centeio também têm sido adotadas, em pequena escala, para a produção de etanol combustível em países da Europa (CGEE, 2008).

Entre os cultivos que produzem diretamente açúcar, além da cana, a beterraba açucareira (*Beta vulgaris*) tem sido utilizada para a fabricação de etanol, utilizando o mel residual (melaço) sempre disponível na produção industrial de sacarose. Essa hortaliça tem uma raiz tuberosa, na qual acumula quantidades elevadas de açúcar,

apresentando produtividade entre 50 e 100 toneladas por hectare e teores de sacarose da ordem de 18%, podendo alcançar índices de produtividade agroindustriais bastante elevados, da ordem de 7.500 litros de etanol por hectare cultivado, similares à cana. O processamento industrial da beterraba se inicia com sua limpeza e fracionamento em fatias finas, que seguem para um difusor, no qual são, sucessivamente, lavadas em água quente, cedendo seu açúcar. O líquido resultante dessa operação contém aproximadamente 16% de sólidos solúveis extraídos da beterraba, sendo então processado de forma análoga ao caldo de cana, para açúcar ou para etanol. Com uma tonelada de tubérculos, são produzidos 86 litros de etanol e 51 kg de uma torta fibrosa que pode ser utilizada para alimentação animal. Observe-se que, apesar de apresentar elevada produtividade, a beterraba depende de energia externa (eletricidade e combustível) para seu processamento (CGEE, 2008).

2.7 Produtividade, emissões e balanços energéticos

Um estudo de Macedo et al. (2008) mostrado na referência CGEE (2008), analisa os balanços de energia e emissões de gases de efeito estufa para a situação atual e para um cenário para 2020, considerando uma abordagem “do plantio da cana ao portão da usina”. Com base nas médias dos principais parâmetros agrícolas e industriais de 44 usinas na Região Centro-Sul do Brasil, esse estudo indica que, atualmente, para cada unidade de energia fóssil utilizada na produção do etanol de cana, mais de nove unidades de energia renovável são produzidas, na forma de etanol e excedentes de energia elétrica e bagaço, esses dados podem ser vistos na Tabela 2.7.

Tabela 2.7: Balanço energético da produção de etanol

Componente do balanço energético	2005/2006	Cenário 2020
Produção e transporte de cana	210,2	238,0
Produção do bioetanol	23,6	24,0
<i>Input fóssil (total)</i>	<i>233,8</i>	<i>262,0</i>
Bioetanol	1.926,0	2.060,0
Excedente de bagaço	176,0	0,0
Excedente de eletricidade	82,8	972,0
<i>Output renovável (total)</i>	<i>2.185,0</i>	<i>3.032,0</i>
Produção/consumo energético		
Bioetanol + bagaço	9,0	7,9
Bioetanol + bagaço + eletricidade	9,3	11,6

Fonte: (CGEE, 2008)

Mesmo considerando a maior mecanização e o uso de tecnologias agrícolas que devem ampliar a demanda energética em 12% nesse período de 15 anos, o incremento da produção de etanol por tonelada de cana processada e, principalmente, a significativa ampliação da produção de energia elétrica deverão permitir que a agroindústria da cana-de-açúcar se mantenha como a mais eficiente forma de produzir biocombustíveis e, em proporções crescentes, bioeletricidade, com expectativas de que a relação de energia (produção/ consumo energético) alcance níveis superiores a 11.

Em termos de emissões de gases de efeito estufa, atualmente a produção do etanol anidro de cana-de-açúcar envolve uma emissão de quase 440 kg CO₂eq/m³ de etanol, com perspectivas de alguma redução nos próximos anos, como mostrado na Tabela 2.8. Contudo, quando considerado o seu uso em misturas com gasolina, em teores de 25%, como adotado no Brasil, associado aos efeitos devidos ao uso do bagaço e da eletricidade excedentes, a emissão líquida evitada, resultante da diferença entre as emissões na produção e as emissões evitadas, alcança 1.900 kg CO₂eq/m³ de etanol, para as condições atuais, e possivelmente chegará a níveis superiores a 2.260 kg CO₂eq/m³ de etanol, para as condições esperadas para 2020, como apresentado na Tabela 2.8. Isso ocorre porque, quando se substitui a gasolina pelo etanol, toda a emissão associada ao uso do combustível fóssil é mitigada, passando a valer somente as emissões relacionadas com a produção do etanol, que, por sua vez, dependem da eficiência no uso final desse biocombustível. Para essas avaliações, foi assumido ainda que o bagaço excedente deva substituir óleo combustível em caldeiras e que a energia elétrica produzida na agroindústria do etanol passa a ocupar o lugar de energia elétrica gerada com os fatores de emissão médios mundiais (579 e 560 t CO₂eq/GWh para 2005 e 2020, respectivamente) (CGEE, 2008).

Tabela 2.8: Emissão de CO₂ pelo etanol

Bioetanol	2005/2006		Cenário 2020	
	Hidratado	Anidro	Hidratado	Anidro
Emissão total	417	436	330	345
Combustíveis fósseis	201	210	210	219
Queimadas	80	84	0	0
Solo	136	143	120	126

Fonte: (CGEE, 2008)

Capítulo 3 – Aspectos Mercadológicos

3.1 Economia do Setor Sucroalcooleiro

A indústria sucroalcooleira possui duas vertentes: produção de etanol ou de açúcar. Os usineiros adaptam a produção de acordo com a demanda e o preço do mercado nacional e internacional.

Segundo dados referentes a 2005 o Brasil é o maior produtor mundial de cana (33,9%), açúcar (18,5%) e etanol (36,4%) e também o maior exportador de açúcar e álcool (MACEDO, 2007). Ainda referente a 2005, o etanol correspondeu a 40,6% do combustível para veículos leves. Devido à larga experiência na produção de etanol o país possui um excelente *know how* na tecnologia de fabricação, desde o setor agrícola até o industrial. O setor sucroalcooleiro teve uma produção de etanol em cerca de 27 bilhões de litros no ano safra de 2008/2009 em que atende ao mercado interno e às exportações, e uma produção de açúcar no mesmo período de tempo de cerca de 31 toneladas de açúcar (ÚNICA, 2010). Além disso, o PIB do setor sucroenergético foi de US\$ 28,2 bilhões, o que equivale a quase 2% do PIB nacional. Comparativamente, o PIB gerado pelo setor equivale a quase totalidade da riqueza gerada em um ano por um país como o Uruguai (US\$ 32 bilhões) (ÚNICA,2010).

Na Figura 3.1 pode-se ver os principais usos do etanol no mercado interno e na exportação. No mercado brasileiro, na safra de 2006 foram produzidos 425 milhões de toneladas de cana, desse total foram produzidos 29 milhões de toneladas de açúcar e 17 bilhões de m³ de etanol. Desse volume de etanol 15% foi destinado ao mercado externo e 85% para o mercado interno. Da parcela destinada para o mercado externo 50% foi usado como combustível e 50% para outros usos. Enquanto da parcela destinada para o mercado interno 90% foi usado para combustível e 10% para outros usos.

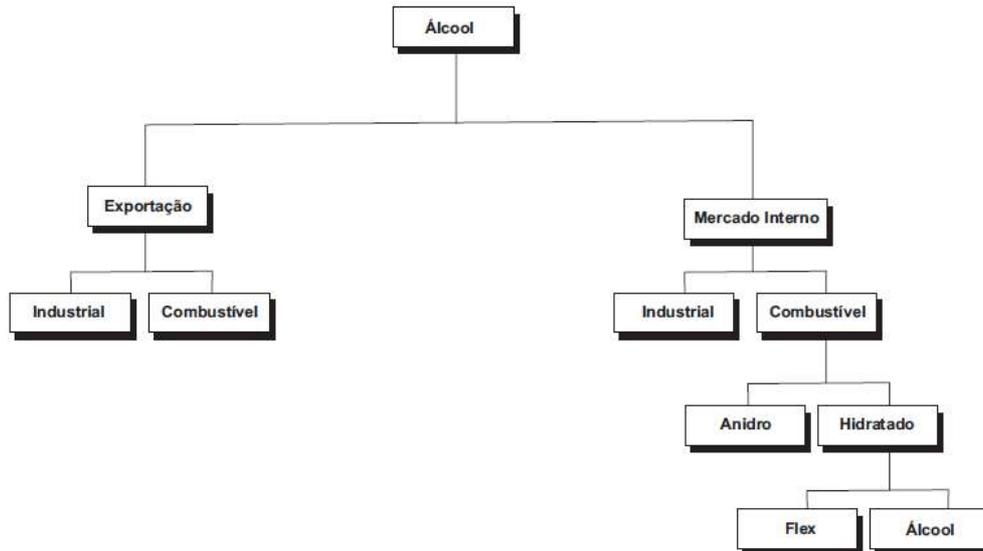


Figura 3.1: Principais usos do etanol no mercado interno e externo
 Fonte: (MILANEZ et al, 2008)

3.2 Produção do mercado sucroalcooleiro

3.2.1 Produção Nacional de Cana-de-Açúcar e Etanol

A produção de açúcar e etanol está dividida geograficamente nas regiões Norte-Nordeste e Centro-Sul, onde na região Norte-Nordeste a produção está nos estados do Amazonas, Pará, Tocantins, Maranhão, Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco, Alagoas, Sergipe e Bahia enquanto a região Centro-Sul nos estados de Minas Gerais, Espírito Santo, Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Goiás. Devido à extensão latitudinal do território brasileiro o país tem dois períodos de safra distintos e definidos. Na região Norte-Nordeste a colheita da cana é no período de Novembro à Março enquanto que na região Centro-Sul compreende do período de Abril a Outubro. Com isso, há produção de cana durante o ano todo. A Figura 3.2 mostra um histórico da produção de cana. Na safra de 00/01 registrou-se uma significativa queda em relação a colheita devido ao envelhecimento dos canaviais pela falta de investimentos na fase agrícola nos anos passados, além disso, para agravar a situação os fatores climáticos da referida safra não foram propícios a produção de cana (BARROS, 2007). Na Figura 3.3 pode-se observar que a maior parte da produção se encontra na região Centro-Sul, com maior concentração em São Paulo, que no ano safra de 2008/2009 teve sua produção

correspondendo a 61% da produção nacional. A Tabela 3.1 mostra as cinquenta maiores usinas processadoras de cana, todas localizadas em São Paulo.

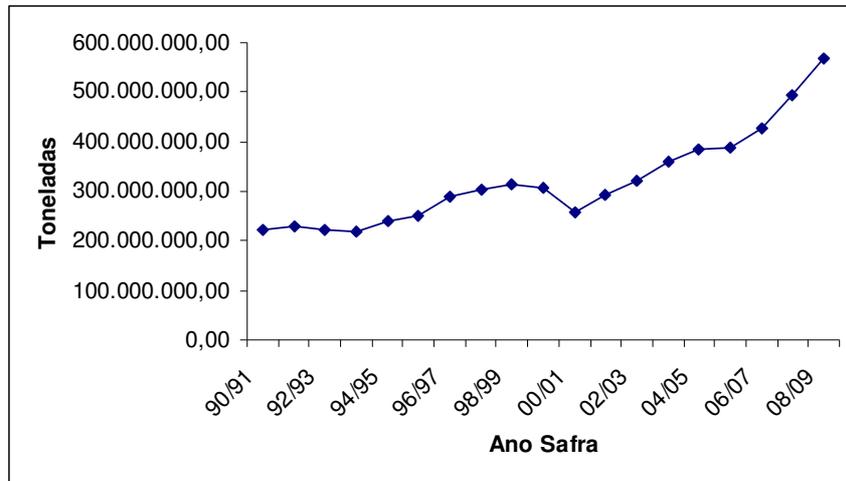


Figura 3.2 Histórico produção de cana-de-açúcar
Elaboração própria baseado em ÚNICA (2010)

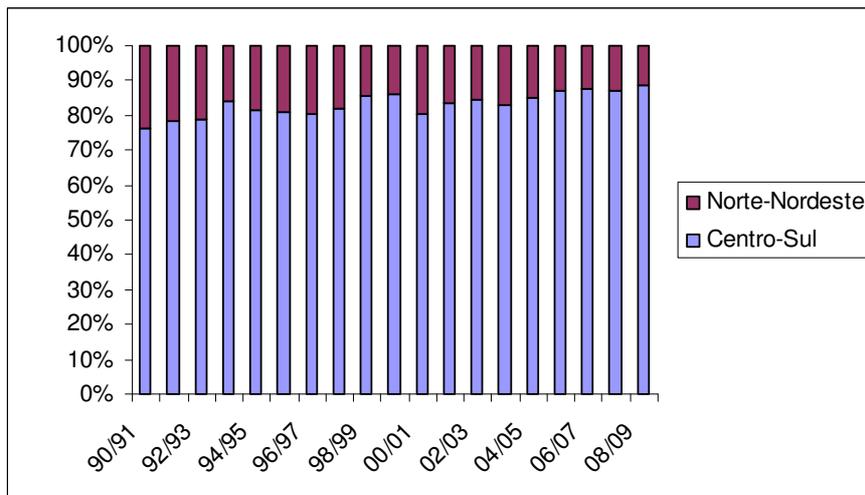


Figura 3.3: Produção de cana por região
Elaboração própria baseado em ÚNICA, 2010

Tabela 3.1: Principais usinas brasileiras de processamento de cana-de-açúcar

PRODUÇÃO DE ETANOL (mil litros)							
POSIÇÃO	UF	UNIDADES	CANA-DE-AÇÚCAR (t)	AÇÚCAR (t)	ANIDRO	HIDRATADO	TOTAL
1º	SP	SÃO MARTINHO	8.004.221	445.903	183.698	228.293	411.991
2º	SP	DA BARRA	7.378.408	499.772	197.458	118.346	315.804
3º	SP	EQUIPAV	6.518.126	289.893	188.553	158.745	347.298
4º	SP	COLORADO	6.103.406	426.430	22.826	254.110	276.936
5º	SP	VALE DO ROSÁRIO	5.922.940	359.728	122.050	123.207	245.257
6º	SP	SANTA ELISA	5.585.370	324.965	109.979	136.612	246.591
7º	SP	COLOMBO	5.152.190	394.074	0	200.093	200.093
8º	SP	BONFIM	4.785.973	371.412	79.992	113.037	193.029
9º	SP	ALTA MOGIANA	4.751.584	354.500	72.533	92.387	164.920
10º	SP	MOEMA	4.608.925	273.611	87.392	135.468	222.860
11º	SP	CRUZ ALTA	4.436.982	459.022	3.359	75.233	78.592
12º	SP	BARRA GRANDE	4.376.621	252.122	102.575	128.838	231.413
13º	SP	SÃO JOSÉ - MACATUBA	4.222.913	225.576	109.555	138.106	247.661
14º	SP	COSTA PINTO	4.180.869	311.705	59.463	107.933	167.396
15º	SP	NOVA AMÉRICA	4.145.247	320.493	107.175	60.884	168.059
16º	SP	CATANDUVA	4.039.739	215.791	88.551	130.266	218.817
17º	SP	DA PEDRA	4.006.495	198.300	94.929	125.412	220.341
18º	SP	SANTA CRUZ S/A	3.808.287	233.425	88.442	80.382	168.824
19º	SP	CERRADINHO	3.752.650	198.247	0	195.597	195.597
20º	SP	SÃO JOÃO - ARARAS	3.609.207	210.850	125.552	31.360	156.912
21º	SP	BAZAN	3.465.583	210.653	141.823	31.245	173.068
22º	SP	BATATAIS	3.441.118	245.500	95.962	41.260	137.222
23º	SP	MORENO - MONTE APRAZIVEL	3.430.389	77.000	226.640	381	227.021
24º	SP	MORENO	3.362.408	226.617	120.747	25.617	146.364
25º	SP	MARACÁI	3.332.842	258.000	98.295	25.155	123.450
26º	SP	CLEALCO II	3.280.000	251.774	0	102.541	102.541
27º	SP	SANTA CÂNDIDA	3.203.283	217.657	104.366	38.070	142.436
28º	SP	SÃO JOSÉ DA ESTIVA	3.190.577	95.084	75.450	124.200	199.650
29º	SP	ANDRADE	3.187.694	183.794	56.468	114.413	170.881
30º	SP	NARDINI	3.085.700	172.678	75.471	84.453	159.924
31º	SP	CLEALCO	3.058.000	217.833	0	114.648	114.648
32º	SP	SÃO MANOEL	2.923.913	167.632	48.305	92.848	141.153
33º	SP	DEDINI AGRO. IND. (USINA S. LUIZ) PIRASSUNGA	2.879.622	252.334	27.401	37.721	65.122
34º	SP	JUNQUEIRA	2.807.153	205.838	73.198	44.641	117.839
35º	SP	COCAL	2.799.302	229.693	18.325	79.289	97.614
36º	SP	IRACEMA - (GRUPO SÃO MARTINHO)	2.788.230	109.461	70.143	86.493	156.636
37º	SP	BELA VISTA	2.741.388	188.328	77.274	41.658	118.932
38º	SP	COPLASA	2.722.271	50.680	195.459	0	195.459
39º	SP	ZANIN	2.722.197	163.885	0	127.407	127.407
40º	SP	UNIALCO	2.704.795	225.045	72.371	12.562	84.933
41º	SP	SÃO JOÃO - SJVB	2.628.024	201.135	0	79.154	79.154
42º	SP	MANDÚ	2.621.594	154.009	34.416	98.250	132.666
43º	SP	MB	2.600.410	114.707	80.800	65.660	146.460
44º	SP	GUARANI	2.596.691	215.643	41.175	48.164	89.339
45º	SP	CERRADINHO 2	2.595.949	220.390	87.641	10.209	97.850
46º	SP	RAFARD	2.560.605	189.226	41.108	56.857	97.965
47º	SP	UNIVALEM	2.507.868	149.919	47.651	76.311	123.962
48º	SP	SANTO ANTONIO - SERTAOZINHO	2.502.150	150.690	95.768	15.847	111.615
49º	SP	CAMPESTRE	2.485.506	95.439	0	140.937	140.937
50º	SP	ARALCO	2.466.804	112.526	5.413	145.119	150.532

Fonte: (UNICA, 2010)

Em relação à produção de etanol pode-se observar na Figura 3.4 a evolução da produção de etanol. Percebe-se que a partir da safra de 98/99 houve um declínio na produção de etanol, devido a produção de etanol estar desestimulada e o interesse no mercado internacional de açúcar, levando a um aumento da produção de açúcar como pode ser visto na Figura 3.5. Porém, a partir da safra de 04/05 houve um aumento significativo da produção de etanol, devido as condições favoráveis como o aumento da exportação de etanol que favoreceu esse aumento. Além disso, em 2003 um fato marcou o surgimento de um novo impulso para o setor sucroalcooleiro: o advento dos veículos bicompostíveis e em 2004 a venda desses veículos aumentou em mais de cinco vezes dando um novo impulso na produção de etanol (MENDONÇA et al, 2008).

