

ETANOL COMO MATÉRIA-PRIMA - REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE CO₂ / PRODUTOS BIODEGRADÁVEIS



<https://doi.org/10.22533/at.ed.569112531032>

Data de aceite: 25/04/2025

Rivaldo Souza Bôto

<http://lattes.cnpq.br/6862983872221374>

Resumo: O mundo está a exigir, cada vez mais, inovações tecnológicas visando a redução da emissão de gases de efeito estufa na atmosfera do nosso planeta e também para produtos que sejam biodegradáveis. Tudo indica que essas exigências têm caráter irreversível. A indústria automobilística já estabeleceu metas para deixar de produzir motores a combustão usando combustíveis de origem fóssil. No Brasil os mesmos motores acionados a gasolina são os mesmos que utilizam etanol hidratado. Em consequência, em futuro relativamente próximo, o Brasil passará a ter capacidade de produção maior do que o consumo, tanto para o etanol anidro que é adicionado a gasolina, quanto para o etanol hidratado usado 100% como combustível. Utilizar o etanol como matéria-prima é uma possibilidade para equacionar esse problema e ao mesmo tempo ratificar para o mundo a potencialidade do Brasil na sustentabilidade dos processos industriais. Entre a década de 1960 e o início da década de 1990 o Brasil utilizou com sucesso o

etanol como matéria-prima substituindo a nafta para produzir, entre outros, produtos básicos para a cadeia petroquímica, tais como o butadieno 1,3 e o eteno, que até hoje é também produzido via etanol. Além disso, existem evidências de que o uso de tecnologias híbridas etanol / nafta pode agregar qualidade aos produtos, e também evidências que o etanol apresenta na sua estrutura molecular condições para produzir produtos alternativos biodegradáveis. Nesse artigo o autor mostrará a viabilidade do uso do etanol como matéria-prima contribuindo para a redução das emissões de CO₂.

INTRODUÇÃO

De acordo com o Anuário Estatístico 2021 da Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), página 178, em 2020 foi produzido no Brasil 32,8 bilhões de litros de etanol, sendo 10,3 bilhões de etanol anidro e 20,5 de etanol hidratado. Desse volume aproximadamente 3 bilhões de litros foram oriundos do milho, sendo a cana-de-açúcar a principal fonte de produção de etanol. A região sul foi a maior produtora contribuindo com

54,9%. Para 2022 é esperado, no mínimo, que esses números se mantenham. Com a introdução de novas tecnologias, já em desenvolvimento visando à hidrólise da celulose do excedente de bagaço da cana, é esperado em futuro próximo, para a mesma área de cana plantada, um aumento na produção de etanol no Brasil entre 30 e 50%. No Brasil o etanol é praticamente usado todo como combustível. O etanol anidro (99% em volume) adicionado à gasolina na proporção de 27% e o etanol hidratado (95% em volume) usado puro. Pequenas quantidades são usadas como matéria-prima. Face aos apelos da sociedade para redução do uso de combustíveis fósseis, a indústria automobilística acena com a redução do consumo de gasolina. Mesmo considerando que a cana-de-açúcar poderá ser direcionada para uma maior produção de açúcar, ou que haja aumento no uso de etanol hidratado como combustível, o futuro sinaliza que no Brasil haverá sobra de etanol no mercado, comprometendo a viabilidade econômica das destilarias autônomas e das usinas de açúcar.

Nesse artigo o autor irá se basear em pesquisas bibliográficas, e na sua experiência operacional em mais de trinta anos trabalhando em indústrias com tecnologias petroquímicas e alcoolquímicas, para apresentar alternativas para o uso do etanol como matéria-prima substitutiva da nafta e para desenvolvimento de produtos biodegradáveis a partir da cadeia sucroquímica.