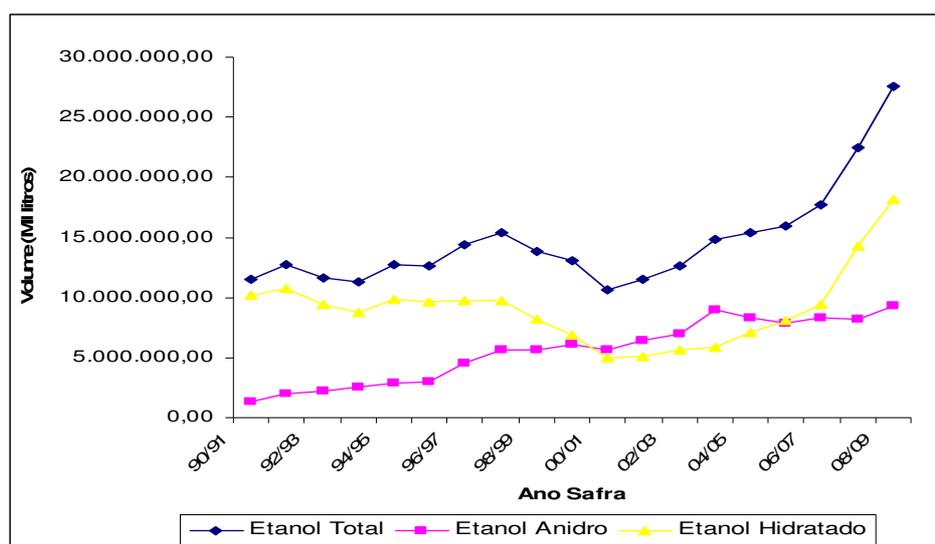


Figura 3.4: Histórico da produção de etanol
Elaboração própria baseado em ÚNICA (2010)

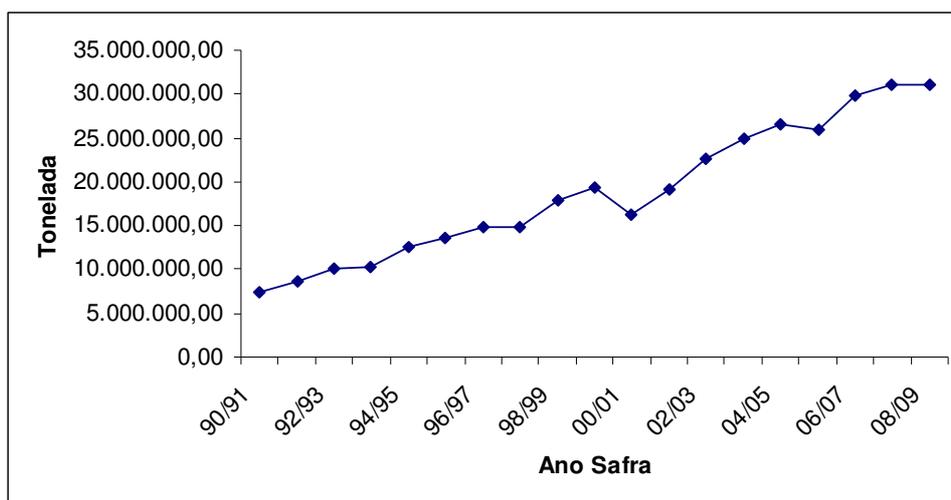


Figura 3.5: Histórico da produção de açúcar
Elaboração própria baseado em ÚNICA (2010)

A Figura 3.6 mostra um histórico da produção de etanol anidro e etanol hidratado. Observa-se que um aumento vertiginoso na produção de etanol começou a surgir por volta 1977/1978, logo após o primeiro choque do petróleo, que ocorreu por volta de 1974/1975.

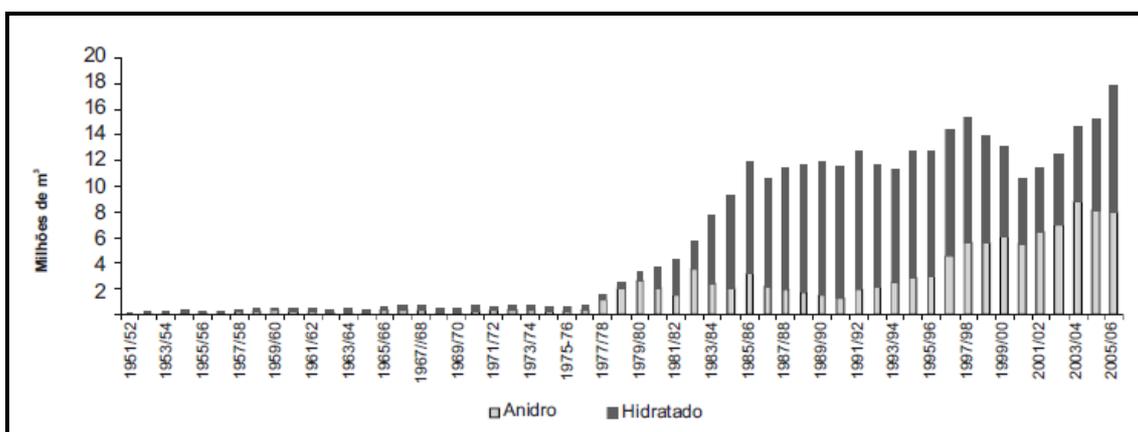


Figura 3.6: Histórico da produção de etanol desde a safra de 1951/1952
Fonte: (MILANEZ et al, 2008)

3.3 Exportações de Etanol

O Brasil possui um papel muito importante nas exportações mundiais de etanol. No ano de 2008 o país exportou 5,1 bilhões de litros de etanol. No Brasil a exportação de álcool combustível começou a ganhar expressão com a implantação da mistura de etanol a gasolina em outros países. Para a gasolina, mundialmente, o quesito octanagem é uma qualidade de importância fundamental, para conferir uma melhor octanagem é adicionado MTBE que possui efeitos tóxicos, então o MTBE vem sendo substituído preferencialmente por etanol que além de não possuir os efeitos tóxicos do MTBE promove uma combustão mais limpa. A Figura 3.7 mostra os dez países que mais importam etanol do Brasil, e observa-se que a maior parcela é importado pelos Estados Unidos, devido ao desenvolvimento de programas de incentivo ao uso de etanol combustível. Mesmo os Estados Unidos sendo grandes produtores eles não conseguem suprir o mercado doméstico e lançam mão da importação para isso. Em 2008 dos 5,1 bilhões de litros exportados cerca de 30% foi destinado para os Estados Unidos, 26% foi destinado para os Países Baixos, 9% para a Jamaica, 7% para El Salvador, 5% para o Japão, Trinidad e Tobago, Ilhas Virgens e Coréia do Sul correspondem com 4% cada, Costa Rica e Nigéria com 2% cada e Reino Unido, Índia, Finlândia, Canadá e México com 1% cada (ÚNICA, 2010).

Todavia, a direção dos fluxos de etanol no mercado internacional vai além da relação entre a oferta e a demanda apresentada, visto a existência de acordos internacionais com tarifas preferenciais; dispositivos de proteção à indústria doméstica como barreiras tarifárias; barreiras técnicas geradas com a imposição de rígidas especificações do produto etc, fatores que, em conjunto com a oferta e a demanda, também direcionam esses fluxos (BARROS, 2007).

O Caribe, por exemplo, serve como porta de entrada para o produto brasileiro nos EUA, por meio de operações triangulares, através das quais o álcool é exportado para países no Caribe (Jamaica, Costa Rica e El Salvador), já que esses países são beneficiados pela CBI68 (*Carabbe an Basin Initiative*), com isenção de tarifas de importação (BARROS, 2007).

Geralmente os países exportadores usam o etanol como combustível por possuírem programas de uso de etanol como combustível e a produção local não ser suficiente para suprir a demanda. Com exceção do Japão que usa o etanol prioritariamente para uso industrial e em bebidas.

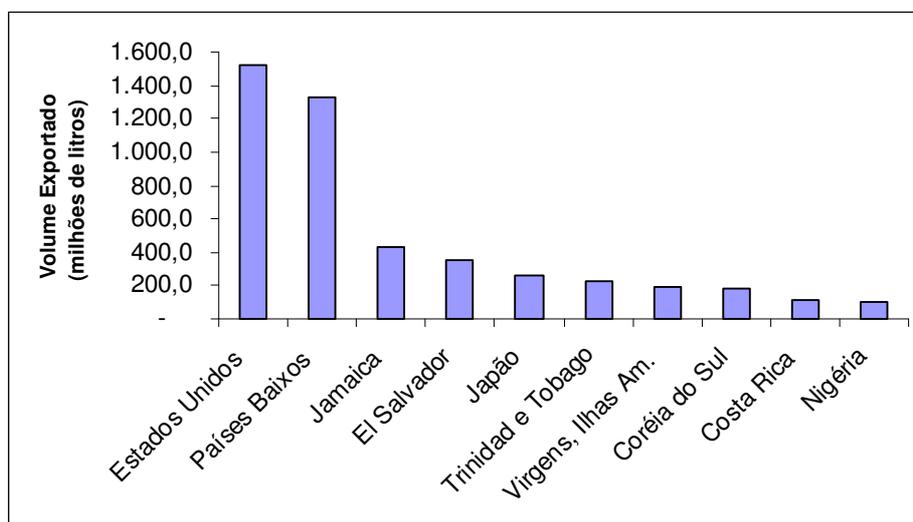


Figura 3.6: Principais países importadores de etanol brasileiro
(Elaboração própria baseado em ÚNICA, 2010)

Na Figura 3.8 pode-se ver claramente a evolução das exportações de etanol, sendo justificada principalmente pela incorporação de etanol na gasolina dos demais países, como já foi citado anteriormente.

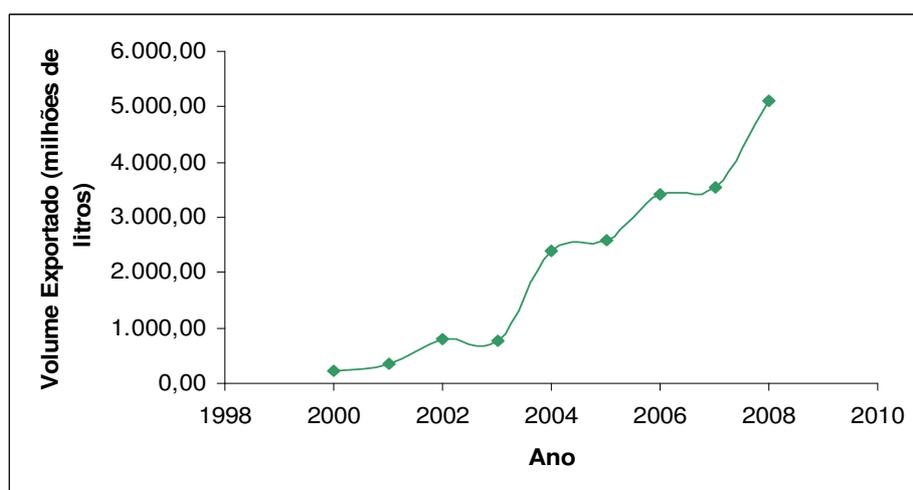


Figura 3.8: Evolução da exportação de etanol brasileiro
(Elaboração própria baseado em ÚNICA, 2010)

Na Figura 3.9 observa-se o preço FOB e o preço médio praticado para o etanol para exportação. O preço médio e FOB estavam crescendo desde 2003 tendo uma queda em 2007 da mesma forma que a exportação experimentou uma queda também em 2007. Isso se deve principalmente ao fato da queda de preço do etanol produzido a partir do milho no mercado americano, em razão da produção recorde do ano de 2006. Como pode ser visto na Figura 3.10 houve uma queda acentuada na importação americana de etanol brasileiro.

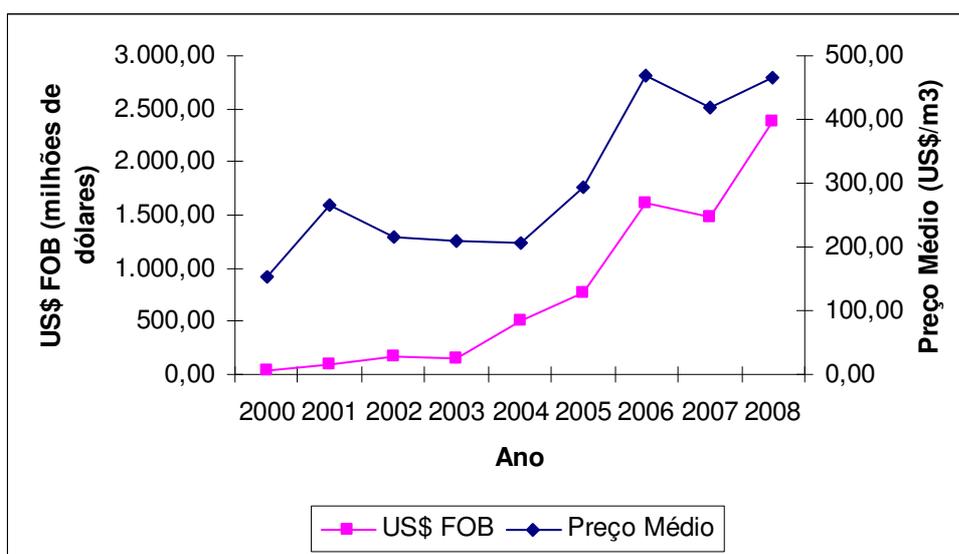


Figura 3.9: Evolução dos preços de etanol de exportação
(Elaboração própria baseado em ÚNICA, 2010)

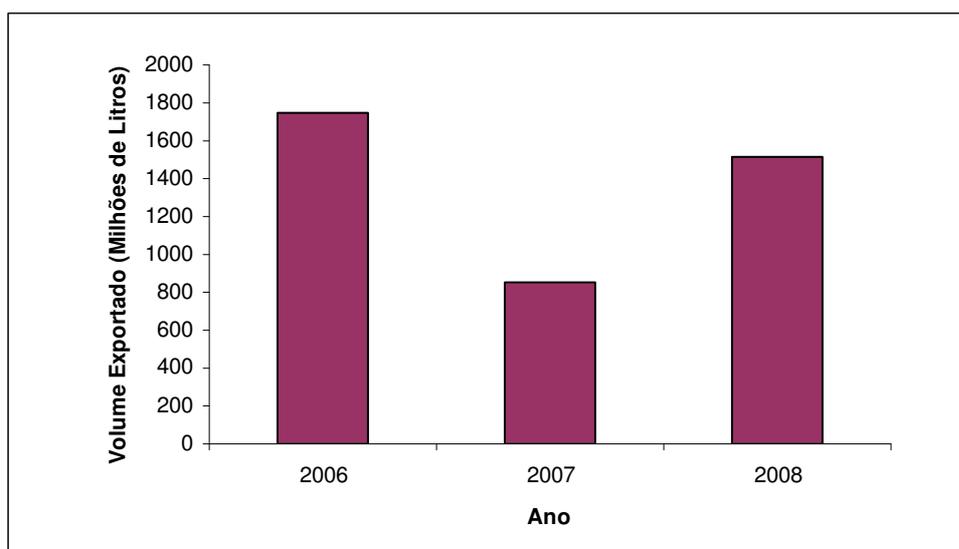


Figura 3.10: Evolução da exportação de etanol brasileiro para os EUA
(Elaboração própria baseado em ÚNICA, 2010)

Mesmo passando por um momento positivo em relação às exportações, previsões mostram que as exportações brasileiras de etanol deverão atingir, em 2010, seu pior resultado desde 2003. O valor pago pelo etanol nos Estados Unidos está no patamar mais baixo dos últimos anos então, a tão esperada janela de exportação que se abre no verão americano não se deve abrir. Os EUA é tradicionalmente o principal cliente brasileiro (BATISTA, 2010).

3.4 Preços do Etanol Anidro e Hidratado

Em relação aos preços, uma característica das commodities são as suas incontroláveis variações de preços, salvo no caso do petróleo e derivados com preços fixados pelo governo.

Na Figura 3.11 pode-se observar um histórico de preços direto do produtor do etanol anidro e do etanol hidratado. Percebe-se que desde 2009 o preço do etanol vem subindo, o preço começou a esboçar uma queda em fevereiro de 2010. Ocorreu que no final da atual safra alguns fatores causaram uma alta no preço do etanol. O primeiro fator é a alta do preço do açúcar no mercado mundial causada por quebras de safras dos principais países produtores dentre eles Brasil e Índia. Porém, esse argumento não é muito forte, pois de fato as usinas têm alguma flexibilidade para optar pela produção de

açúcar ou etanol, mas essa migração é limitada pela inexistência de fábricas de açúcar na maior parte das novas usinas e pela falta de capacidade ociosa nas mais antigas. O principal fator que explica a alta recente do etanol é a crise financeira global que atingiu duramente o setor. No primeiro semestre de 2009, a falta de liquidez no mercado de crédito forçou boa parte das empresas a se desfazerem de grandes volumes de etanol a preços abaixo dos custos de produção para poder capitalizar. Isso fez o consumo explodir aumentando em quase 30% no mesmo período de 2008. Em seguida as chuvas excessivas do segundo semestre fizeram as usinas pararem o dobro de dias em relação ao usual, comprometendo a produção prevista e os estoques para entressafra. Porém em fevereiro os preços voltaram a declinar, e para aumentar a oferta de etanol no mercado o governo autorizou a redução da quantidade de álcool misturada à gasolina e a tendência é dos preços continuarem caindo pela entrada da nova safra a partir de março (JANK, 2010).

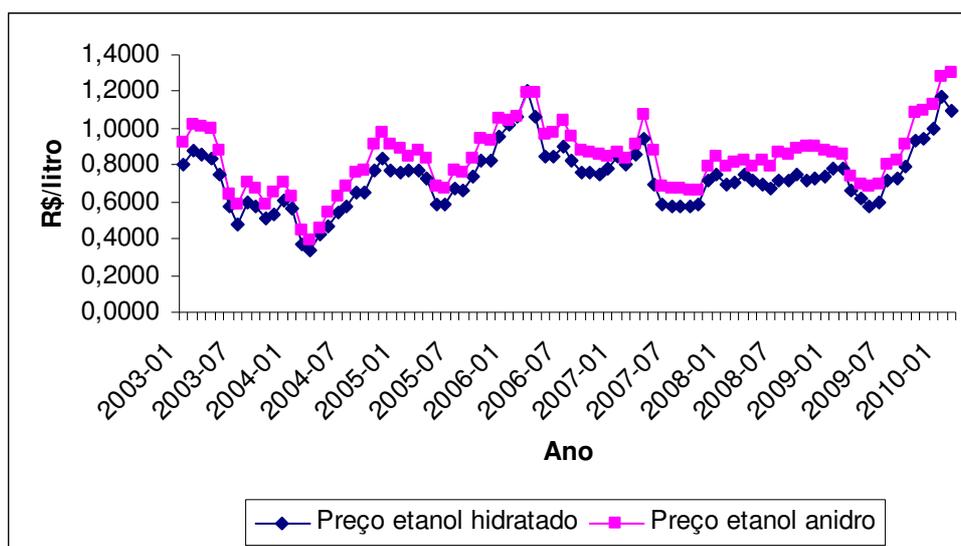


Figura 3.11: Histórico dos preços do etanol brasileiro praticados pelo produtor.

Elaboração própria baseado em ÚNICA, 2010

Capítulo 4 – Desenvolvimento Sustentável e Química Verde

4.1 Desenvolvimento Sustentável

Desenvolvimento Sustentável é aquele que permite à geração atual suprir as suas necessidades sem comprometer a capacitação das gerações futuras. (WWF, 2010) No mundo todo há um consenso da necessidade de preservação do meio ambiente e, em 1992, houve uma reunião neste sentido no Rio de Janeiro (ECO-92) com a participação de 179 chefes de Estado. Nesta reunião foi elaborado um documento denominado Agenda 21 onde os países se comprometiam em prezar pelo Desenvolvimento Sustentável (SILVA et al, 2004).

Dentro dos princípios da necessidade de um desenvolvimento sustentável, tem-se como regra que a química deve manter e melhorar a qualidade de vida. O grande desafio é a continuidade do desenvolvimento, diminuindo os danos causados ao meio ambiente. Tal fato requer uma nova conduta química para o aprimoramento dos processos, com o objetivo fundamental da geração cada vez menor de resíduos e efluentes tóxicos, bem como da menor produção de gases indesejáveis ao ambiente. Este novo rumo a ser seguido pela química é denominado como química sustentável ou química verde: "A criação, o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias tóxicas" (PRADO, 2003).

4.2 A química verde

A partir da década de 90, questões ambientais têm merecido destaque na mídia nacional e internacional e praticamente todos os governantes estão se preocupando com a redução de emissões ou o controle da degradação de reservas ambientais e debatem sobre o desenvolvimento auto-sustentável (HYSYK et al, 2008).

Nos últimos anos, uma nova tendência na maneira como a questão dos resíduos químicos deve ser tratada começou a chamar atenção. É fundamental a busca por uma alternativa que evite ou minimize a produção de resíduos em vez de preocupar-se, exclusivamente, com o seu tratamento. Este novo direcionamento na questão da redução do impacto da atividade química ao ambiente vem sendo chamado de “green chemistry”, química verde ou ainda, química auto-sustentável que pode ser definida como a utilização de técnicas químicas e metodologias que reduzem ou eliminam o uso de solventes e reagentes ou geração de produtos e sub-produtos tóxicos, que são nocivos à saúde humana ou ao ambiente.

A química verde tem as os seguintes princípios (LENARDÃO et al, 2003):

- Prevenção: Evitar a produção do resíduo é melhor do que tratá-lo ou “limpá-lo” após sua geração.
- Economia de Átomos: Deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final.
- Síntese de Produtos Menos Perigosos: Sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.
- Desenho de Produtos Seguros: Os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos.
- Solventes e Auxiliares mais Seguros: O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas.
- Busca pela Eficiência de Energia: A utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos e

deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes.

- **Uso de Fontes Renováveis de Matéria-Prima:** Sempre que técnica e economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não renováveis.
- **Evitar a Formação de Derivados:** A derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou, se possível, evitada, porque estas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.
- **Catálise:** Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos.
- **Desenho para a Degradação:** Os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente.
- **Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição:** Será necessário o desenvolvimento futuro de metodologias analíticas que viabilizem um monitoramento e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas.
- **Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes:** As substâncias, bem como a maneira pela qual uma substância é utilizada em um processo químico, devem ser escolhidas a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.

É importante ressaltar que existem dois conceitos distintos em relação aos projetos a partir de fontes renováveis. Os chamados “Projetos Verdes” são aqueles que além da utilização de fontes renováveis há a comprovação de sustentabilidade do mesmo, ou seja, durante o processo ocorreu um maior consumo de CO₂ do que é gerado. Já os

“Projetos do Verde” estão relacionados apenas ao uso de fontes renováveis, mas não necessariamente que o projeto seja sustentável (LEONARDI, 2009).

4.3 Projetos que usam matérias-primas renováveis

Conforme citado anteriormente, o uso de matérias-primas renováveis é um dos princípios da Química Verde. E devido a toda a preocupação pelos malefícios ambientais causados pelo petróleo, além de sua instabilidade de preços e a perspectiva de suas reservas se esgotarem futuramente, muitas empresas tem investido de forma pesada em projetos que utilizam fontes alternativas de matérias-primas.

Além disso, a grande demanda por resinas termoplásticas tem incentivado as indústrias de buscarem novas fontes de matéria-prima. A nafta, fração oriunda do petróleo, é a principal matéria-prima usada para obtenção de petroquímicos básicos que é usado para gerar as resinas termoplásticas. O Brasil tem déficit de nafta sendo dependente de exportações. O estudo da ABIQUIM “Demanda de Matérias-Primas Petroquímicas” atualizado em 2007 e com prospecção até 2020 mostra que mesmo com a implantação de três novas refinarias o déficit seja da ordem de 2,2 milhões de toneladas de nafta em 2020. Com esse cenário os caminhos estão abertos para a busca de novas matérias-primas para geração de produtos até então obtidos a partir do petróleo. Duas grandes matérias-primas renováveis estão sendo estudadas para obtenção de produtos: a glicerina e o etanol.

4.4 Gliceroquímica

A glicerina é um subproduto da produção de biodiesel. O biodiesel, uma alternativa em combustíveis renováveis, é obtido através de uma reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois (etanol ou metanol) usando catálise básica (MOTA et al, 2009) como pode ser visto na Figura 4.1.

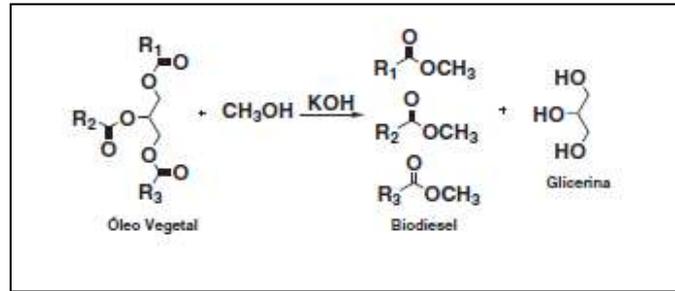


Figura 4.1: Reação de transesterificação de óleo vegetal

Fonte: (MOTA et al, 2009)

Do ponto de vista químico, o óleo vegetal usado na produção de biodiesel é um triglicerídeo, ou seja, um triéster derivado de glicerina. Sob a ação de um catalisador básico e na presença de etanol ou metanol, o óleo sofre uma transesterificação formando três moléculas de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos que constituem o biodiesel em sua essência e liberando uma molécula de glicerol ou glicerina.

Para cada 90 m³ de biodiesel produzido são gerados, aproximadamente, 10 m³ de glicerina. Devido a obrigatoriedade de inserção de biodiesel no diesel comercializado estima-se uma produção de cerca de 250 mil toneladas de glicerina em 2013 contra um consumo de cerca de 30 mil toneladas anuais. Dessa forma, estudos vem sendo feitos no desenvolvimento de rotas tecnológicas que usam glicerina como matéria-prima.

4.4.1 Desidratação da glicerina

A desidratação pode ocorrer de duas formas levando a produção de importantes produtos petroquímicos. A desidratação da hidroxila central da glicerina leva ao 3-hidroxi-propanal o qual também pode sofrer desidratação para formação da acroleína. A oxidação deste produto leva ao ácido acrílico que por sua vez pode levar a produção da acrilonitrila, obtendo-se a poliacrilonitrila, muito utilizada como fibra sintética (MOTA, 2006).

A acroleína pode ser hidrogenada a álcool alílico e posteriormente ao cloreto de alila. Adição de ácido hipocloroso à dupla ligação para formar a haloidrina, seguido de um tratamento com base leva a uma possível rota de produção da epiclorigrina que é um

importante produto industrial na produção de resinas epóxi. As rotas tecnológicas podem ser vistas na Figura. 4.2

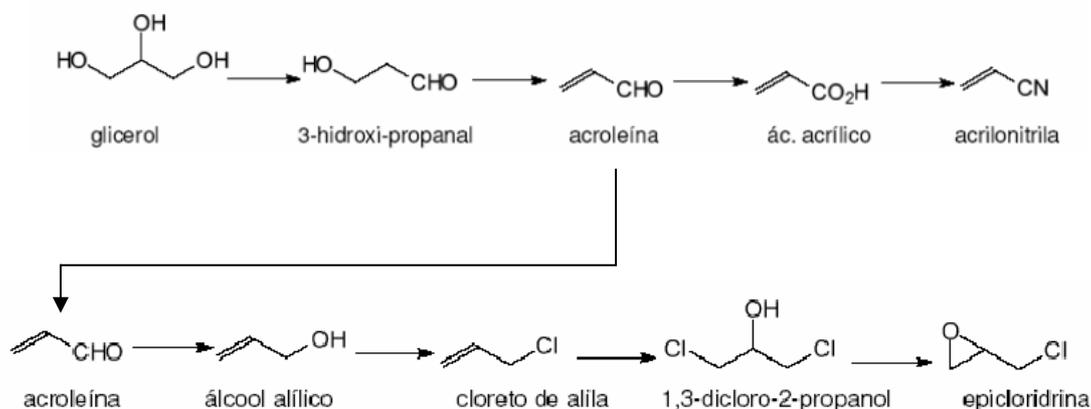


Figura 4.2: Rotas tecnológicas a partir da desidratação da hidroxila central da glicerina.

Fonte: (MOTA, 2006)

A desidratação da hidroxila terminal da glicerina leva a alfa-hidroxi-acetona que uma vez hidrogenada forma o propilenoglicol. Este produto é bastante utilizado como aditivo anti-congelante e de arrefecimento em sistemas de refrigeração além de ter papel importante na produção de poliéster (MOTA, 2006). A rota tecnológica pode ser vista na Figura 4.3.

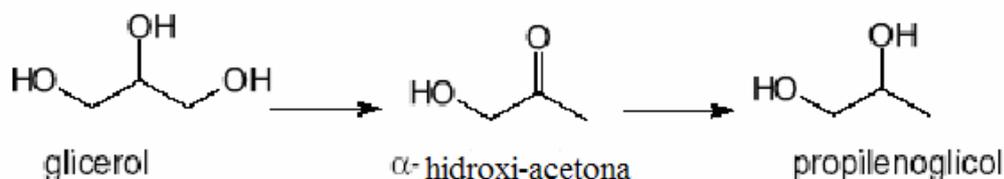


Figura 4.3: Rotas tecnológicas a partir da desidratação da hidroxila terminal da glicerina.

Fonte: (MOTA, 2006)

4.4.2 Hidrogenólise da Glicerina

Uma aplicação interessante para esta reação é a hidrogenólise de glicerina numa rota de produção de propeno, importante insumo da indústria petroquímica para a produção de plásticos. O propeno é normalmente obtido a partir da nafta petroquímica pelo processo de craqueamento e há previsão de uma demanda crescente.

O glicerol pode ser transformado em propeno, através de uma reação de hidrogenólise sobre catalisadores específicos. A conversão é completa e o propeno é formado com seletividade de cerca de 90%. A rota tecnológica pode ser vista na Figura 4.4 (MOTA et al,2009).

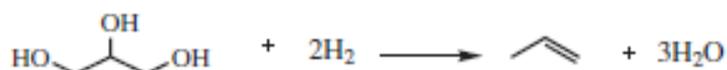


Figura 4.4 : Rotas tecnológicas a partir da hidrogenólise da glicerina.

Fonte: (MOTA, 2006)

4.4.3 Oxidação da glicerina

A oxidação do glicerol pode produzir diversos produtos. Dentre eles a 1,3-di-hidróxi-acetona, utilizada em bronzeadores e na produção de polímeros e pode ser produzido pela oxidação eletrocatalítica do glicerol. Já o gliceraldeído é um intermediário do metabolismo e pode ser obtido através da oxidação de glicerol sobre catalisador de platina. O ácido glicérico pode ser obtido com 77% de seletividade e 90% de conversão de glicerol na presença de catalisadores de paládio. Outros produtos da reação são a 1,3-di-hidróxi-acetona, ácido tartrônico e ácido oxálico. As rotas tecnológicas podem ser vistas na Figura 4.5 (MOTA et al, 2009).

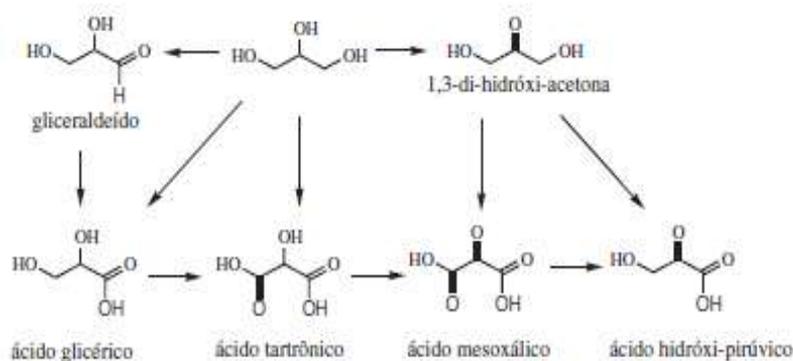


Figura 4.5: Rotas tecnológicas a partir da oxidação da glicerina.

Fonte: (MOTA et al, 2009)

4.5 A Alcoolquímica:

O uso do etanol é muito mais abrangente do que seus usos mais conhecidos como combustível e aditivo em gasolina e uso em bebidas. Na verdade, a partir do etanol existe uma numerosa quantidade de produtos possíveis de serem obtidos. O etanol é uma substância versátil passível de ser utilizada como matéria-prima para uma grande quantidade de produtos.

A alcoolquímica precedeu a implantação da indústria petroquímica no Brasil em quase 40 anos com a produção de cloreto de etila, éter dietílico e ácido acético pela Rhodia na década de 1920. Outros produtos fabricados no Brasil usando como matéria-prima o etanol são os derivados acéticos (Rhodia e Fonagra/Hoechst) o butanol e acetona (Usina Victor Sence), o eteno (Eletroteno/Solvat e Union Carbide) na década de 1960, o polibutadieno e o 2-etil-hexanol (Elekeiroz do Nordeste) entre 1965 e 1971 (WONGSTCHOWSKI, 2002).

O consumo de etanol como matéria-prima na indústria química foi desestimulada a partir de 1982 quando o preço de etanol, destinado a alcoolquímica, foi equiparado ao preço da nafta petroquímica.

Porém, essa situação vem se invertendo, pois com a oferta abundante de etanol, a alcoolquímica vem novamente despertando o interesse das empresas: Petrobras, Braskem e grupo Ultra têm desenvolvido pesquisas para avaliar a viabilidade econômica do uso do álcool na produção de químicos e petroquímicos.

Porém, a viabilidade econômica ainda é um entrave maior do que a tecnologia. A relação entre oferta e demanda de etanol nos próximos anos é um fator determinante para a volta da alcoolquímica. Essa avaliação está sendo feita de forma minuciosa, pois a questão econômica fechou as portas da indústria alcoolquímica na década de 90.

A logística é outro ponto preocupante, já que o transporte de produtos como eteno e propeno passíveis de serem produzidos a partir do etanol, possuem transporte mais complexos e caros. Portanto as plantas de alcoolquímica deverão ficar próximas ao mercado consumidor desse produto, ou seja, dos fabricantes de resinas. Em

contrapartida o etanol também tem que ser disponibilizado já que será a base da produção. O importante é evitar que o transporte reduza a competitividade dos alcoolquímicos.

Há uma quantidade enorme de produtos a serem obtidos a partir do etanol. E muitos são normalmente produzidos por rotas petroquímicas podendo então serem substituídos. A Figura 4.6 mostra os produtos que podem ser obtidos diretamente do etanol surgindo assim a *Árvore Alcoolquímica*.

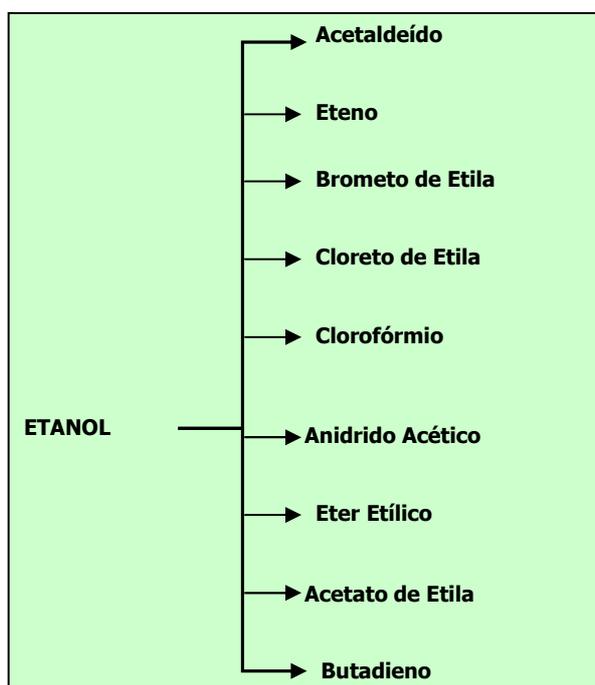


Figura 4.6: *Árvore Alcoolquímica*

Fonte: Adaptado de (ANCIÃES, 1981)

Há ainda uma série de produtos que podem ser obtidos a partir dos produtos gerados diretamente do etanol. Na Figura 4.7 está representada a série de produtos que podem ser obtidos a partir do acetaldeído.

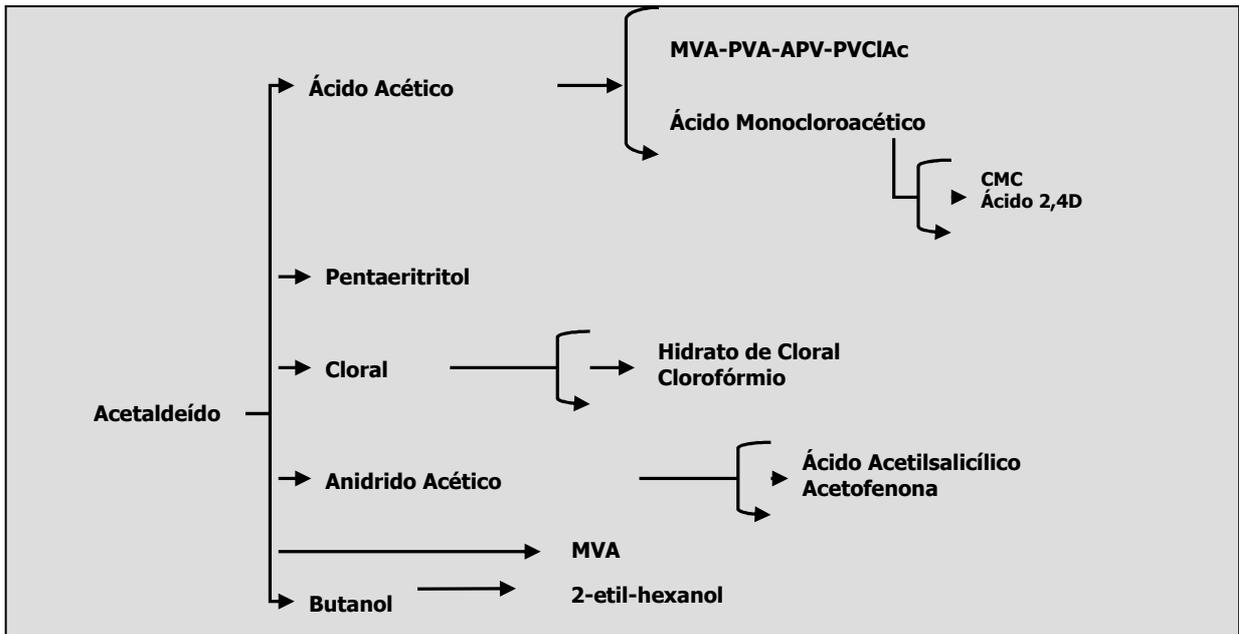


Figura 4.7: Produtos obtidos a partir do acetaldeído

Fonte: Adaptado de (ANCIÃES, 1981)

Já na Figura 4.8 pode-se ver a árvore de possibilidades do butadieno.