DESENVOLVIMENTO

Históricos do etanol como matéria-prima

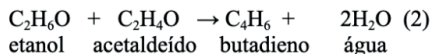
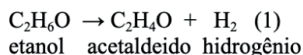
As principais matérias-primas da indústria petroquímica são butadieno 1,3 para produção de elastômeros, e eteno para produção de plásticos. Na transformação em butadieno 1,3 e em eteno o etanol precisa perder o radical hidroxila, que acaba sendo descartado na forma de água, conforme mostram as equações (2) e (3). Em consequência, nessas transformações a taxa de eficiência atômica é reduzida em aproximadamente 39% o que torna a rota alcoolquímica, a princípio, pouco competitiva em relação à rota petroquímica.

Na década de 1970 houve elevação repentinamente do preço do petróleo que chegou a valores preocupantes para a competitividade da indústria petroquímica brasileira. Visando viabilizar o etanol como matéria-prima para substituir a nafta, em 1975 o Brasil criou o Programa Nacional do Alcool (PROALCOOL), conforme relata SILVA O nas páginas 65 a 74 do livro *Etanol a revolução verde e amarela*. Esse programa estabeleceu incentivos fiscais e políticas de preços, que levaram a indústria petroquímica brasileira a ter como alternativa uma indústria alcoolquímica. Foi estabelecido uma paridade de preço entre o etanol hidratado e o eteno petroquímico. O preço do litro do etanol na usina, para ser usado como matéria prima, era garantido pelo governo brasileiro em 35% do preço do quilo do eteno. Em consequência desse programa, diversas indústrias e instituições iniciaram

pesquisas e implantaram processos, utilizando o etanol como matéria-prima, conforme relatamos a seguir.

Produção de butadieno 1,3

Em 1965 em Pernambuco, e de forma pioneira, entrou em operação a Companhia Pernambucana de Borracha Sintética (COPERBO), utilizando etanol para produzir polibutadieno, um elastômero largamente utilizado na fabricação de pneus. As principais reações químicas estão representadas nas equações (1) e (2)

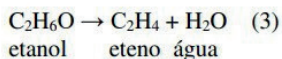


Além do hidrogênio, diversos subprodutos eram formados, tais como o éter etílico, acetato de etila e de butila, que não eram comercializados, sendo usados apenas como combustíveis nas caldeiras. Ressalta-se que nessa época a COPERBO era uma das poucas indústrias no mundo a produzir borrachas sintéticas a partir do etanol.

Normalmente, as tecnologias para produção de polímeros exigem do monômero pureza “grau polímero” (99% de pureza). A COPERBO desmistificou esse conceito, produzindo polímeros de alta qualidade com o monômero na pureza “grau químico” (95% de pureza). Algumas das “impurezas”, tais como o éter etílico, agregavam valor ao polímeros para fabricação de determinados produtos. Uma unidade de reatores pilotos foi instalada e mais quatorze tipos de borrachas foram introduzidos no mercado. A Coperbo deixou de utilizar etanol como matéria-prima em 1971, passando a processar butadieno 1,3 de origem petroquímica. A disponibilidade de nafta pela central de matérias-primas do Polo Petroquímico de Camaçari na Bahia, a baixa capacidade de produção, a pouca disponibilidade de etanol no mercado, além dos custos de produção motivaram essa mudança.

Produção de eteno

O etanol pode produzir eteno conforme a reação química indicada na equação (3)



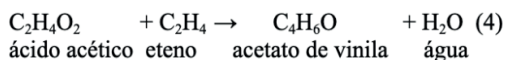
No final de 1975, com o lançamento do PROALCOOL, a COPERBO instalou plantas pilotos para adaptação dos reatores desativados na produção de butadieno 1,3, para produzir eteno pelo processo isotérmico, cuja patente já era de domínio público. Dessa pesquisa, resultou uma planta de produção de eteno que operou até meados na década de 1980 fornecendo essa matéria-prima para a ALCOLQUÍMICA. Nessa época a Coperbo desenvolveu com sucesso uma planta piloto baseada em reatores tubulares para

desenvolvimento da tecnologia de produção de ácido acético por oxidação do acetaldeído produzido via etanol.