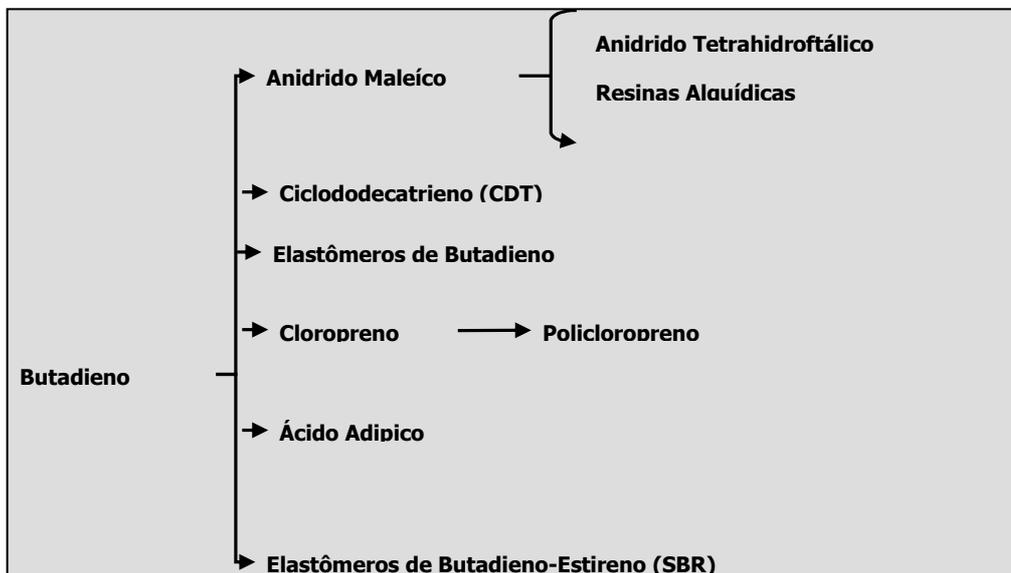


Figura 4.8: Produtos obtidos a partir do butadieno

Fonte: Adaptado de (ANCIÃES, 1981)

E por fim, na Figura 4.9 pode-se ver a árvore de possibilidades de produtos a partir do eteno.

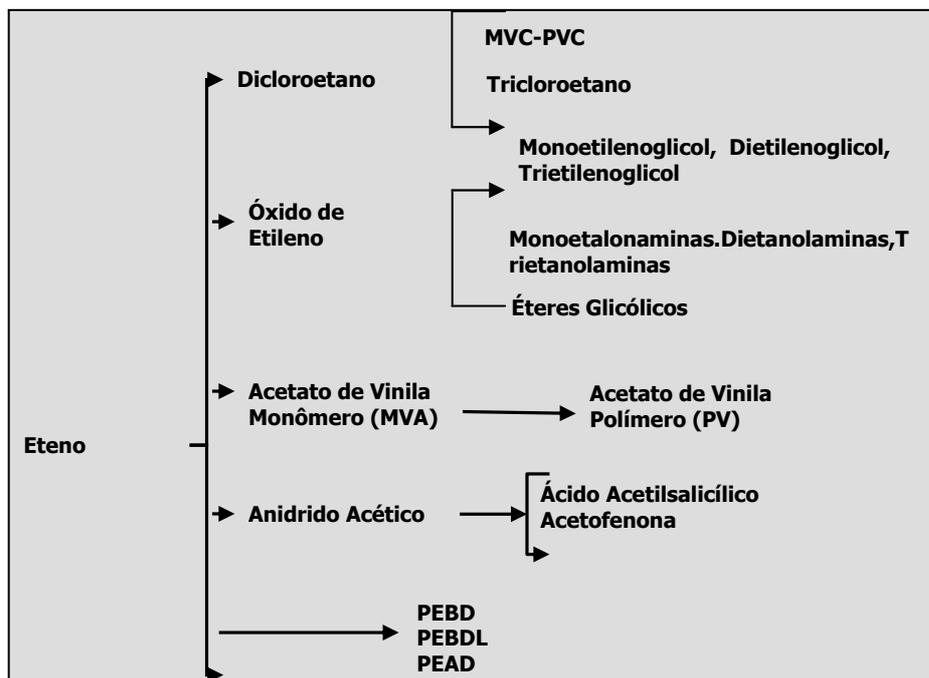


Figura 4.9: Produtos obtidos a partir do eteno

Fonte: Adaptado de (ANCIÃES, 1981)

4.5.1 Breve descrição dos processos

Este tópico fará uma breve descrição das principais rotas tecnológicas alcoolquímicas. Porém a descrição e comparação das rotas de produção do eteno, ácido acético e acetaldeído será feita em mais detalhes no próximo capítulo.

- Eteno: O processo de obtenção envolve uma desidratação catalítica apresentando rendimentos de 90-98% variável de acordo com as condições de operação. A reação é endotérmica (Equação 4.1) (ANCIÃES, 1981).



- Dicloroetano (DCE), Cloreto de Vinila Monômero (MVC) e Cloreto de Vinila Polímero (PVC): O dicloro normalmente é produzido por reação de adição de cloro ao etileno ou oxicloração do etileno (Equação 4.2 e 4.3). O DCE tem aplicação principal na obtenção de cloreto de vinila monômero (MVC), além de outras como solventes clorados, etanolamina, fluido antidetonante (ANCIÃES, 1981).

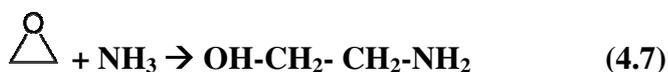


Já o MVC pode ser obtido por adição catalítica do HCl ao acetileno, por uma cloração balanceada de etileno/acetileno ou oxicloração balanceada do etileno. Já o PVC é resultante da poliadição do MVC. O PVC é empregado em tubos, conectores, filmes, fios e cabos elétricos.

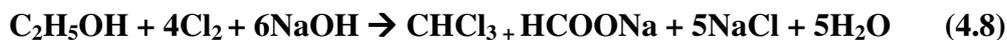
- Óxido de Etileno: Intermediário químico para inúmeras reações, pode ser obtido por cloridrinação do etileno ou oxidação direta do etileno. O óxido de etileno é empregado principalmente na manufatura de etilenoglicol, que por sua vez é usado em fibras poliéster e na produção de etanolamina e detergentes não iônicos.
- Etilenoglicóis: Pode ser obtido a partir do etanol de forma direta ou indireta pela hidrólise do óxido de etileno (Equação 4.4), a partir do DCE através da substituição do cloro por hidroxila (Equação 4.5) ou através do etileno em uma etapa (Equação 4.6). Os di e tri etileno glicóis são produzidos pela reação do etileno glicol com óxido de propileno (ANCIÃES, 1981).



- Etanolaminas: A monoetanolamina é produzida pela reação do óxido de etileno com amônia. As di e tri etanolaminas são produzidas pela reação de oxidação de etileno com a mono e dietanolamina, respectivamente (Equação 4.7) (ANCIÃES, 1981).



- Cloreto de etila-etilbenzeno: O cloreto de etila é usado como solvente, na indústria metalúrgica, além de servir de intermediário químico. Pode ser obtido a partir do etanol por hidrocloração do etileno e cloração balanceada etano/etileno (ANCIÃES, 1981).
- Clorofórmio: É usado como anestésico, dissolvente e como matéria-prima da química orgânica. Pode ser obtido a partir do etanol por cloração alcalina do etanol (Equação 4.8) (ANCIÃES, 1981).



- Acetaldeído: Este é um intermediário usado como ponto de partida para diversos intermediários. Sua produção muitas vezes é usada na própria indústria que o produz. Este pode ser sintetizado por diversas rotas a partir do etanol, e de produtos provenientes do etanol como oxidação parcial do etanol (Equação 4.9), oxidação do etileno (Equação 4.10) e desidrogenação do etanol (Equação 4.11) (ANCIÃES, 1981).



- Éter Etilico: O éter etílico é usado como anestésico, solvente e intermediário químico. Sua rota de produção da alcoolquímica é pela desidratação do etanol em meio de H_2SO_4 (Equação 4.12) (ANCIÃES et al, 1981).



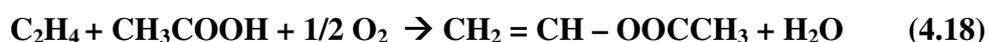
- Acetato de Etila: Produto largamente empregado nas indústrias de tintas, vernizes, solventes e é ponto de partida para várias sínteses orgânicas. Sua rota de produção é a esterificação do ácido acético pelo etanol (Equação 4.13) (ANCIÃES, 1981).



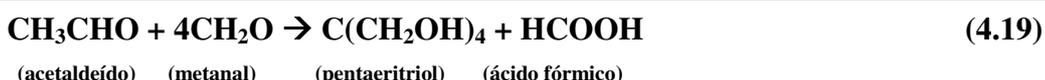
- Ácido Acético: O ácido acético tem um campo enorme de aplicações. É matéria-prima para obtenção de acetato de vinila, acetato de celulose, anidrido acético, acetanilida, acetato de amônia, ácido monocloraacético e ácido tereftálico. O ácido acético é matéria-prima de produtos que darão origem aos plásticos, detergentes, borracha, solventes, tintas e produtos farmacêuticos. As rotas de produção a partir de etanol pode ser pela oxidação do acetaldeído (Equação 4.14), oxidação direta do etanol (Equação 4.15) e oxidação catalítica do etileno (Equação 4.16) (ANCIÃES, 1981).



- Acetato de Vinila – poli (acetato de vinila) (PVA), poli (álcool vinílico) (APV): A maior parte do MVA produzido é usado na obtenção do PVA, seguido de poli(álcool vinílico) e outros. Os processos de obtenção a partir do etanol são, via acetaldeído e anidrido acético (Equação 4.17) e oxidação de etileno com ácido acético (Equação 4.18) (ANCIÃES, 1981).



- Pentaeritriol: É usado na produção de resinas alquídicas, na síntese do tetranitrato de pentaeritriol que é um explosivo, na recuperação de óleos secativos, como plastificantes, emulsionantes e outros. Pode ser obtido a partir do acetaldeído (Equação 4.19) (ANCIÃES, 1981).



- Cloral: Usado na síntese de diclorodifeniltricloroetano. Pode ser obtido a partir do acetaldeído (Equação 4.20).



- Anidrido Acético: O anidrido acético é intermediário de uma série de sínteses orgânicas sendo empregado principalmente na produção de ácido acetilsalicílico (aspirina), acetato de celulose, servindo também de rota alcoolquímica do

acetato de vinila. Pode ser obtido via acetaldeído com catalisador de cobalto ou acetato de manganês (Equação 4.21), via ácido acético (Equação 4.22) e via reação de ácido acético e ceteno (Equação 4.23) (ANCIÃES, 1981).



4.6 Principais Projetos com matérias-primas renováveis:

Algumas empresas tem se interessado muito por desenvolver projetos utilizando matérias-primas renováveis como a Braskem, a Dow e a Solvay.

Sabe-se que a Braskem e a Dow têm investido em fábricas de polietilenos e Solvay ampliará a produção de PVC a partir de etanol. A Quattor (atual Braskem) usará a glicerina de oleaginosas para a produção de polipropileno.

A produção de resinas a partir de etanol não é exatamente uma novidade, o processo já existe a pelo menos meio século e não difere do processo que a Salgema utilizava para produzir dicloroetano há três décadas.

Após dois anos de pesquisas, com o envolvimento de 20 pessoas e investimento de US\$ 5 milhões, a Braskem certificou seu polietileno verde e depositou 5 patentes no Brasil e no exterior. Para testar a aceitação da resina, a Braskem passou a produzir 12 toneladas no seu Centro de Tecnologia e Inovação. O interesse demonstrado pelos clientes do mundo inteiro deu respaldo para a empresa construir duas unidades industriais, a primeira com capacidade de 200 mil toneladas. Uma sondagem feita pela Braskem demonstrou que os clientes estariam dispostos a pagar um prêmio de 15% a 20% para produzir artefatos plásticos que tenham um certificado de origem verde. (BOSCO, 2008).

Desde que foi lançado, em 2007, o polietileno da Braskem produzido a partir de etanol da cana de açúcar já atraiu a atenção de empresas no mundo todo interessadas em associar sua marca ao polímero. Como resultado, grande parte da produção já está contratada por clientes distribuídos no Brasil e no exterior. Uma vantagem adicional do polietileno verde é que, por apresentar o mesmo desempenho e propriedades da resina produzida a partir de matéria-prima não renovável, a indústria de manufaturados plásticos não precisará fazer novos investimentos em equipamentos (BRASKEM, 2010).

Para tornar esse projeto uma realidade, a Braskem está investindo cerca de R\$ 500 milhões somente na planta de eteno verde, que está em fase final de construção em Triunfo/RS (BRASKEM, 2010). Para a produção do polietileno verde a Cosan (empresa produtora de etanol) firmou um contrato com a Braskem que prevê a entrega de 175 milhões de litros de etanol hidratado durante 5 anos. O volume corresponde a 9% que a Cosan pretende comercializar esse ano (UDOP, 2010).

Cada quilo de plástico verde representa a captura de 2,5 quilos de gás carbônico em todo o processo de produção. Pioneira no desenvolvimento dessa tecnologia, a Braskem já acertou com a Tetra Pak o fornecimento de cinco mil toneladas anuais de plástico verde para a produção de embalagens (UDOP, 2010). A Natura, empresa de cosméticos brasileira trocará os refis do sabonete líquido da linha erva-doce, hoje feitos de polietileno convencional, por embalagens fabricadas com o polietileno verde da petroquímica Braskem. À exceção de um selinho discreto, o refil terá aparência idêntica à atual. A diferença está na redução do impacto ambiental. O objetivo da Natura é que no futuro todos os seus produtos tenham esse tipo de embalagem (NATURACICLOS, 2010).

Já a empresa Dow já detém tecnologia para produção de poliálcool biológico a partir de óleo de soja, e propileno glicol e epícloridrina com glicerina. Porém, com o objetivo de criar no Brasil o primeiro pólo álcoolquímico integrado do mundo, a Dow escolheu a Crystalsev, que é o segundo maior produtor de álcool do país, para um projeto com escala industrial para produção de 350 mil toneladas de polietilenos por ano, estimado em US\$ 1 bilhão (LEONARDI, 2009).

A Solvay Indupa irá retomar a produção de eteno via etanol da cana-de-açúcar para produzir mais 60 mil toneladas de PVC a partir de 2010. A rota não é novidade para a empresa, que operou uma unidade a partir de álcool até 1982, quando os baixos preços do barril de petróleo desestimularam a produção via rota alcoolquímica (BOSCO, 2008).

Capítulo 5 – Comparação entre Rotas Petroquímicas e Alcoolquímicas de Produtos Importantes

5.1 Introdução

Dois produtos foram escolhidos para ser feita uma comparação entre a rota alcoolquímica e petroquímica e observar os prós e contras da substituição das tradicionais rotas pelas que utilizam matérias-primas renováveis. As comparações foram feitas do ponto de vista econômico.

Os produtos escolhidos foram o eteno, um dos mais importantes petroquímicos básicos produzidos a partir da nafta, e o ácido acético, importante intermediário de diversas reações orgânicas.

Esses produtos foram escolhidos por apresentarem déficit na balança comercial. Suas produções por rotas alternativas além de serem importantes para o meio ambiente, auxiliaria a se obter uma produção extra para diminuir a dependência do mercado externo. Esta é uma característica observada na indústria química, os produtos químicos apresentam um déficit na balança comercial, e até maio de 2010 chegou a US\$ 7,2 bilhões (ABIQUIM, 2010).

5.2 Eteno

O Eteno é um importante produto obtido a partir da nafta petroquímica. É um hidrocarboneto insaturado constituído por dois átomos de carbono unidos por uma dupla ligação e um par de átomos de hidrogênio ligados a cada carbono. É um composto muito reativo devido à dupla ligação entre seus carbonos podendo participar de diversos tipos de reação. Pode ser convertido em outros hidrocarbonetos saturados, compostos halogenados e principalmente polímeros como polietileno, poliestireno e PVC através de reações de adição, halogenação, hidratação e polimerização entre outras (SILVÉRIO, 2008a).

5.2.1 Aspectos Mercadológicos

O eteno é majoritariamente usado para produção de plásticos. Em 2008, 66% da produção foi utilizada para esse fim, enquanto 32% foi utilizado como intermediário químico e apenas 2% para obtenção de borrachas (Figura 5.1).

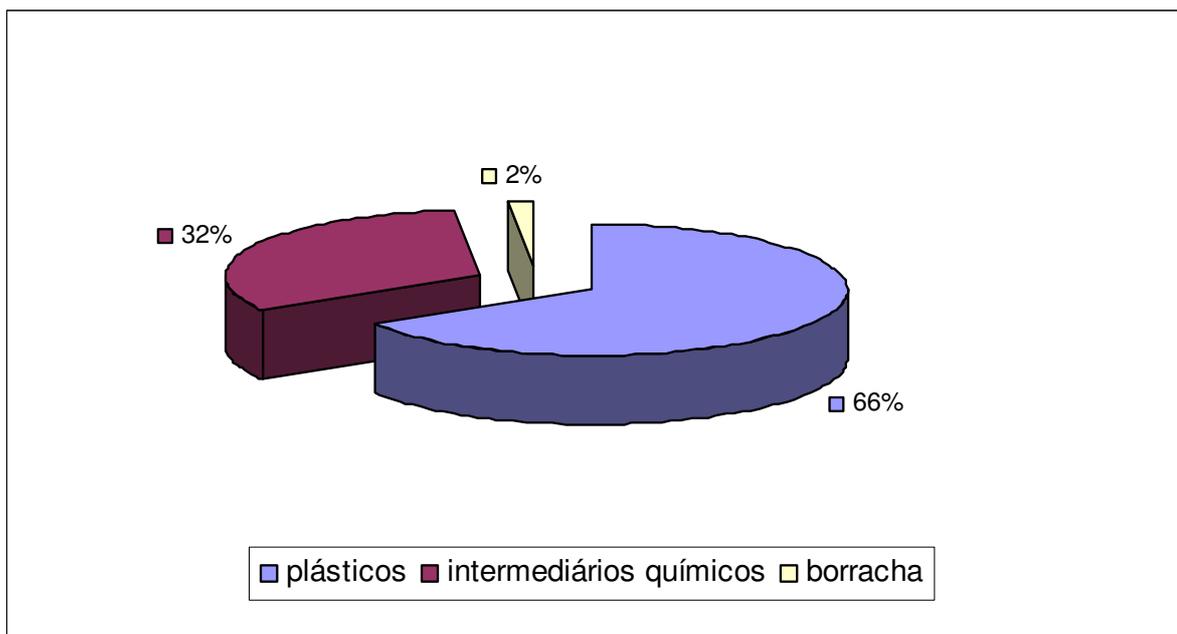


Figura 5.1: Principais usos do eteno em 2008

Elaboração própria baseada em ABIQUIM, 2008

Em relação à capacidade instalada pode-se perceber na Figura 5.2 que não houve muita variação nos últimos anos mesmo com um discreto aumento no ano de 2008. Porém novos investimentos são previstos para esse setor, o principal deles é a implantação do COMPERJ (Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro) que produzirá 1,3 milhões de toneladas de eteno ao ano.