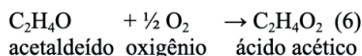
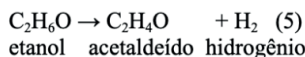
Em paralelo o CENPES, com base nos dados da planta piloto da COPERBO, fez uma adaptação do processo isotérmico que foi patenteado com o nome de “Processo Adiabático para Desidratação do Etanol”. Com esse processo, atualmente a Braskem produz no Rio Grande do Sul polietileno denominado “plástico verde” com eteno desse processo.

Produção de acetato de vinila

Em 1986 em Pernambuco, entrou em operação a Companhia Alcoolquímica Nacional (ALCOOLQUÍMICA), inicialmente subsidiária da COPERBO, criada para produzir acetato de vinila, de acordo com a equação (4)



O ácido acético era obtido pela oxidação do acetaldeído, de acordo com a equação química (4) que por sua vez era obtido pela deshidrogenação do etanol, de acordo com a equação química (5)



Outros produtos na rota alcoolquímica

Entre as décadas de 1960 e 1990, além da COPERBO e da ALCOOLQUÍMICA diversas outras indústrias como a Rhodia, Union Carbide, Elekeiroz, Salgema, produziam a partir do etanol, acetaldeído, eteno, ácido acético, acetato de vinila, acetato de etila, octanol, butanol, anidrido acético, éter etílico, dicloroetano e outros produtos. Obtinham-se borrachas sintéticas (homopolímeros do polibutadieno e copolímeros SBR), PVC, solventes acéticos, PVA, dentre outros. Havia diversos Centros de Pesquisas instalados no Brasil para o desenvolvimento da rota alcoolquímica. Entre eles o CEPED na Bahia, o IPT em São Paulo e a Petrobrás com o CENPES. Apoiadas e incentivadas por esses Centros de Pesquisas, diversas indústrias montaram plantas pilotos e disponibilizaram equipes para pesquisa e desenvolvimento da rota alcoolquímica.

Potencial do etanol como matéria-prima

A Figura 1, copiada da página 119, do livro “Química Verde no Brasil 2010-2030”, mostra o potencial da matriz para uma indústria alcoolquímica.

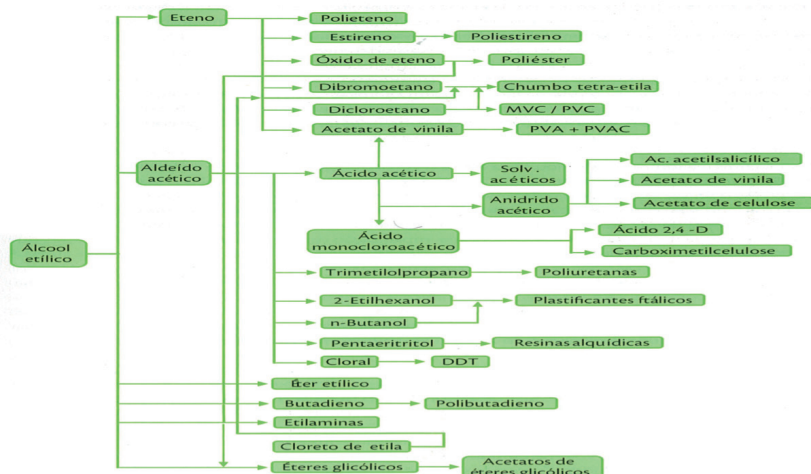


Figura 1 – Matriz da Indústria Alcoolquímica

Fonte: Química Verde no Brasil 2010-2030, pg 119

Tecnologias Híbridas

Na COPERBO e na ALCOOLQUÍMICA, a produção de butadieno 1,3 e a produção de eteno, existiram casos da obtenção de produtos finais de maior qualidade quando se considerou as matérias-primas com pureza grau químico ao invés de grau polímero, conforme BÔTO, R. S. Innovation with Hybrid Technologies Naphta / Ethanol – Cases (2020).