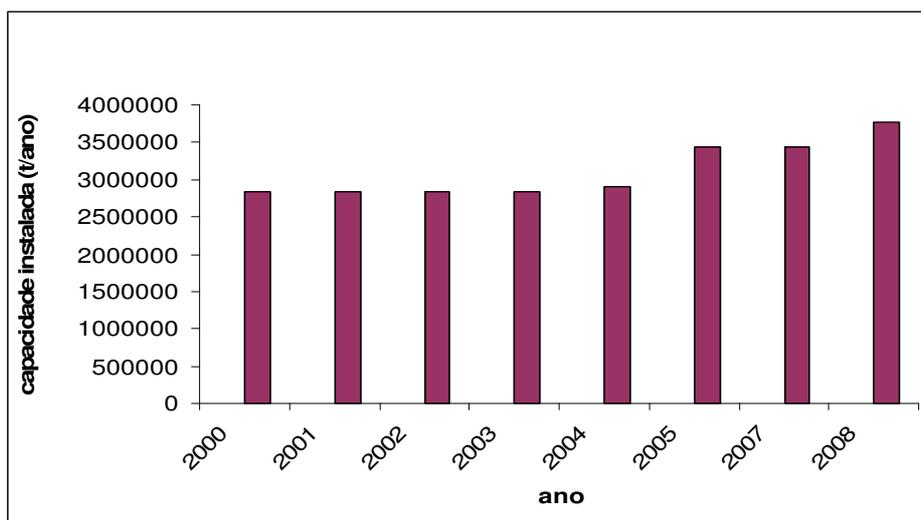


Figura 5.2: Capacidade instalada de eteno
 Elaboração própria baseada em ABIQUIM, 2008

Em relação à produção, a partir de 2006 houve um aumento na produção, porém em 2008 ocorreu um declínio como pode ser visto na Figura 5.3, provavelmente devido a crise econômica mundial que afetou a produção de diversos produtos químicos.

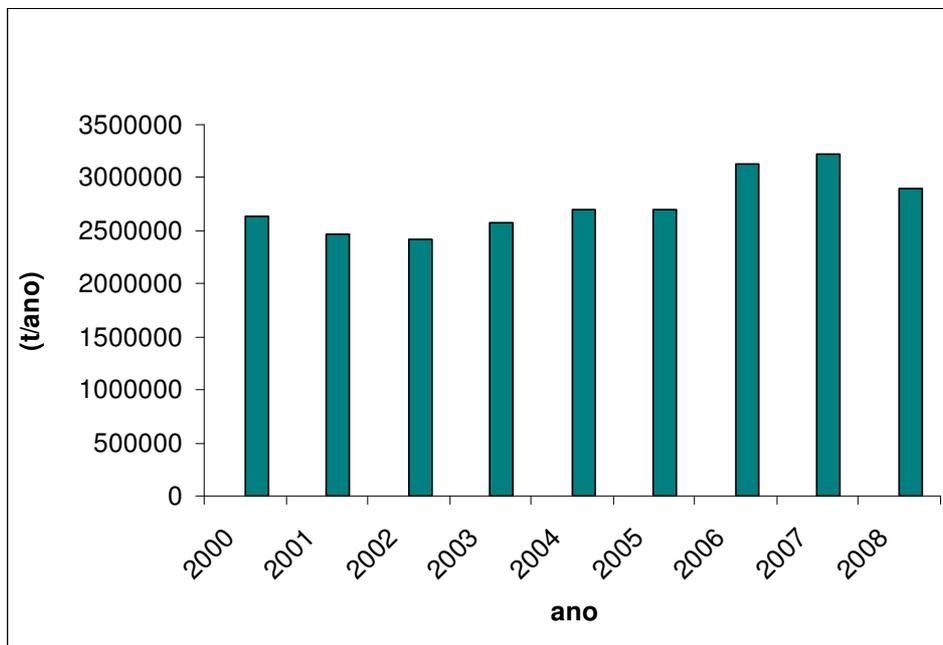


Figura 5.3: Produção de eteno
 Elaboração própria baseada em ABIQUIM, 2008

Em relação as empresas que produzem eteno no Brasil, atualmente a produção de eteno está centralizada na Braskem (Figura 5.4) já que a Quattor também produtora de eteno hoje em dia faz parte do grupo da Braskem.

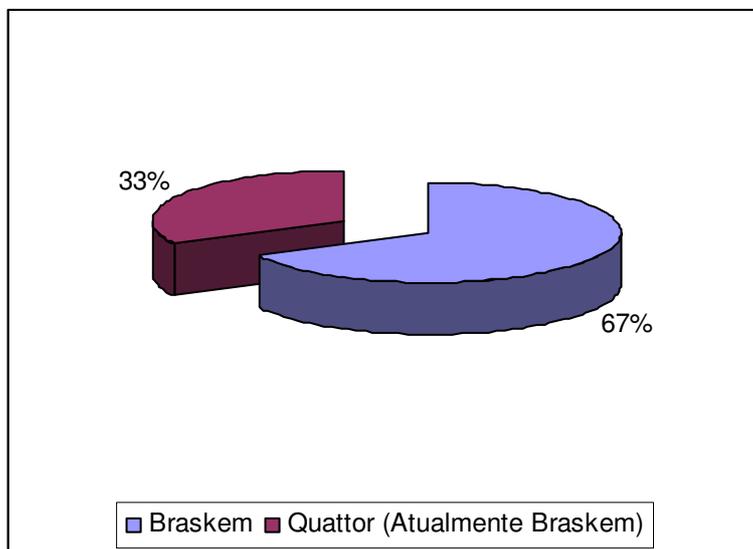


Figura 5.4: Principais empresas produtoras de eteno
Elaboração própria baseada em ABIQUIM, 2008

O eteno não pode ser analisado pelo estudo da balança comercial simplesmente, pois por ser um gás nas condições normais de temperatura e pressão, e seu armazenamento em fase líquida ocorre de forma criogênica, tornando caro, e na maioria das vezes inviável, o seu transporte a longas distância. Dessa forma ele não deve ser analisado em termos de importação e exportação. Uma análise do mercado e da comercialização de seus derivados (polietilenos diversos) reflete melhor a sua importância industrial (SILVÉRIO et al, 2008b).

Tabela 5.1: Balança Comercial de Polietilenos de 2009 em US\$ Milhões FOB

	Exportação	Importação	Saldo
PEBD	191,1	61,8	129,3
PEBDL	284,7	320,7	-36,0
PEAD	426,4	250,6	175,8

Fonte: ABIPLAST (2010)

No momento atual, as exportações dos polietilenos são superiores às importações, a não ser no caso do Polietileno de Baixa Densidade Linear, pois o mercado de plásticos do país está ainda se desenvolvendo no ramo do uso de artigos plásticos (SILVÉRIO et al, 2008b).

Embora a balança comercial apresente altos valores de exportação de polietilenos, projeções mostram que até 2020 a demanda por eteno será maior do que a oferta mesmo com as ampliações em andamento acarretando uma mudança na curva de demanda e oferta deste produto (Figura 5.5). Dessa forma volta em pauta a obtenção de eteno usando como matéria-prima o etanol.

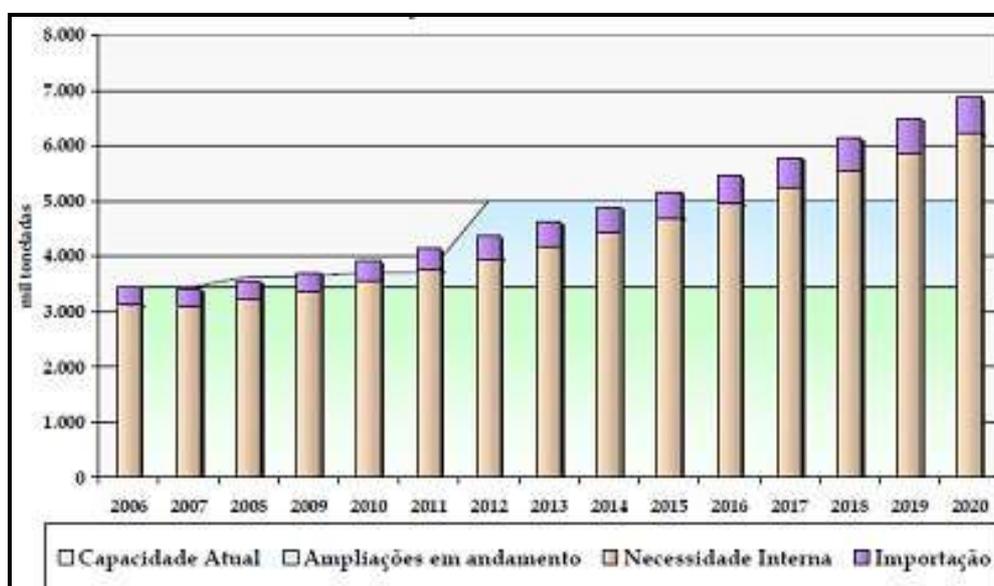


Figura 5.5: Balanço do eteno no Brasil

Fonte: ABIQUIM, 2008

5.2.2 Rotas Convencionais Petroquímicas

A principal rota para a produção de olefinas leves, especialmente eteno, é o craqueamento a vapor (Steam Cracking) ou pirólise de hidrocarbonetos. A corrente de alimentação de uma unidade de craqueamento a vapor pode ser desde gases de hidrocarbonetos parafínicos leves até várias frações de petróleo e resíduos (MATAR et al, 2000).

As reações de craqueamento são baseadas nas quebras de ligação, e uma quantidade substancial de energia é necessária para direcionar a reação para a produção de olefinas. A parafina mais utilizada para a produção de eteno é o etano. O etano é obtido a partir do gás natural. O craqueamento do etano pode ser visto como uma reação de desidrogenação a radical livre onde o hidrogênio é um coproduto (Equação 5.1) (MATAR et al, 2000).



A reação é altamente endotérmica, sendo favorecida a altas temperaturas e a baixas pressões. Vapor superaquecido é usado para reduzir a pressão parcial das reações do hidrocarboneto, nesse caso do etano. Vapor superaquecido também reduz a deposição de coque formado pela pirólise de hidrocarbonetos a altas temperaturas. A Figura 5.6 mostra um esquema básico de um forno de pirólise (MATAR et al, 2000).

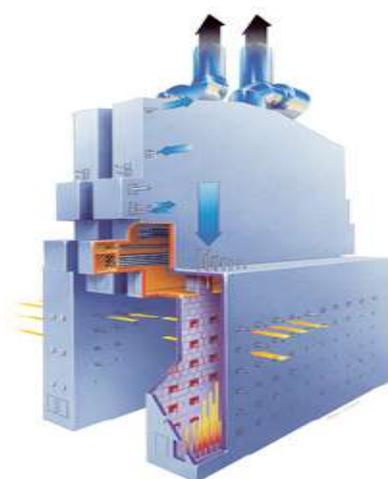


Figura 5.6: Esquema básico de um forno de pirólise

Fonte: RHI (2010)

Em um típico craqueador de etano, carga de etano fresca e etano reciclado são craqueadas com vapor como diluente. Na Figura 5.7 pode-se ver um diagrama de blocos do processo de produção de eteno a partir de etano. No processo a corrente de hidrocarbonetos que para a produção de eteno geralmente é de etano, recupera calor do gás de combustão nos tubos da seção de convecção do forno e em seguida é misturada a vapor de água alcançando temperaturas na faixa de 500 a 650 °C. Essa mistura passa pela seção de radiação do reator, que na realidade é um forno tubular, onde, sob um perfil controlado de temperatura, tempo de residência e pressão é aquecida até a temperatura de craqueamento, que varia de 750 a 875 °C e permanece nessa condição de 0,1 a 0,5 segundos. Durante esse curto espaço de tempo as moléculas dos hidrocarbonetos são quebradas em moléculas menores. A corrente de efluente do forno reator é fracionada em produtos em uma seqüência de colunas de destilação e tratamentos químicos adicionais (SILVÉRIO et al, 2008b).

O resfriamento do gás oriundo do craqueamento é realizado com recuperação de energia pelo aquecimento da água de alimentação da caldeira de geração de vapor de alta pressão em um trocador de calor na linha de transferência. Além deste resfriamento é feito também um *quench*, cuja função é reduzir bruscamente a temperatura da corrente gasosa de forma a evitar reações secundárias (SILVÉRIO et al, 2008b).

O gás resultante do craqueamento é então tratado para remover gases ácidos, hidrogênio e metano que são separados do produto da pirólise. O efluente é então tratado para retirar acetileno e o eteno é separado do etano e de componentes pesados em um fracionador. A fração de eteno é separada e o etano é reciclado para o forno de pirólise (MATAR et al, 2000).

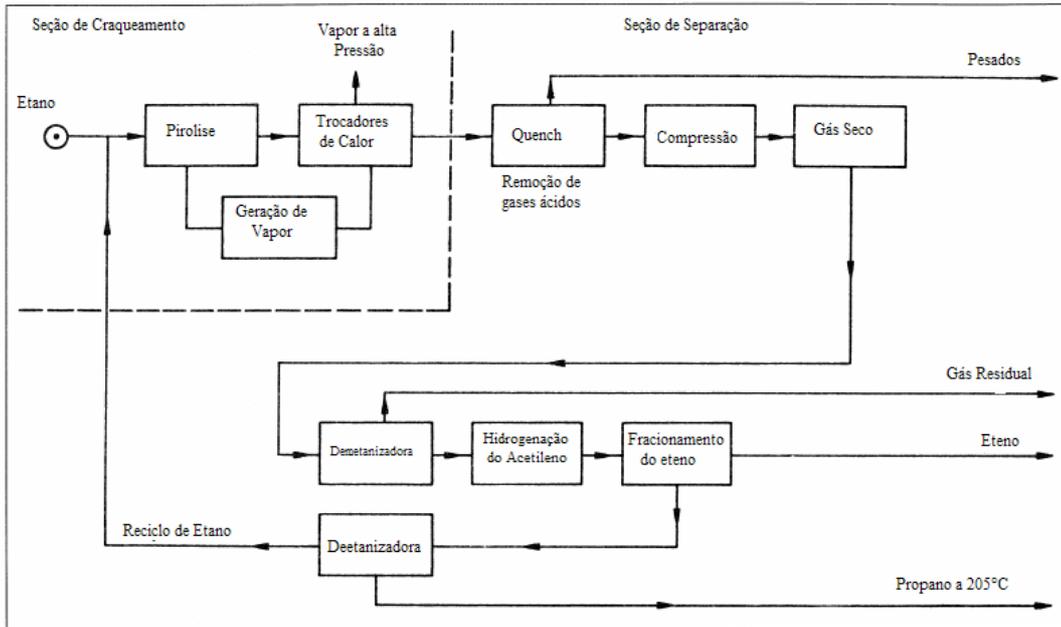


Figura 5.7: Diagrama de blocos do processo de produção de eteno a partir de etano
 Fonte: MATAR et al (2000)

O craqueamento também pode ser feito com cargas líquidas como nafta, gasóleo atmosférico, gasóleo de vácuo, resíduos e óleos crus. As cargas líquidas são geralmente craqueadas com baixo tempo de residência e altas taxas de vapor. As seções de reação da planta são essencialmente iguais a planta de craqueamento de carga gasosa. Como no processo com carga gasosa um máximo de rendimento em olefinas leves será obtido a baixas pressões parciais e baixos tempos de residência. A Figura 5.8 mostra um fluxograma de uma planta de craqueamento para a produção de eteno a partir de cargas líquidas.

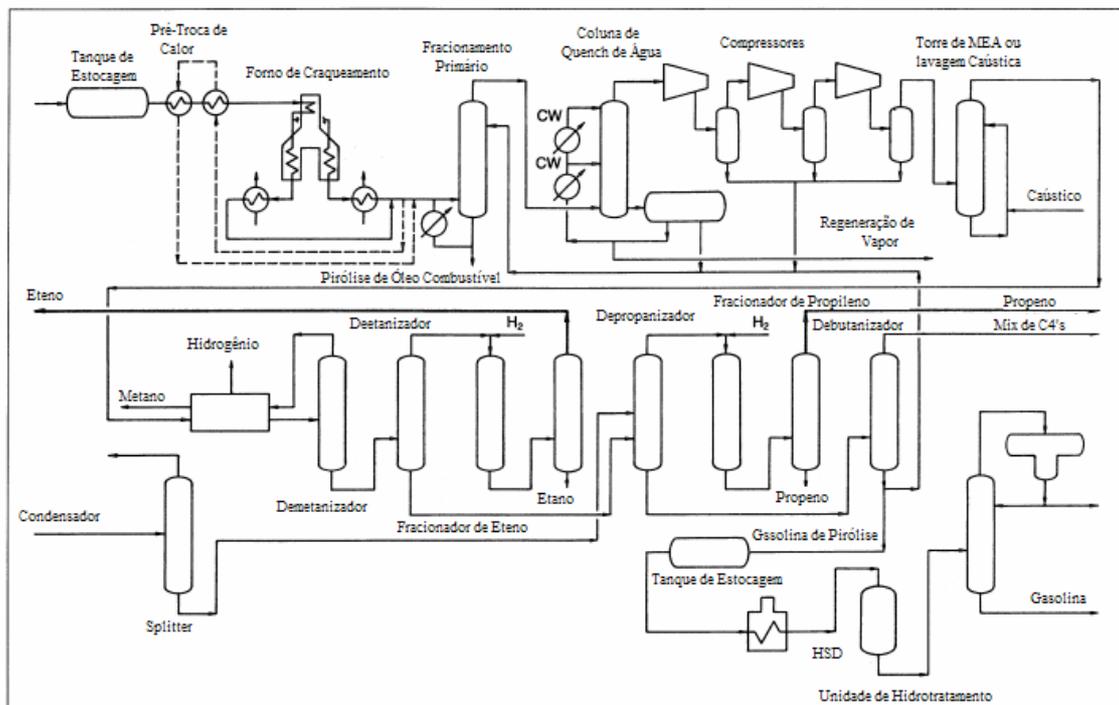


Figura 5.8: Fluxograma de uma planta de craqueamento para a produção de eteno a partir de cargas líquidas.

Fonte: MATAR et al (2000)

5.2.2.1 Variáveis do Processo

- Temperatura:** As reações de craqueamento são altamente endotérmicas. O aumento da temperatura favorece a formação de olefinas pesadas e aromáticos. Temperaturas ótimas são usualmente selecionadas para maximizar a produção de olefinas e minimizar a formação de coque. A temperatura do reator é função da carga de alimentação; moléculas com alta massa molecular geralmente são craqueadas a temperaturas menores do que moléculas com baixa massa molecular, por exemplo, a temperatura típica de um forno de pirólise para o craqueamento de etano é de 800°C enquanto que para o craqueamento da nafta ou gasóleo é de cerca de 675-700 °C.
- Tempo de Residência:** No processo de craqueamento olefinas são os primeiros produtos formados, aromáticos e hidrocarbonetos de alta massa molecular são

produtos de reações secundárias da formação de olefinas. Tempo de residência curtos são usados para maximizar o rendimento de olefinas leves.

- Taxa de Vapor/Hidrocarboneto: Altas taxas de vapor/hidrocarboneto favorecem a formação de olefinas. O vapor reduz a pressão parcial da mistura de hidrocarbonetos e aumenta o rendimento de olefinas. Hidrocarbonetos pesados precisam de mais vapor do que cargas gasosas para reduzir a formação de coque. As taxas de vapor para hidrocarboneto estão na faixa de 0,2-1 para carga de alimentação de etano e de 1-1,2 para cargas líquidas como naftas e gasóleos.
- Matérias-Primas: A alimentação de uma unidade de craqueamento pode variar de gases de hidrocarbonetos leves até resíduos de petróleo. De acordo com as diferentes cargas a temperatura e o tempo de residência variam. A matéria-prima define os parâmetros operacionais. As taxas de craqueamento diferem de acordo com a estrutura da alimentação da unidade de craqueamento.

Na Tabela 5.2 pode-se ver os rendimentos do processo de craqueamento usando diferentes tipos de matéria-primas.

Tabela 5.2: Rendimentos do processo usando diferentes matérias-primas

Rendimento (%) / MP	Etano	Propano	Butano	Nafta	Gasóleo
H ₂ +CH ₂	13	28	24	26	23
Eteno	80	45	37	30	50
Propeno	2,4	15	18	13	12
Butadieno	1,4	2	2	4,5	2,5
Mix de Butenos	1,6	1	6,4	8	3,5
C ₅ ⁺	1,6	9	12,6	18,5	9

Fonte: MATAR et al (2000)

5.2.3 Rota Alcoolquímica

Como já foi discutido anteriormente, nas décadas de 1930 e 1940, a desidratação do etanol foi um meio muito importante de produção de eteno. Posteriormente, o *steam*

cracking surgiu como o processo dominante na produção deste insumo em larga escala, em função do menor custo da matéria-prima e de produção, suplantando a tecnologia via etanol.