Produtos biodegradáveis

Metabolismo - Nos organismos dos seres vivos, substâncias estão constantemente sendo sintetizadas e fragmentadas em frações menores, de forma a manter as células em um estado dinâmico. O metabolismo é a soma total de todas as reações químicas envolvidas na manutenção do estado dinâmico das células. Em um processo metabólico ocorrem diversas reações químicas, resultando na liberação de CO_2 e H_2O , no ambiente aeróbico. Grande parte das reações do corpo dos seres vivos é de carbonílicos, sendo de se esperar que substâncias que já possuem em suas moléculas radicais hidroxila ou radicais carbonila sejam mais favoráveis a serem metabolizadas em um meio aeróbico, do que aquelas que somente possuem as ligações carbono-hidrogênio. Pesquisas indicam que a presença do radical carbonila na molécula do plástico é fundamental para torna-lo biodegradável conforme ARUTCHELVI, et al. no artigo Biodegradation of Polyethylene and Polypropylene publicado no Indian Journal of Biotechnology, páginas 9 a 22, em 2008.

O radical hidroxila, presente na molécula do etanol, pode ser transformado em radical carbonila, ao invés de ser descartado como água, passando o produto final a ser biodegradável. Esse fato abre a possibilidade de pesquisa para produtos, principalmente

polímeros, que sejam biodegradáveis, conforme BÔTO, R. S. na dissertação de Mestrado Profissional “Etanol e Demais Derivados da Cana-de-Açúcar como Matérias Primas na Indústria de Polímeros Plásticos”, na Universidade Federal da Bahia em 2014. A partir da cana-de-açúcar e de seus derivados existe uma grande variedade de polímeros passíveis de substituir produtos de origem fóssil comercializado. Além disso, há possibilidade da descoberta de novos produtos. O Centro de Estudos Estratégicos do BNDES no livro Química Verde no Brasil 2010-2030 página 197, descreve o conceito de “Biorefinarias – Rota Termoquímica”, envolvendo a instalação e os processos através dos quais, a partir da biomassa renovável, podem ser produzidos produtos tradicionalmente obtidos do petróleo. A Figura 2 da página 197 desse mesmo livro, copiada da página 197, mostra a árvore de produtos passíveis de serem obtidos a partir da cana-de-açúcar e derivados, entre eles o PLA e o PHB, que são polímeros biodegradáveis.

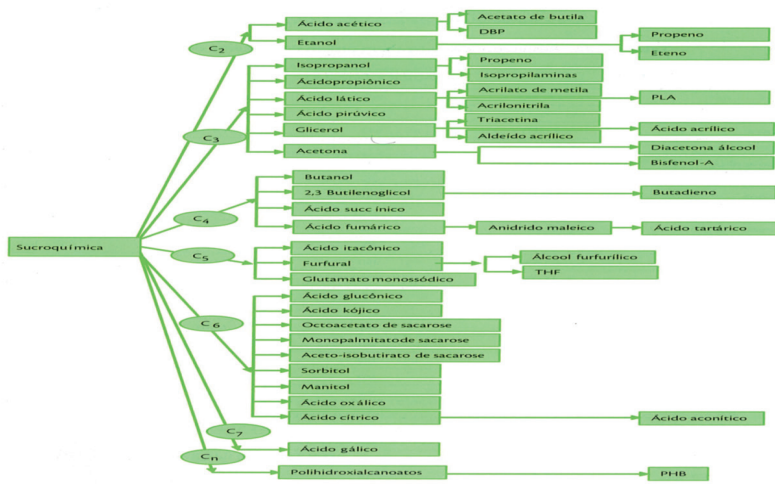


Figura 2 – Árvore de produtos passíveis de serem obtidos da cana-de-açúcar

Fonte: Química Verde no Brasil 2010-2030, pg. 197

Redução das emissões de CO₂

A uso de etanol como matéria-prima para produzir polímeros emite menos CO₂ do que a produção de polímeros com uso de nafta, conforme demonstramos a seguir.

A Figura 3 mostra um diagrama de bloco, contendo de forma representativa o CO₂ movimentado na produção do polímero com nafta como matéria-prima.

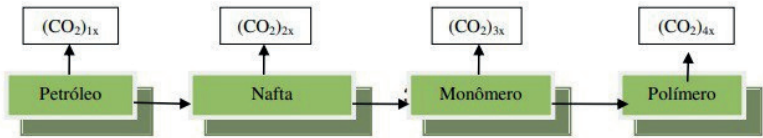


Figura 3: Ciclo do CO₂ na produção de polímero via nafta

Fonte: Trabalho do autor

Onde

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

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

$(CO_2)_{3x}$ é o CO_2 liberado na produção do monômero na Central Petroquímica.

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

A Figura 4 mostra um diagrama de bloco contendo, de forma representativa, o CO_2 movimentado na produção do mesmo polímero utilizando etanol como matéria-prima.

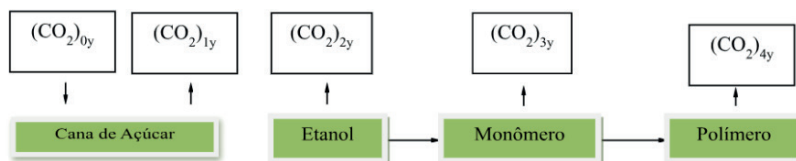


Figura 4: Ciclo do CO_2 na produção de polímero via etanol

Fonte: Trabalho do autor

Onde:

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

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

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

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

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

Com base nos diagramas das figuras 3 e 4, levantamos a hipótese representada pela inequação (7)

$$(CO_2)_{1x} + (CO_2)_{2x} + (CO_2)_{3x} + (CO_2)_{4x} > (CO_2)_{1y} + (CO_2)_{2y} + (CO_2)_{3y} + (CO_2)_{4y} - (CO_2)_{0y} \quad (7)$$

que a seguir passaremos a demonstrar.

2.5.1 CO_2 emitidos nas produções de nafta e etanol

Para determinação dos valores de CO_2 emitido na produção da nafta, que corresponde a soma $(CO_2)_{1x} + (CO_2)_{2x}$, e do CO_2 emitido na produção do etanol que corresponde a soma $(CO_2)_{1y} + (CO_2)_{2y}$, $-(CO_2)_{0y}$ utilizamos o modelo matemático do software SimaPro na versão 9.3.0.3, a base de dados ecoinvest e critérios do IPCC 2021 GWP100 para os índices de CO_2Eq . As figuras (5) e (6) mostram prints dos resultados obtidos.