A rota alcoólquímica escolhida para a comparação com a rota convencional é o processo via desidratação catalítica do etanol em reator adiabático com leito fixo, cuja patente pertence à PETROBRAS. Existem outros processos que fazem a mesma reação, porém utilizam reatores com configurações diferentes, como leitos fluidizados e reatores multi-tubulares isotérmicos (SILVÉRIO et al., 2008b).

O processo via reator adiabático foi o escolhido porque novas plantas de produção de eteno a partir de etanol foram anunciadas, e a tecnologia utilizada em seus projetos é embasada neste tipo de processo. A PETROBRAS relata que uma das principais evoluções do processo via reator adiabático em relação ao isotérmico foi a simplificação do vaso reator. O processo isotérmico usa um feixe multi-tubular sempre aquecido por fluido térmico, que torna este reator mais complexo em termos de construção e operação, pois há a necessidade de se manter o fluido térmico sempre aquecido. Este fluido normalmente é um óleo orgânico de alto ponto de ebulição, em torno dos 370°C, ou um sal inorgânico de baixo ponto de fusão, por volta de 550°C, o que gera limitações de temperatura no reator (SILVÉRIO et al., 2008b).

O processo de desidratação catalítica de etanol a eteno via reator adiabático de leito fixo se dá pela passagem do reagente (etanol) na fase vapor por meio de um conjunto reator, composto por uma bateria de reatores com leito de alumina dispostos em série ou em paralelo. O etanol é pré-aquecido, vaporizado em um vaso com dois refervedores, um recuperador e um auxiliar com vapor de água, e superaquecido em outro trocador recuperador para finalmente ser misturado com vapor de água. Essa mistura segue para uma fornalha onde é aquecida até a temperatura de reação, quando essa temperatura é atingida a mistura é alimentada ao primeiro vaso do conjunto do reator onde começa a reação de desidratação. Como as reações são endotérmicas há uma diminuição da temperatura durante, o processo sendo necessário o uso de um forno antes de cada vaso do conjunto do reator (PETROBRAS, 1980 *apud* SILVÉRIO et al., 2008b).

A função do vapor de água é fornecer energia necessária para a reação de desidratação por ser endotérmica. O vapor d'água também tem por finalidade dificultar a formação de coque nos tubos dos fornos, aumentar o rendimento em eteno e redução da formação de subprodutos e maior tempo de vida útil do catalisador .

A reação ocorre a pressões moderadas e temperatura de cerca de 315 a 400°C em presença de catalisador. Diversos catalisadores podem ser utilizados como sílica ativada, zeólitas e aluminas ativadas dentre outros. Em altas temperaturas pode ocorrer a formação de subprodutos. A conversão desse processo pode chegar a 96% e a seletividade em eteno a 98% (SILVÉRIO et al, 2008b). A Figura 5.9 mostra um fluxograma do processo de desidratação catalítica de etanol a eteno.

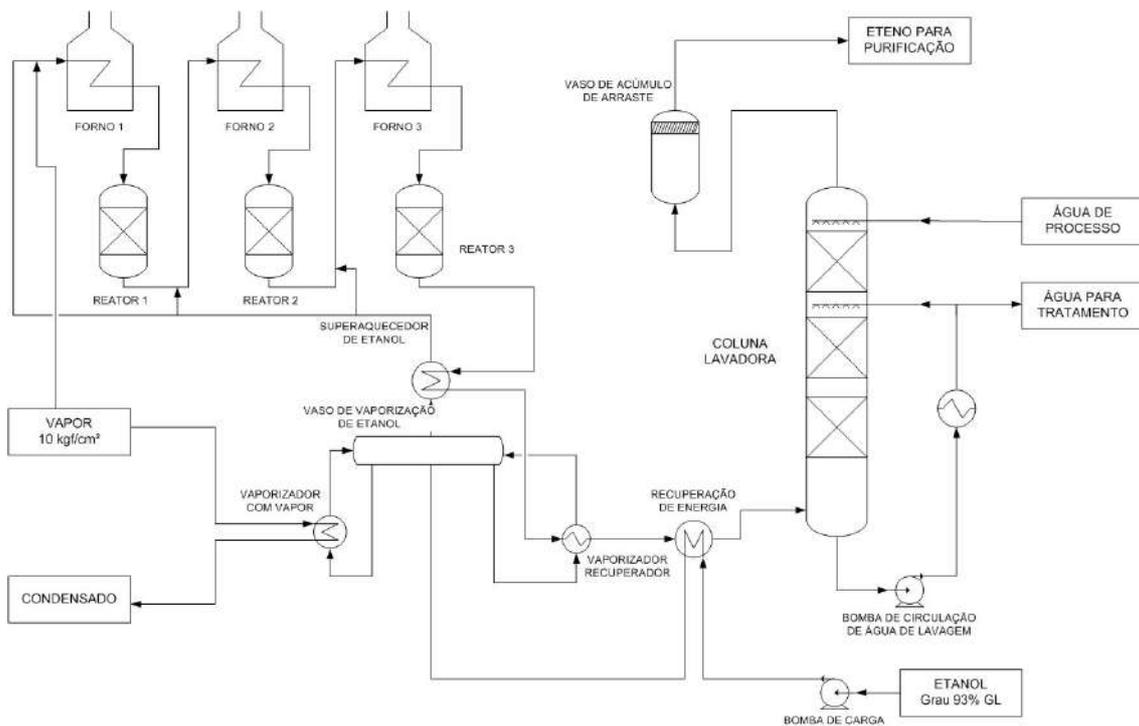


Figura 5.9: Fluxograma do processo de desidratação catalítica de etanol a eteno.

Fonte :SILVÉRIO et al (2008b)

5.2.4 Comparação entre os processos de produção de eteno

A Tabela 5.3 faz um comparativo prévio entre o processo petroquímico de pirólise, para ambas as cargas tratadas neste trabalho, e o processo alcoolquímico de desidratação catalítica de etanol em leito fixo adiabático.

Tabela 5.3: Comparação entre o processo petroquímico e alcoolquímico de obtenção de eteno

Aspectos	Processos		
	Desidratação de Etanol	Pirólise de Nafta	Pirólise de Etano
Princípio de Operação	Desidratação do Etanol por processo catalítico	Craqueamento térmico de hidrocarbonetos em presença de vapor.	
Reator	Vaso com leito catalítico	Forno Tubular	
Temperatura de Reação	315-400 °C	675-700 °C	800 °C
Pressão de Reação	Moderada	Baixa	Baixa
Função do Vapor	Carga Térmica	Evitar coqueamento, reduzir pressão parcial de hidrocarbonetos	
Conversão em Eteno	90-98%	30%	80%

Adaptado de SILVÉRIO et al, 2008b

Conforme a Tabela 5.3, a rota alcoolquímica tem as vantagens de ter maior conversão em eteno e menor consumo energético em função das menores temperaturas no forno. Devido as menores temperaturas a construção dos fornos de pirólise exige que os materiais de construção dos tubos sejam mais nobres e, portanto, mais caros. A conversão do processo de pirólise a eteno também é elevada e apesar da conversão a eteno na pirólise de nafta ser pequena a conversão geral do processo é elevada gerando subprodutos com valores atrativos, tais como propeno, butenos, butadieno e gasolina de pirólise, os quais podem ser enviados ao mercado após serem fracionados. O custo da manutenção dos fornos de pirólise é alto (SILVÉRIO et al., 2008b).

Comparando os processos do ponto de vista econômico, na prática a rota alcoolquímica para a produção de eteno gera eteno com preço maior do que a rota tradicional petroquímica, com a nafta como matéria-prima, ou seja, a pirólise de frações do petróleo consegue produzir eteno com preços mais competitivos do que a desidratação.

A viabilidade da planta de eteno a partir de etanol é dependente da capacidade da planta. Em capacidades pequenas a planta de eteno a partir de etanol pode ser mais

viável. Ou seja, em condições de falta de disponibilidade de eteno e da necessidade de quantidades pequenas quando comparado as unidades hoje implementadas de pirólise, a melhor opção é a unidade de eteno a partir de etanol. Logo, uma vez que os dados usados para comparação não têm precisão suficiente e estão muito próximos, dentro de uma margem de erro, não se pode fazer uma análise totalmente conclusiva neste estudo (SILVÉRIO et al., 2008).

5.3 Ácido Acético

O ácido acético, CH_3COOH , é um ácido monocarboxílico, saturado e de cadeia aberta, popularmente conhecido como vinagre. O ácido acético é um produto químico intermediário utilizado na produção de vários agentes químicos, sendo seu maior uso no mercado internacional para produção do monômero de acetato de vinila, como solvente na produção de ácido tereftálico, seguido pela produção de ésteres e anidrido acético. O volume de ácido acético utilizado em vinagre é relativamente pequeno. No Brasil, o uso de ácido acético na produção de ácido tereftálico deverá aumentar significativamente com a entrada em operação da planta da petroquímica Suape, em Pernambuco, que produzirá 640.000 toneladas/ano a partir de 2010, e da planta de PTA (Ácido Tereftálico Purificado) do COMPERJ, prevista para 2012 (SILVÉRIO et al., 2008).

5.3.1 Aspectos Mercadológicos

O ácido acético é majoritariamente utilizado para processo químico (figura 5.10). Em 2008, 98,8% das vendas internas foram utilizadas para esse fim. Em relação a capacidade instalada pode-se observar na Figura 5.11 que ocorreu um aumento significativo porém não houve nenhuma alteração significativa até 2008.

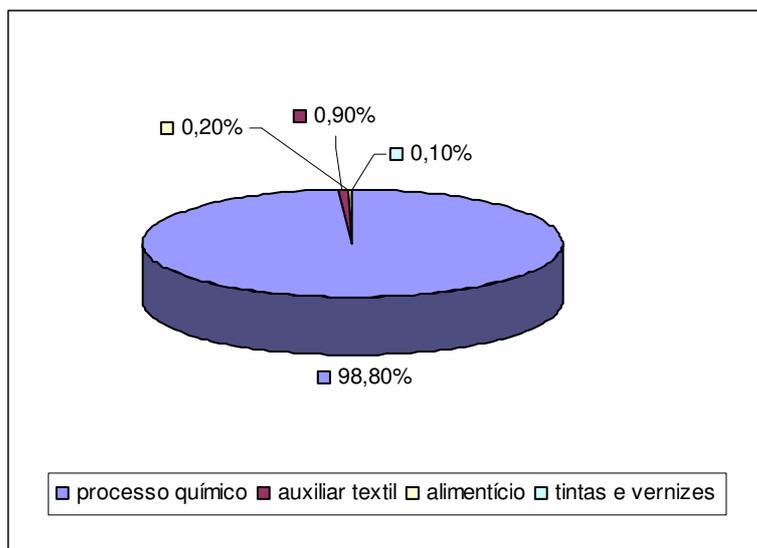


Figura 5.10: Principais usos do ácido acético em 2008
Elaboração própria baseada em ABIQUIM, 2008

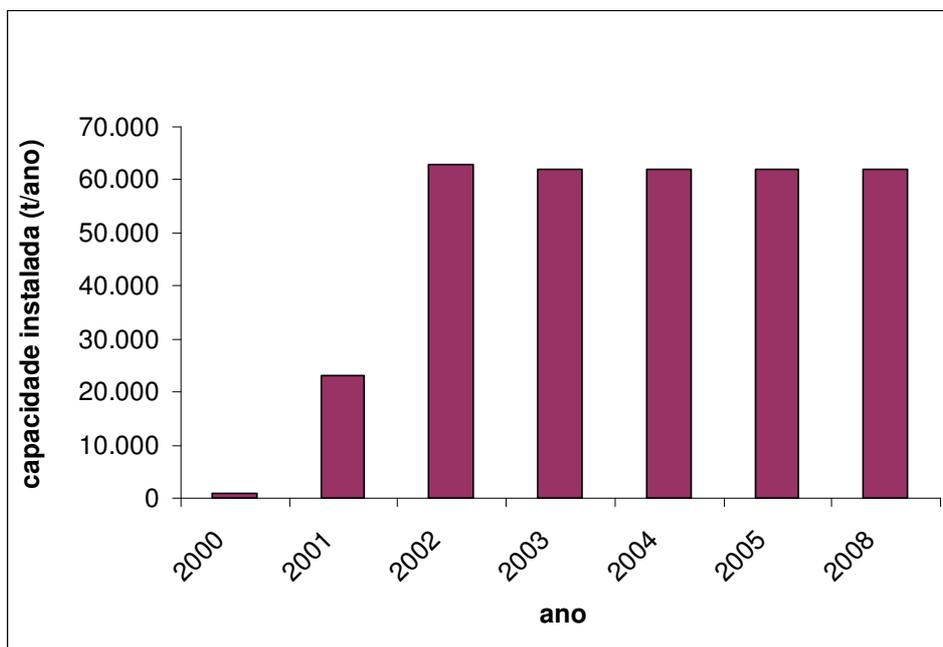


Figura 5.11: Capacidade instalada de ácido acético
Elaboração própria baseada em ABIQUIM, 2008

Na Figura 5.12 pode-se observar que a maior produtora nacional de ácido acético é a Rhodia Poliamida com uma produção correspondente a 66% da produção nacional.

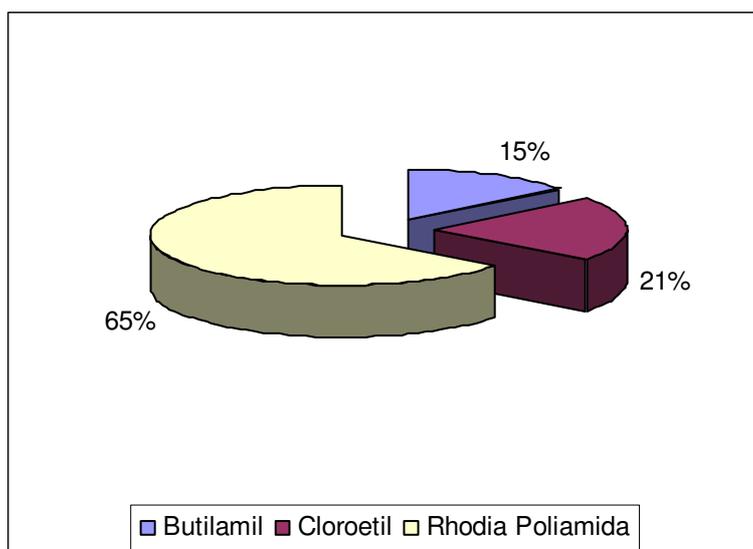


Figura 5.12: Principais empresas produtoras de ácido acético
Elaboração própria baseada em ABIQUIM, 2007.

Já em relação a produção nacional, na Figura 5.13 observa-se que embora a produção de ácido acético tenha aumentado, não é suficiente para suprir a demanda interna. Na Tabela 5.4, gerada pelo sistema ALICEWEB, pode-se verificar um elevado déficit de ácido acético. A balança comercial está altamente negativa mostrando uma alta dependência brasileira do mercado externo.

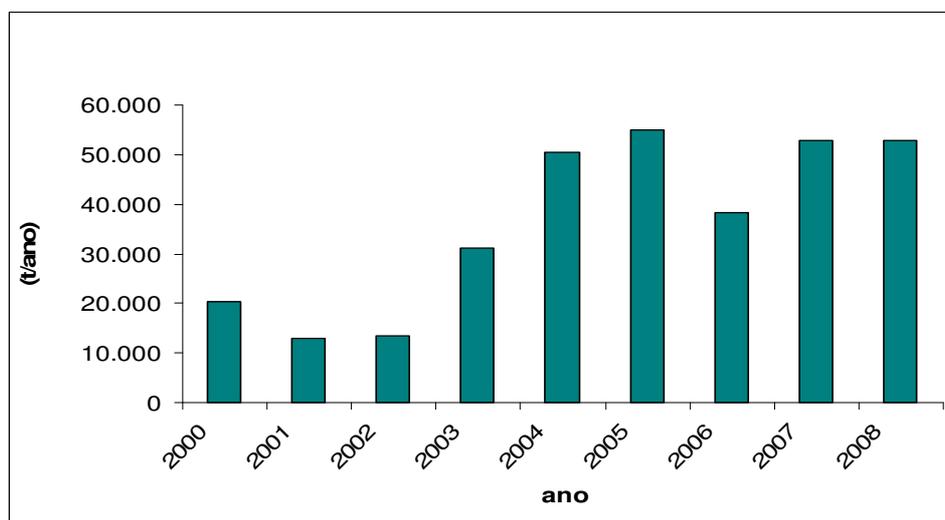


Figura 5.13: Produção de ácido acético
Elaboração própria baseada em ABIQUIM, 2008

Tabela 5.4: Balança Comercial do ácido acético em 2009

Valores em US\$ FOB				
Mês	Exportação	Importação	Saldo	Corrente de Comércio
JAN	146.493	1.387.878	-1.241.385	1.534.371
FEV	95.280	3.002.907	-2.907.627	3.098.187
MAR	128.089	4.178.778	-4.050.689	4.306.867
ABR	101.981	2.382.464	-2.280.483	2.484.445
MAI	118.690	2.311.771	-2.193.081	2.430.461
JUN	178.648	2.782.548	-2.603.900	2.961.196
JUL	164.592	3.034.283	-2.869.691	3.198.875
AGO	118.771	2.703.064	-2.584.293	2.821.835
SET	161.229	2.539.489	-2.378.260	2.700.718
OUT	114.048	3.759.023	-3.644.975	3.873.071
NOV	73.412	4.263.232	-4.189.820	4.336.644
DEZ	153.849	4.071.408	-3.917.559	4.225.257
Acumulado	1.555.082	36.416.845	-34.861.763	37.971.927

Fonte: ALICEWEB, 2010

Devido a esse cenário o ácido acético foi também escolhido para o estudo de substituição, devido a necessidade de atendimento ao mercado interno com uma produção nacional de matéria-prima de mais baixo custo, a fim de substituir as importações do produto.

5.3.2 Rota Petroquímica

O ácido acético pode ser produzido sinteticamente por inúmeras rotas. A produção sintética pode ser realizada por diferentes rotas, como a carbonilação do metanol, a oxidação de acetaldeído, a oxidação de butano/nafta e demais rotas porém a mais importante é o processo de carbonilação de metanol da Monsanto (WITTCOFF et al, 2004).

A reação é catalisada por ródio a 200°C e 1-3 bar de pressão dando uma seletividade para ácido acético de mais de 99% em relação ao metanol. O processo segue o antigo processo da BASF que usava iodeto de cobalto (CoI₂) como catalisador. Porém, essa rota precisa de uma temperatura de 250°C e uma pressão de 60 bar, além de ser menos seletiva do que o processo da Monsanto (WITTCOFF et al, 2004).

As empresas Celanese e BP trabalharam para melhorar o processo Monsanto. A chave para essa melhora é que a reação de carbonilação do metanol ocorre na presença de baixos níveis de água (4-5%) em contraste com o processo tradicional da Monsanto que requer cerca de 14-15%. A água é necessária para assegurar que os resíduos de ródio fiquem em solução. Baixos níveis de água reduz o consumo de energia, diminuindo o consumo da unidade de monóxido de carbono, aumentando a produtividade do reator e diminuindo os investimentos na planta. Cerca de 88% do ácido acético produzido nos Estados Unidos é sintetizado pela carbonilação do metanol (WITTCOFF et al, 2004).