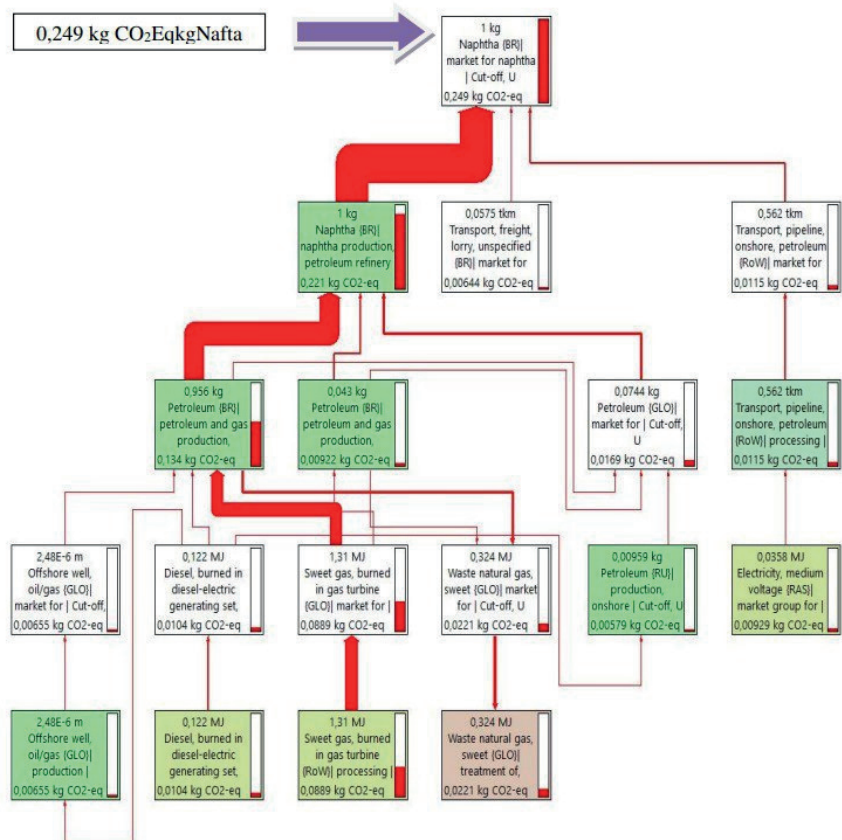


Figura 5 - Emissão de CO₂ na Produção da Nafta

Fonte: Software SimaPro versão 9.3.03

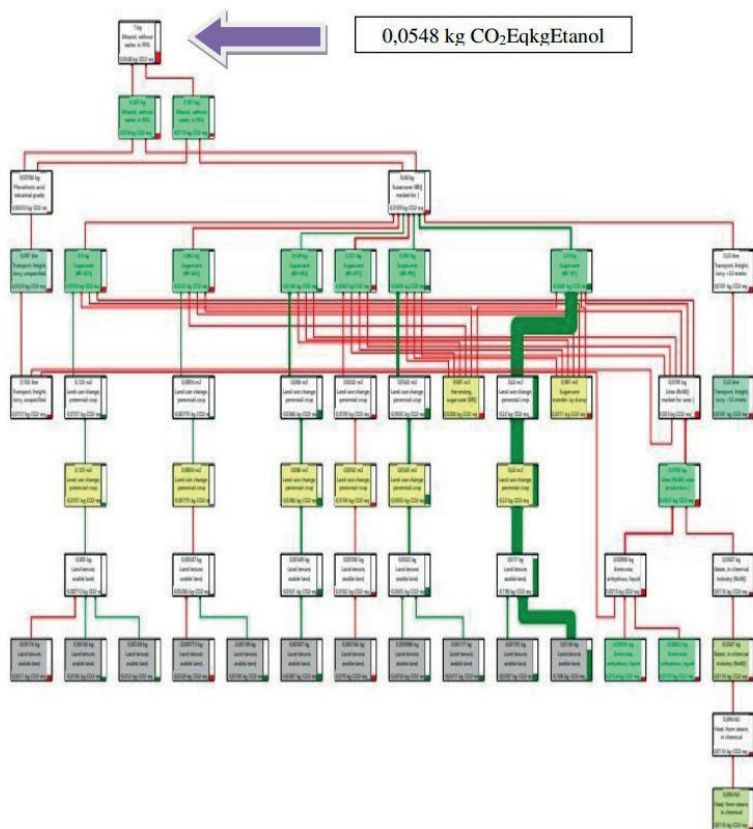


Figura 6 – Emissão de CO₂ na Produção de Etanol

Fonte: Software SimaPro versão 9.3.03

Conforme indicado nas figuras (5) e (6), o balanço de carbono mostra para a produção de etanol a liberação de 0,0548kgCO₂Eq/kg etanol, e para a nafta a liberação de 0,249kgCO₂Eq/kg nafta. O balanço do carbono para o etanol é polêmico, porque depende das premissas adotadas na simulação. Para a determinação do índice kgCO₂Eq/kg etanol consideramos uma usina na região sul do Brasil, por ser a região maior produtora, e também os créditos de carbono oriundos do aproveitamento do CO₂ das Dornas de Fermentação, da geração de energia elétrica com o excesso do bagaço da cana, e que a colheita da cana-de-açúcar estaria sendo feita toda mecanizada sem queima da palha. Se considerarmos na simulação os piores cenários para o etanol, teremos o índice de 0,109kgCO₂Eq/kg para o etanol. Ou seja, a produção do etanol emite entre 43,7% e 220% menos CO₂ do que a nafta.

Apesar dos números em si serem discutíveis, porque são baseados em um modelo matemático, e toda modelagem possui premissas às vezes discutíveis, como os critérios foram os mesmos para os dois casos, podemos afirmar que mesmo no pior cenário a produção de etanol libera menos CO₂Eq do que a produção de nafta. Ou seja,

$$(\text{CO}_2)_{1x} + (\text{CO}_2)_{2x}$$

$$> (\text{CO}_2)_{0y} + (\text{CO}_2)_{1y} + (\text{CO}_2)_{2y}$$

$$\text{emissão de CO}_2 \text{ nafta} > \text{emissão CO}_2 \text{ etanol}$$

CO₂ emitido na produção de monômeros via etanol

A maioria dos processos de transformação do etanol em outros produtos químicos possui seletividade elevada, comparando-se com os processos que utilizam a nafta como matéria-prima. Por exemplo, enquanto o rendimento da conversão da nafta em eteno e em propeno se situa entre 25 e 30%, os rendimentos de transformação do etanol em eteno é da ordem de 95%, e da transformação em butadieno 1,3 da ordem de 60%.

As produções de acetaldeídos, alcoóis, ácidos, acetatos, e do butadieno 1,3, possuem rendimentos acima de 60%, segundo a experiência do autor. Além disso, por serem mais seletivos, os processos químicos que partem do etanol são, também, eficientes para baixas capacidades de produção, podendo as plantas serem instaladas próximo às fontes das matérias-primas, facilitando a logística de recebimento e a redução do uso de combustíveis para transporte.

Isso significa dizer que, enquanto a obtenção de produtos básicos, a partir da nafta, para obtenção de macromoléculas, após serem polimerizados, possuem rendimentos energéticos relativamente baixos, a obtenção de produtos semelhantes, pela rota alcoolquímica, sinalizam rendimentos energéticos maiores.

Dessa forma podemos afirmar que

$$\begin{array}{lcl} (\text{CO}_2)_{3x} & > & (\text{CO}_2)_{3y} \\ \text{Emissão CO}_2 \text{ monômero via nafta} & > & \text{emissão CO}_2 \text{ monômero via etanol} \end{array}$$

CO₂ emitido na produção de polímeros via monômeros do etanol

Considerando que a liberação de CO₂ nos processos de polimerização, para o mesmo monômero, independe de sua origem, a produção do polímero emitirá de CO₂ o mesmo valor, ou seja, $(\text{CO}_2)_{4x} = (\text{CO}_2)_{4y}$.

Dessa forma fica demonstrado que a hipótese considerada na inequação 7 é verdadeira, e que o uso de etanol como matéria prima em substituição à nafta irá contribuir para a redução das emissões de carbono na indústria brasileira.

Produção e importação de nafta no Brasil

Além de precisar reduzir as emissões de carbono, o Brasil poderia reduzir a dependência externa da nafta. A nafta produzida no Brasil vem sendo insuficiente para

atender as Centrais Petroquímicas. De acordo com o Anuário Estatístico Brasileiro 2021, publicado pela Agência Nacional do Petróleo, páginas 107 e 126, o percentual médio de importação de nafta no Brasil nos últimos dez anos foi de 59,39%. A importação de petróleo e derivados compromete o saldo da balança comercial do Brasil, sendo a importação de nafta o segundo maior item entre os derivados de petróleo não energéticos. Ou seja, a substituição da nafta pelo etanol, de forma parcial ou total, estaria contribuindo para um melhor desempenho da nossa balança comercial.