Observa-se na Equação 5.2 a reação básica de obtenção de ácido acético a partir do etanol. Na Figura 5.14 pode-se ver o mecanismo de reação do processo Monsanto.

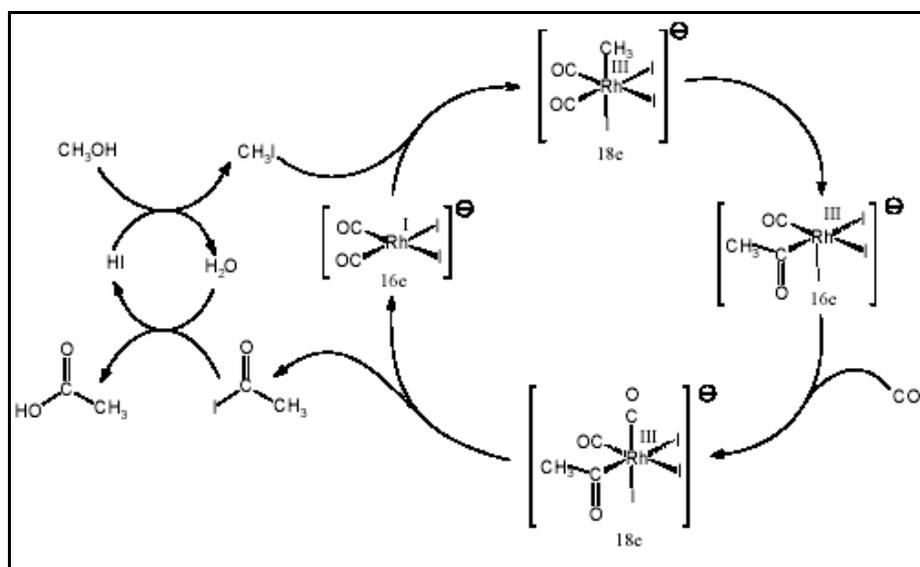
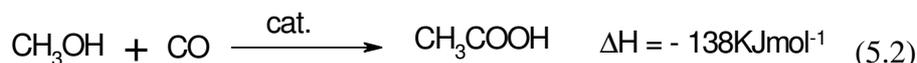


Figura 5.14: Mecanismo da reação do processo Monsanto

Fonte: ARIGONY (2010)

Antes de iniciar o ciclo catalítico (quando o reator é ligado), o Rh é adicionado como RhI_2 que reage com o CO para obter $[(\text{CO})_2\text{RhI}_2]^-$. O ciclo começa com a adição de CH_3I ao $[(\text{CO})_2\text{RhI}_2]^-$ para dar um complexo octaédrico estável de 18e⁻ de Rh_3^+

com uma ligação Rh-C-C 'fraca'. Em seguida ocorre a migração da metila para dar um complexo “acetoxi” de 16e que mantém a mesma geometria do complexo octaedro de 18e desse modo aceitando um CO como ligante. Finalmente, ocorre a perda do iodeto de acetila (rompe a fraca ligação Rh-C-C) e completa o ciclo regenerando a espécie $(CO)_2RhI_2$. A etapa final da reação é a hidrólise do iodeto de acetila para dar o ácido acético (Equação 5.3). Essa hidrólise é extremamente rápida (ARIGONY, 2010). A Figura 5.15 apresenta o diagrama esquemático da planta de produção do processo Monsanto.

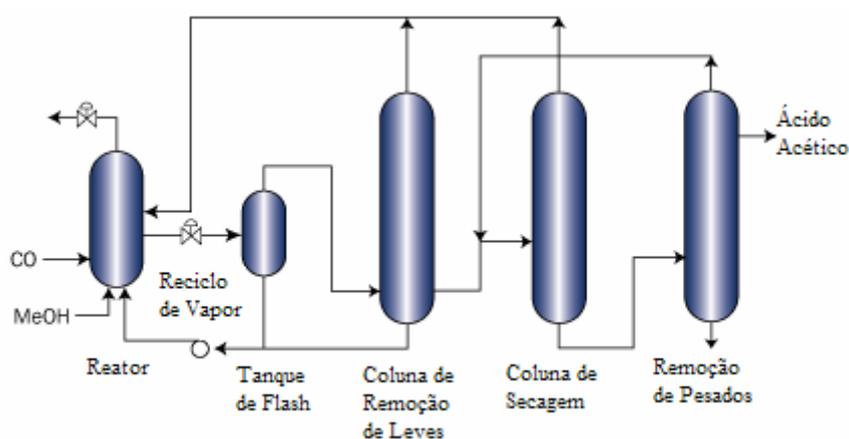
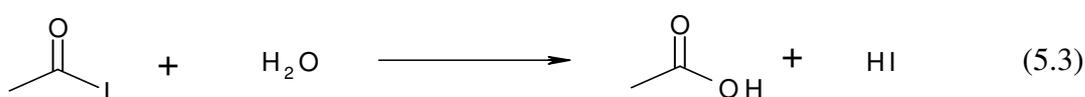


Figura 5.15 - Diagrama esquemático de uma planta do Processo Monsanto

Fonte: ARIGONY (2010)

A Chiyoda e a UOP introduziram o processo Acética, uma nova tecnologia baseada em um catalisador heterogêneo no qual se usa como catalisador complexo de Ródio ativo quimicamente imobilizado em resina de poli (vinil piridina). Comparado com processos homogêneos existentes, a imobilização aumenta a concentração de catalisador na mistura reacional, que é diretamente proporcional à taxa de produção de ácido acético sem a adição de água adicional ou de promotor. O sistema heterogêneo também leva a uma redução na formação de subprodutos e à redução de perda de ródio, em consequência da imobilização do catalisador (SILVÉRIO et al, 2008b).

O processo Acética possui um reator de leito borbulhante com “loop”. O reator é composto de uma unidade de riser e uma unidade tubular. Quando reagente monóxido de carbono é introduzido no fundo do riser, pequenas bolhas são formadas. Essas bolhas entram em contato e reagem com o metanol e o catalisador pela unidade tubular. O leito borbulhante com “loop” tem por objetivo aumentar o contato entre as fases gás-líquido-sólido, remover de forma mais fácil o calor e controlar a temperatura da reação (CHIYODA-CORP, 2010). Na Figura 5.16 pode-se ver um diagrama esquemático da planta do processo Acética.

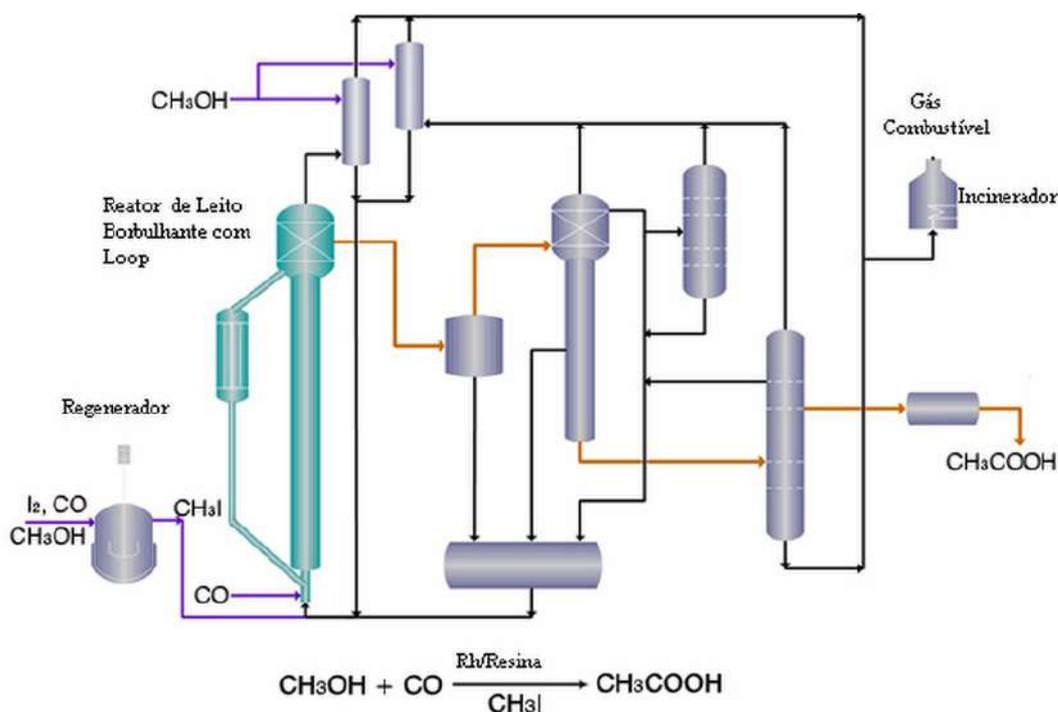


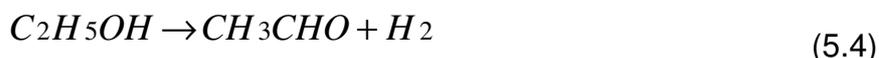
Figura 5.16: Diagrama esquemático da planta do processo Acética.

Fonte: CHIYODA-CORP (2010)

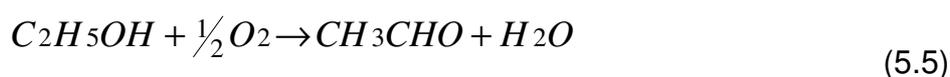
5.3.3 Rota Alcoolquímica

A produção de ácido acético a partir do etanol vem sendo explorada industrialmente nas últimas décadas, sendo essa uma rota tecnológica que utiliza matéria-prima renovável. O processo mais utilizado envolve duas etapas. A primeira, que corresponde à formação do acetaldeído, pode ocorrer por rotas reacionais diversas: desidrogenação ou oxidação parcial. A desidrogenação do etanol ocorre em fase gasosa, em um reator de leito fixo e em presença de catalisadores à base de cobre e sílica, a uma

temperatura de 250 a 300°C (Equação 5.4). A oxidação parcial ocorre a 500°C, também em reator de leito fixo, em presença de catalisadores à base de prata (Equação 5.5) (RODRIGUES, 1981)).



$$\Delta H = +20 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H = -43 \text{ kcal/mol}$$

Na segunda etapa o acetaldeído formado, em fase líquida, é transformado em ácido acético pela oxidação com ar, a uma temperatura de 60°C e 0,25 MPa. O catalisador utilizado nessa etapa é à base de cobalto e/ou manganês. Uma desvantagem desse processo em duas etapas é a faixa conversão, que se situa entre 85-90%, valor considerado baixo quando comparado com o processo Acética (SILVÉRIO et al, 2008).

5.3.3.1 Etapa 1: Produção de Acetaldeído

Para a produção de acetaldeído a partir da oxidação do etanol, o etanol a 96°GL é colocado com o catalisador que pode ser óxido de cobre, zinco ou prata em um reator tipo autoclave, é introduzido ar e ao mesmo tempo injeta-se vapor no sistema de aquecimento do reator para a temperatura aumentar até atingir seu valor ótimo (500 – 650°C). Esta temperatura depende da vazão de ar no reator (BARCZA, 2010).

A conversão do álcool a acetaldeído é de 50% a 70%, dependendo das condições de reação; o acetaldeído bruto retirado do fundo do reator é resfriado e enviado ao filtroprensa onde é recuperado o catalisador. O acetaldeído, a água formada e o etanol não reagido são separados dos gases através da lavagem com álcool resfriado no scrubber e separados por destilação fracionada (BARCZA, 2010).

O produto de fundo da coluna de fracionamento é formado pela mistura azeotrópica de etanol não reagido e água. O álcool é concentrado e enviado de volta para o reator. O acetaldeído é retirado do topo da coluna de fracionamento, com pureza entre 98% - 99%, previamente resfriado a 0-5°C e enviado ao depósito. É formada pequena quantidade de ácido acético. O rendimento do processo é de 97% a 99% (BARCZA, 2010).

5.3.3.2 Etapa 2: Produção de Ácido Acético

O acetaldeído é misturado com acetato de magnésio dissolvido no próprio acetaldeído ou no ácido acético e enviado para o reator, também do tipo autoclave. É introduzido ar e ao mesmo tempo injeta-se vapor no sistema de aquecimento para a temperatura aumentar gradativamente até atingir seu valor ótimo (BARCZA, 2010).

Uma vez iniciada a reação, a absorção do oxigênio do ar é quase completa e o calor de reação deve ser removido. O vapor é substituído por água fria. Também é possível administrar a variação da temperatura através do controle da vazão de ar. Controla-se a temperatura de forma que na primeira hora a temperatura não passe de 27°C, depois de 2 hs entre 28°C – 30°C e após 4 hs e 60° (temperatura ótima de reação). A reação dura em média de 12 a 14 horas e a pressão de ar não ultrapassa a 5 atm (BARCZA, 2010).

Ao final da reação o ar é substituído por N₂, inerte, separa-se o aldeído condensado que é removido do ar por lavagem com água no *scrubber*. Este retorna para a coluna de fracionamento de aldeído. Ácido acético bruto, concentração acima de 96%, é retirado do fundo do reator e enviado ao filtro-prensa onde é recuperado o catalisador. Depois, ácido acético é purificado na coluna de destilação, atingindo pureza próxima a 99%. O rendimento do processo é de 90% a 95% (BARCZA, 2010).

Na Figura 5.17 apresenta uma unidade de produção de ácido acético do processo Veba-Chemie em duas etapas a primeira a de oxidação parcial do etanol a acetaldeído e a segunda de oxidação de acetaldeído com ar para a formação de ácido acético.

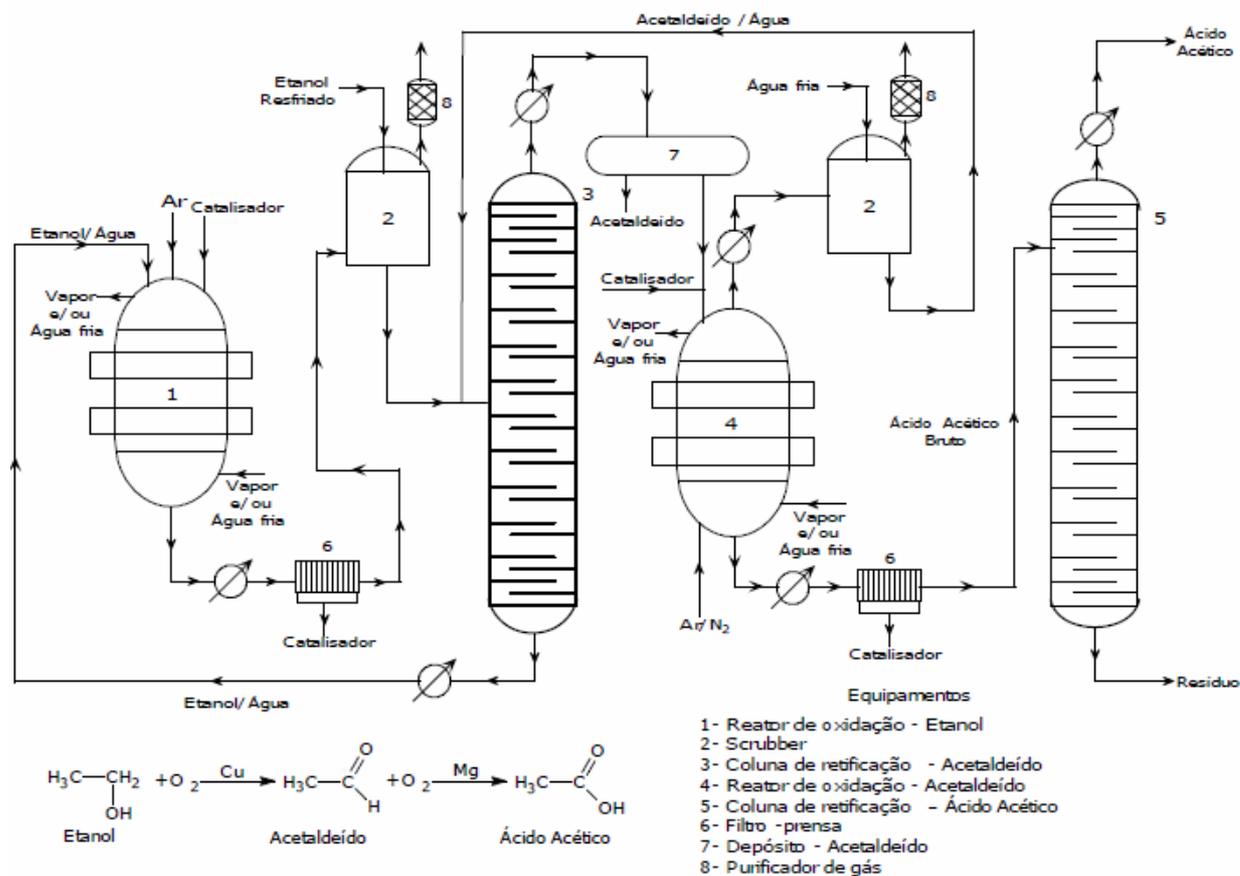


Figura 5.17: Unidade de produção de ácido acético do processo Veba-Chemie
 Fonte: BARCZA (2010)

Algumas empresas no Brasil se utilizam do etanol para produzir ácido acético. A Tabela 5.5 apresenta as empresas produtoras.

Tabela 5.5: Empresas que utilizam etanol como matéria-prima para a produção de ácido acético no Brasil

Empresa	Localização	Capacidade instalada em 2007 (toneladas/ano)
Butilamil	Piracicaba (SP)	9.000
Cloroetil	Mogi-Mirim (SP)	13.000
Rhodia Poliamida	Paulínia (SP)	40.000
Total		62.000

Fonte: Adaptado de SILVÉRIO et al (2008b)

A Cloroetil como as demais empresas têm a produção de ácido acético como um produto intermediário na sua cadeia de produção. O principal destino do ácido acético produzido é para a produção de acetato de etila. Na Figura 5.18 está representado um fluxograma de produção de diversos produtos da Cloroetil a partir do etanol.