Viabilidade econômica do etanol como matéria-prima

A rota alcoolquímica poderá ser economicamente viável se houver economia de escala e o devido aproveitamento comercial dos derivados obtidos. A temperatura das reações (1), (2) e (3) nas produções do butadieno 1,3 e do eteno a partir do etanol são as mesmas (cerca de 360°C), e podem ser obtidas pela mesma fonte de calor, além de compartilhamento das utilidades (sistemas de resfriamento, tratamentos de água e de efluentes, etc) além da infraestrutura. A geração dos diversos subprodutos (hidrogênio, éter etílico, acetatos, etc) deverão ser comercializados ao invés de serem utilizados como combustível, como foi no passado. Além disso, a cadeia de derivados na rota alcoolquímica (cana-de-açúcar, etanol, monômeros, etc) precisariam ter tributação semelhante aos derivados na rota petroquímica (petróleo, nafta, monômeros, etc).

Havendo produção integrada, com consequente aumento da economia de escala, o uso de etanol como matéria-prima será economicamente viável.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com o Centro de Estudos Estratégicos do BNDES- Química Verde no Brasil 2010-2030 nas páginas 117 a 137, o panorama mundial do tema “biorrefinarias na rota bioquímica” apresenta um significativo crescimento no número de publicações e patentes. Todavia, enquanto entre 1998 e 2009, nos Estados Unidos, existiram 1.004 publicações, no Brasil, nesse mesmo período, somente foram registradas 132. De acordo com essa mesma fonte, um número reduzido das universidades brasileiras realiza pesquisas relacionadas com o tema biorrefinarias. Somente quatorze universidades brasileiras demonstram ter esse enfoque sendo quatro em São Paulo, três no Paraná, duas em Minas Gerais, duas no Rio Grande do Sul, e uma universidade em cada um dos Estados de Santa Catarina, Pernambuco, e Distrito Federal. Ou seja, apesar do Brasil ter demonstrado possuir capacidade para desenvolvimento tecnológico, o potencial do uso do etanol como matéria-prima não está sendo devidamente pesquisado.

Conforme demonstrado, no Brasil não é novidade a utilização do etanol como matéria prima como substituto na nafta. Também conforme demonstrado, a produção de etanol oriundo da cana-de-açúcar libera menos CO₂ do que a nafta. Existem evidências

que o etanol, assim como os derivados da cana-de-açúcar, por possuírem o radical hidroxila podem facilmente chegar ao radical carbonila, apresentando amplas condições para produtos biodegradáveis. Está na hora do Brasil ter a rota alcoolquímica como meta de desenvolvimento tecnológico para produtos biodegradáveis, como contribuição para a descarbonização, ou até mesmo para produtos com tecnologia híbrida, conforme relatado.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a Universidade Federal da Bahia – UFBA na pessoa do Dr. Emerson Andrade Sales, professor e pesquisador em bioenergia e catálise, a Diego Lima Medeiros pesquisador no POSPETRO do IGEO-UFBA e a empresa ACV Brasil, em nome da Pré Sustainability, pela permissão e apoio ao uso da licença acadêmica do software Simapro, sem a qual não teria sido possível a elaboração desse artigo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Anuário Estatístico 2021, pgs 107 e 126.

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

BÔTO, R. S. **Etanol e Demais Derivados da Cana-de-Açúcar como Matérias-Primas na Indústria de Polímeros Plásticos**. Dissertação de Mestrado Profissional. Universidade Federal da Bahia. Salvador. p. 69. 2014.

BÔTO, R. S. **Innovation with Hybrid Technologies Naphta / Ethanol – Cases**. E-book Modern Environmental Science and Engineering, v. 6, n. 5, pg. 84-110. New York, USA DOI 10.34188/bjaerv4n2-055. Disponível em <http://www.academicstar.us/onlineupload.asp?> 2020

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS - BNDES. **Química Verde no BRASIL 2010 – 2030**. ed. BNDES. Brasília, 2010

SILVA. O. **Etanol a revolução Verde e Amarela**. ed. Bizz. Rio de Janeiro, pg 65-74, 2008.