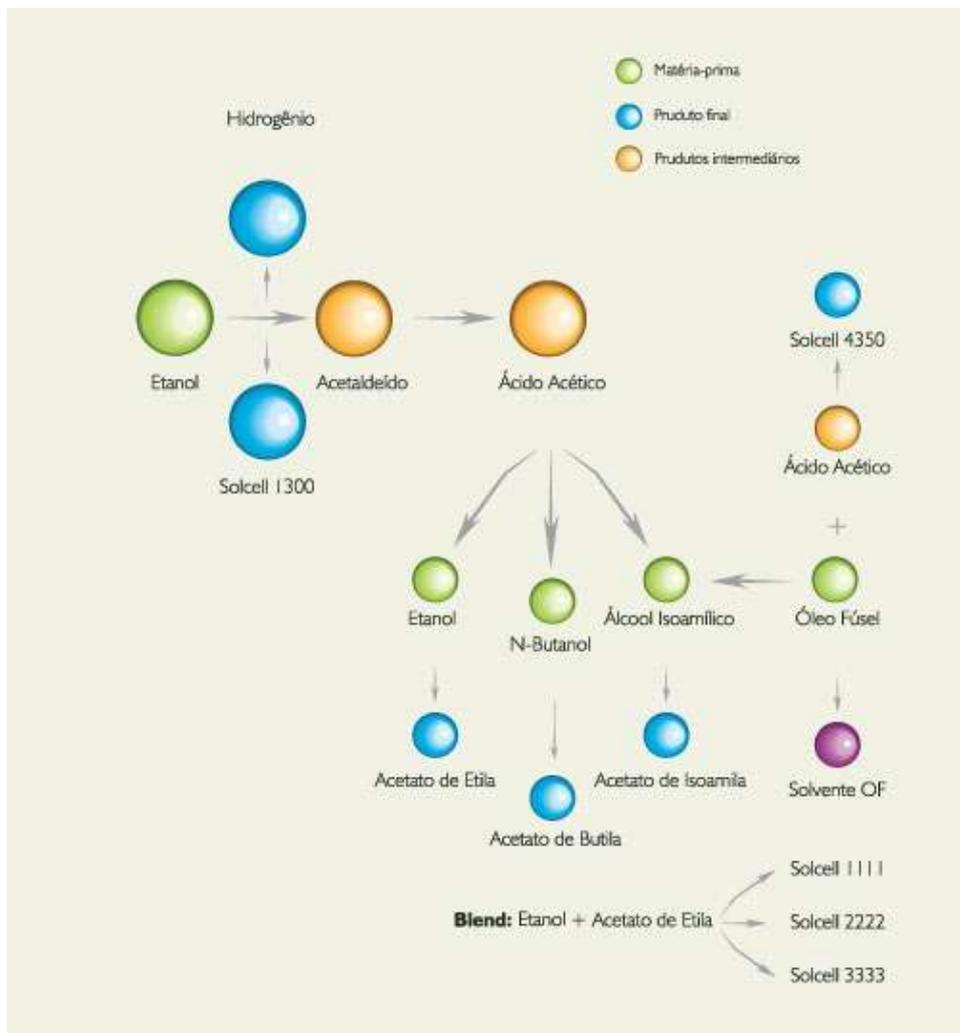


Figura 5.18: Fluxograma de Produção da Cloroetil

Fonte: CLOROETIL (2010)

O desenvolvimento de rotas a partir do etanol para a produção de ácido acético tem despertado o interesse de algumas empresas. A WACHER CHEMIE AG tem investigado bio-rotas para a produção de ácido acético.

Uma das rotas se dá pela conversão de biomassa em etanol pela ação de leveduras e produção de ácido acético via processo de oxidação gasosa (ICIS, 2010). O diagrama desse processo pode ser visto na Figura 5.19.

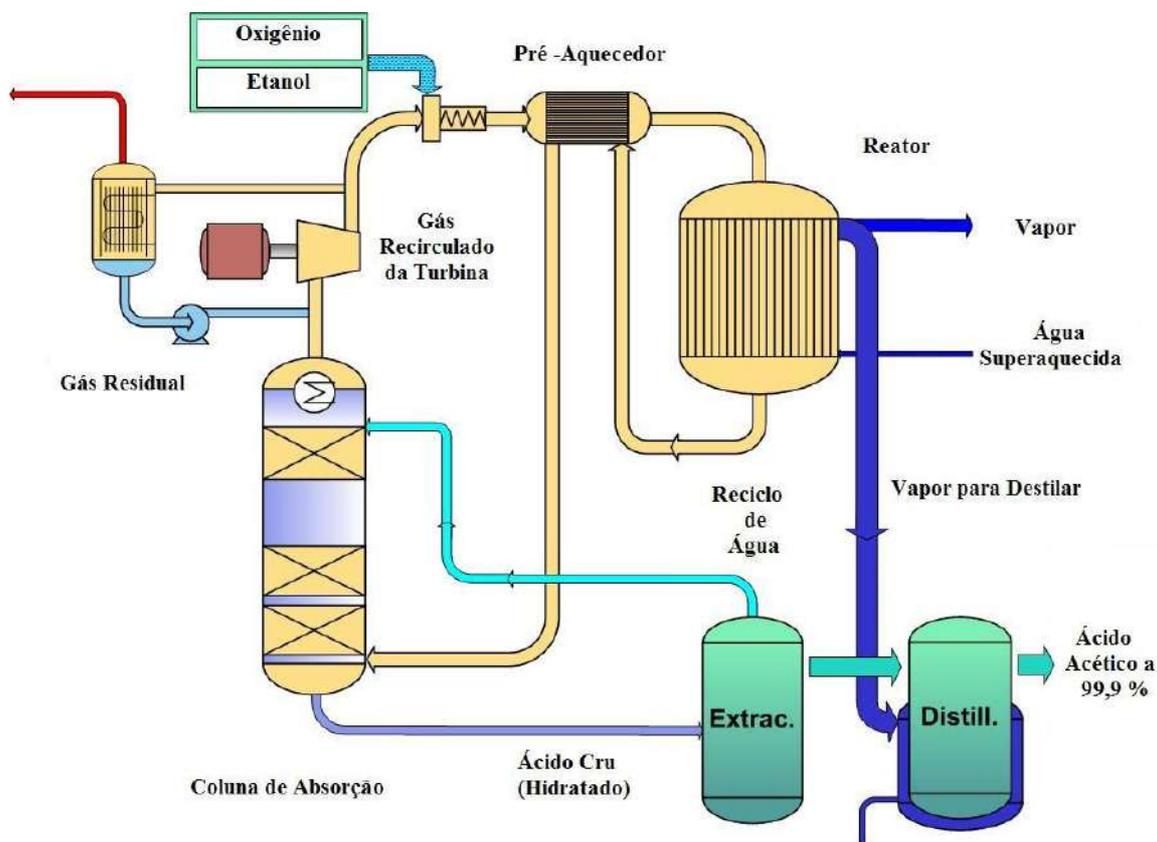


Figura 5.19: Fluxograma da Planta de Produção de ácido acético a partir do etanol da WACHER CHEMIE AG

Fonte: ICIS (2010)

5.3.4 Comparação entre os processos de produção de ácido acético

Entre as vantagens do processo alcoolquímico em relação ao processo convencional citam-se: maior disponibilidade de matéria-prima, no caso de implantação da planta no Brasil, e menor pressão de operação, o que irá interferir na seleção de materiais para construção dos equipamentos e tubulações envolvidos no processo. Em contrapartida, as vantagens do processo convencional são: baixa formação de subprodutos e menor complexidade do processo por ocorrer em um único estágio. O custo de produção do processo via etanol é aproximadamente 2 vezes superior ao processo de carbonilação do metanol. Isso é um resultado da elevada complexidade do processo à base de etanol, que necessita de duas etapas de reação e de separação e, portanto, substancialmente mais unidades e equipamentos (SILVÉRIO et al, 2008).

Capítulo 6 – Considerações Finais

A instabilidade dos preços do petróleo, o aumento das restrições ambientais e globais e a dependência de petróleo oriundo de países geopolíticos instáveis têm estimulado a busca de novas matérias-primas para substituir as tradicionais rotas petroquímicas.

Com isso o etanol ressurge como uma alternativa interessante para a produção de diversos produtos que usualmente são produzidos por matérias-primas de origem fóssil. O desenvolvimento dessas rotas encontraram-se estagnadas por décadas e agora ressurge como alternativa viável e ambientalmente correta.

O Brasil ocupa uma posição de destaque no cenário mundial no que diz respeito a produção e exportação de etanol e tendo ainda previsões futuras de aumentar sua produtividade com o uso de matérias-primas lignocelulósicas para uma produção adicional de etanol. Dessa forma, analisando as árvores de possibilidades da alcoolquímica conclui-se que o eteno e o ácido acético são produtos que podem ser obtidos a partir do etanol de forma promissora.

A rota tecnológica alcoolquímica de obtenção de eteno, que consiste de uma desidratação catalítica do etanol é conhecida há mais de dois séculos, sendo muito importante para a obtenção de eteno no Brasil nas décadas de 1930 e 1940. Atualmente essa rota reapareceu no cenário brasileiro com anúncio de implantação de planta de polietileno verde que transforma etanol a eteno baseado nessa rota.

A rota alcoolquímica produz eteno a um preço mais elevado do que a rota tradicional petroquímica. Porém as perspectivas de um aumento significativo na demanda de eteno faz ressurgir o interesse em uma rota alternativa de produção de eteno tornando o estudo dessa rota muito importante.

Um outro produto estudado é o ácido acético que apresenta um saldo negativo na balança comercial brasileira. O ácido acético é produzido por algumas empresas

brasileiras a partir do etanol, e em todas elas o ácido acético produzido é um intermediário químico para a produção de diversos produtos. A rota alcoolquímica produz ácido acético a um preço mais elevado do que a rota petroquímica e apresenta uma conversão inferior, pois pela rota alcoolquímica o processo é conduzido em duas etapas. Porém, empresas como o WACHER CHEMIE AG tem investido no desenvolvimento de projetos de obtenção de ácido acético a partir do etanol.

No Brasil a grande vantagem da utilização do etanol é o fato do etanol ser uma matéria-prima abundante e com um processo de produção bem sedimentado. Além disso, os processos citados possuem viabilidade técnica por já terem sido utilizados.

A grande chave para a viabilidade econômica dos projetos alcoolquímicos é o aproveitamento da biomassa para a produção do etanol. Há um potencial produtivo enorme no bagaço gerado do processamento da cana-de-açúcar para gerar grandes quantidades de etanol, além do obtido pela fermentação direta do caldo.

É de extrema importância fazer um estudo para encontrar nos projetos citados os gargalos tecnológicos, para tornar as rotas alcoolquímicas mais competitivas em relação às rotas petroquímicas.

É importante também acompanhar os preços do petróleo e do etanol para assegurar a viabilidade da implantação de processos alcoolquímicos ao invés dos processos petroquímicos.

É vital para tornar as rotas alcoolquímicas mais competitivas o aprimoramento das rotas de obtenção de etanol a partir de matéria-prima lignocelulósica para aumentar a capacidade produtiva de etanol a partir da cana e tornar o etanol mais competitivo em relação as matérias-primas provenientes de combustíveis fósseis.

Capítulo 7 – Referências Bibliográficas

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria de Plástico, Análise da Balança Comercial das Principais Matérias Primas, 2010.

ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química. **Demanda de Matérias-Primas Petroquímicas e Provável Origem até 2020**, 2007.

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química, **Anuário Estatístico**. São Paulo, 2007.

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química, **Anuário Estatístico**. São Paulo, 2008.

ARAÚJO, M. C. **Utilização de hidrotalcitas Mg/Co/Al na conversão de etanol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). FEQ/UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2003.

ANCIÃES, A. W. Avaliação tecnológica do álcool etílico. 3.ed. Brasília: Editorial do CNPq, 1981.

BARCZA, M.V. **Processos Unitários Orgânicos-Oxidação**, Escola de Engenharia de Lorena, EEL-USP. Disponível em: <http://www.dequi.eel.usp.br/~barcza/Oxidacao.pdf>, Acessado em: 20/07/2010.

BARROS, M.M. **O Uso do Etanol como Fonte de Energia no Século XXI: A Importância do Brasil no Comércio Internacional**. Dissertação de Mestrado, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

BASTOS, V. D. **Etanol, alcoolquímica e biorrefinarias**. Banco Nacional de Desenvolvimento Social/BNDES. Rio de Janeiro, n.25. 2007.

BRASKEM, **Braskem Lança Selo Verde para Produtos de Fonte Renovável**. Disponível em: http://www.braskem.com.br/site/portal_braskem/pt/sala_de_imprensa/sala_de_imprensa_detalhes_10182.aspx. Acessado em: 02/05/2010

BATISTA, F. **Exportação de Etanol Vai Despencar esse Ano**, Valor Econômico. Disponível em: <http://clippingmp.planejamento.gov.br/cadastros/noticias/2010/6/9/exportacao-de-etanol-vai-despencar-no-ano>. Acessado em 05/06/2010.

BOSCO, F. **Demanda cresce, e indústria desenha projetos com matérias-primas alternativas**. Petro & Química nº 304, 2008.

CHEMICALS TECHNOLOGY. **Industry Projects**. Disponível em: <http://www.chemicals-technology.com/projects/celanese2/>. Acesso em: 23/07/2010

CHIYODA-CORP, **Acetic Acid Production Process (ACETICA)**. Disponível em: <http://www.chiyoda-corp.com/technology/en/gtl/acetica.html>. Acessado em: 02/06/2010

CGEE. **Bioetanol de Cana-de-Açúcar. Energia para o desenvolvimento sustentável.** Rio de Janeiro, Novembro de 2008. Disponível em www.bioetanoldecana.org, acessado em dezembro, 2008.

CLOROETIL. **Download.** Disponível em: <http://www.cloroetil.com.br>. Acessado em: 23/07/2010

ECEN - Economia & Energia, Preços do Petróleo – O Terceiro Choque. Disponível em: http://ecen.com/eee47/eee47p/precos_petroleo_3choq.htm Acessado em: 01/08/2010

ICIS. **Acetic Acid Production and Manufacturing Process.** Disponível em: <http://www.icis.com/v2/chemicals/9074780/acetic-acid/process.html>. Acessado em: 22/07/2010

ICIS, **Acetic acid production has more feedstock and production approaches than any other volume chemical.** Jeffrey Plotkin and Larry Song look at the varying methods. Disponível em: <http://www.icis.com/Articles/2003/04/04/193199/spoilt-for-choice.html>. Acessado em: 20/07/2010

JANK, M.S., **Etanol – Entendendo o mercado de Preços.** Disponível em: <http://www.unica.com.br/opiniaio/show.asp?msgCode=%7BE7A1650F-52BC-4BFC-866D-6C2BD9368776%7D> Acessado em: 15/07/2010

HYSYK, A.S., TAKATA, N.H. **Química Verde: Uma Abordagem para o Ensino Médio.** XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008. Disponível em: http://www.furb.br/temp_sbqsul/_app/_FILE_RESUMO_CD/915.pdf Acessado em: 20/06/2010

LENARDÃO, E.J., FREITAG, R.A., DABDOUB, M.J., BATISTA, A.C.F, SILVEIRA, C.C. **“Green Chemistry”- Os 12 Princípios da Química Verde e sua Inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa.** Quim. Nova, Vol. 26. No. 1, 123-129, 2003.

LEONARDI, P.L. **Introdução de Matérias-Primas Renováveis na Matriz Petroquímica do COMPERJ,** Projeto Final, ANP, Escola de Química/UFRJ, 2009.

MACEDO, I.C. **Situação Atual e Perspectiva do Etanol.** Estudos Avançados, Vol. 21, No.59, 2007.

MATAR, S., HATCH, L.F. **Chemistry or Petrochemical Processes,** Ed. Gulf Publishing Company, Houston, Second Edition, 2000.

MENDONÇA, M.A.A., FREITAS, R.E., SANTOS, O.P., PEREIRA, A.S., COSTA, R.C. **Expansão da Produção de Álcool Combustível no Brasil: Uma Análise Baseada nas Curvas de Aprendizagem.** XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, Rio Branco-Acre, 2008. Disponível em: <http://www.sober.org.br/palestra/9/189.pdf> Acessado em 7/07/2010.

MILANEZ, A.Y., FILHO, P.S.C.F., ROSA, S.E.S., **Perspectivas para o Etanol Brasileiro** Banco Nacional de Desenvolvimento Social/BNDES. Rio de Janeiro, n.27. 2008.

MOTA, C.J.A., SILVA, C.X.A., GONÇALVES, V.L.C. **Gliceroquímica: Novos Produtos a Partir da Glicerina de Produção de Biodiesel**. Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, 639-648, 2009.

MOTA, C.J.A. **Gliceroquímica: A Petroquímica Renovável**. Periódico Tchê Química, Vol.3, No. 6, pág. 26-31, 2006.

NATURACICLOS, **Natura Vai Adotar Polietileno Verde nas Embalagens**. Disponível em: <http://naturaciclos.wordpress.com/category/atualizacoes/page/4/>. Acessado em: 16/07/2010.

PETROBRAS. United States Patent nº 4232179. BARROCAS, Helcio V.V. , SILVA, Joao M. B. de C., ASSIS, Ruy C. de. **Process for preparing ethene**. 9/08/1978. 4/11/1980. Disponível em: <http://www.freepatentsonline.com/4232179.html>. Acessado em: 15/07/2010.

PRADO, A.G.S. **Química Verde , Os Desafios da Química no Novo Milênio**. Quim. Nova, Vol. 26, No. 5, 738-744, 2003.

RHI, **Steam Cracking Units For Ethylen, Propylen**, Disponível em: http://www.rhi-ag.com/internet/en/refractories/uec/Aggregates_20_26_20Applications/Cracking_20Anlagen.html. Acessado em: 01/07/2010

RODRIGUES, R. A. **Competitividade de rotas alternativas alcoolquímicas e petroquímicas**. 1º Congresso Brasileiro de Alcoolquímica. São Paulo. Petrobras Química, 1981.

SCHLITTLER, L.A.F.S. **Engenharia de um Bioprocesso para a Produção de Etanol de Bagaço de Cana-de-Açúcar**, Tese de Mestrado, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.

SILVA, F.M., LACERDA, P.S.B., JUNIOR, J.J. **Desenvolvimento Sustentável e Química Verde**, Quim. Nova, Vol. 28, No. 1, 103-110, 2005.

SILVÉRIO, C.A.N., OLIVEIRA, C.V.R., JOÃO, R.R., HASHIZUME, T.K. **Obtenção de produtos petroquímicos a partir do etanol**. In Rio Oil & Gás Expo and Conference, 2008a.

SILVÉRIO, C.A.N., OLIVEIRA, C.V.R., JOÃO, R.R., HASHIZUME, T.K. **Obtenção de produtos petroquímicos a partir do etanol**. Monografia para Obtenção de Título de Especialista, Instituto de Química/UERJ e PETROBRAS S.A, 2008b.

SISTEMA ALICEWEB. **Sistema de Informações Estatísticas de Comércio Exterior**. Disponível em: <http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/> Acesso em: 19/07/2010

SOUTO, A.A. **Síntese do Ácido Acético a Partir do Metanol – Processo Da Monsanto.** Disponível em: <http://www.pucrs.br/quimica/professores/arigony/acetic01.htm>. Acessado em: 13/06/2010

UDOP, **Cosan Fornecerá Etanol para Plástico Verde.** 24/06/2010. Disponível em: <http://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=1067563>. Acessado em: 20/07/2010

ÚNICA-União da Indústria de Cana de Açúcar. **Dados e Cotações - Estatística.** Disponível em: <http://www.unica.com.br/dadosCotacao/estatistica/>. Acessado em: 01/06/2010

VALLE, M.L.M. **Produtos do Setor de Combustível e Lubrificantes.** Editora: Publit Soluções Editoriais. Primeira Edição, 2006.

VÁSQUEZ, M.P. **Desenvolvimento de Processo de Hidrólise Enzimática e Fermentação Simultâneas para a Produção de Etanol a partir de Bagaço de Cana-de-Açúcar.** Tese de Mestrado, Escola de Química/UFRJ, 2007.

VIAN, C.E.F. **Políticas e Legislações.** Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_64_711200516718.html Acessado em: 30/06/2010

VIAN, C.E.F., BELIK, W. **Os Desafios para a Reestruturação do Complexo Agroindustrial Canavieiro do Centro-Sul.** *Economia*, v. 4, n. 1, p 153-154, 2003. Disponível em: http://www.anpec.org.br/revista/vol4/v4n1p153_194.pdf Acessado em: 10/07/2010

WITTCOFF, H.A., REUBEN, B.G., PLOTKIN, J.S. **Industrial Organic Chemicals,** Ed. Wiley-Interscience, New Jersey, Second Edition, 2004.

WONGSTCHOWSKI, Pedro. **A indústria química: riscos e oportunidades.** 2.ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2002.

WWF Brasil, **O que é Desenvolvimento Sustentável?** Disponível em: http://www.wwf.org.br/informacoes/questoes_ambientais/desenvolvimento_sustentavel/ Acessado em 01/07/2010.