

A INDÚSTRIA PETROQUÍMICA NO PRÓXIMO SÉCULO: COMO SUBSTITUIR O PETRÓLEO COMO MATÉRIA-PRIMA?

Ulf Schuchardt* e Marcelo L. Ribeiro

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970 Campinas - SP

Adilson R. Gonçalves

Departamento de Biotecnologia, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, CP 116, 12600-000 Lorena - SP

Recebido em 4/5/00; aceito em 8/5/00

THE PETROCHEMICAL INDUSTRY IN THE NEXT CENTURY: HOW TO REPLACE PETROLEUM AS RAW MATERIAL. The world reserves of petroleum will finish in about 100 years. For a tropical country like Brazil, biomass will be the natural substitute for petroleum. For the best utilization of biomass, it first needs to be separated into its principal components: cellulose, hemicelluloses, lignins, vegetable and essential oils, non-structural carbohydrates, bark and foliage. All feedstocks for the chemical industry can be obtained from these biomass components, as shown in the first part of this paper. In the second part we discuss how the major products from petrochemicals can be obtained from the different biomass components. We show that Brazil can use different strategies, compared to other countries, to obtain petrochemical products, which could result in innovations. However, it is necessary that the government starts to invest immediately in order to keep the petrochemical industries competitive with foreign industries, so that they continue to be one of Brazil's major employers.

Keywords: biomass; petrochemical industry; substitution of petroleum.

INTRODUÇÃO

As reservas mundiais de petróleo irão acabar dentro dos próximos 100 anos¹. Precisamos, portanto, procurar desde já substitutos para o petróleo como matéria-prima para a indústria química. No início de abril de 2000 já temos um preço de barril de petróleo acima de US\$ 30, o que tende a se tornar rotina de nosso dia-a-dia. Este alto preço do petróleo torna substitutos como etanol e biodiesel economicamente viáveis no setor energético. Segundo previsões, o consumo de petróleo irá aumentar significativamente até por volta do ano 2014, quando então o preço do barril deverá subir tanto que forçará a diminuição do consumo². Nessa ocasião seria recomendável que possuíssemos tecnologia para a substituição do petróleo como fonte de insumos e energia. Para o setor petroquímico a substituição deve acontecer gradualmente. Em princípio, os outros combustíveis fósseis, o gás natural e o carvão mineral, têm reservas bastante maiores e poderiam substituir o petróleo¹. Porém, eles são de difícil transformação em matéria-prima para a indústria química e não iriam resolver o outro grande problema relacionado com o petróleo: o impacto ambiental devido à formação de CO₂ e gases sulfurados na sua queima ou transformação.

Para um país tropical como o Brasil, o substituto natural para o petróleo é a biomassa. Além de ser renovável ela reduz a poluição, pois é formada a partir de CO₂ e H₂O, aproveitando a energia solar³. Consideremos que 1 ton de biomassa corresponde a aproximadamente 2,9 barris de petróleo (valor calorífico médio do petróleo = 10000 kcal/kg; biomassa base seca = 4000 kcal/kg)⁴ e que o Brasil precisa atualmente de 1.800.000 barris de petróleo por dia (90 x 10⁶ ton de petróleo por ano)^{4,5}. Isso poderia ser suprido por 225 x 10⁶ ton de biomassa por ano. Levando em conta que no mundo são produzidas cerca de 100 x 10⁹ ton de biomassa por ano⁶, e que a produção no Brasil é da ordem de 21 x 10⁹ ton de biomassa por ano, seria necessário somente 1% da biomassa produzida

anualmente no Brasil para substituir o petróleo, o que não afetaria a produção de alimentos, nem significaria devastação ou qualquer outra forma de agressão às florestas.³ Lembramos que na Europa e América do Norte a preocupação com fontes alternativas de insumos é muito grande. Como exemplo, citamos a realização da conferência *Biomass for Energy and Industry*, realizada a cada dois anos na Europa e que agora em 2000 será realizada em Sevilha-Espanha com abrangência mundial, e cuja diretriz principal é a produção de biomassa para geração de insumos. Isso envolve principalmente países onde a fotossíntese é desfavorecida em função da localização geográfica⁷. Vamos, em seguida, mostrar quais são os componentes principais da biomassa e em que matéria-prima para a indústria química eles podem ser transformados e, posteriormente, vamos mostrar como os produtos petroquímicos de maior volume podem ser obtidos a partir dos componentes da biomassa. Utilizaremos duas estratégias: ou fazer produtos idênticos aos produzidos na indústria petroquímica, ou produzir produtos semelhantes de fácil preparação a partir de biomassas, que possam substituir os produtos petroquímicos.

SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES DA BIOMASSA E SUA TRANSFORMAÇÃO

Os componentes da biomassa precisam ser separados antes da sua transformação em produtos químicos. Primeiramente, devem ser separados os frutos, as sementes, as folhagens e a casca, e depois extraídos os óleos essenciais, vegetais e os carboidratos não-estruturais. Após esta separação temos o lenho propriamente dito que contém 20 a 25% de hemiceluloses, 25 a 30% de lignina e 45 a 55% de celulose. A forma de separação mais utilizada industrialmente é a polpação química, através da qual se obtém a celulose para obtenção de polpa para papel e a lignina na forma solúvel, usada para gerar energia⁸. Uma parte das hemiceluloses é incorporadas na polpa, outra parte é perdida. Na separação é necessária uma etapa de pré-tratamento, que pode ser feita através de processos químicos, físicos ou biológicos. Os mais adequados são uma pré-hidrólise ou a explosão a vapor, com despolimerização e dissolução quase completa das

Conferência proferida na 23ª Reunião Anual da SBQ, maio/2000, Poços de Calda - MG

hemiceluloses⁹. Do material restante, pode ser separado ou a celulose, pela dissolução da lignina com álcali⁹, ou a lignina pela hidrólise da celulose com ácidos fortes¹⁰ ou ácidos diluídos a temperaturas elevadas¹¹. Na Figura 1, encontra-se um esquema simplificado da separação dos componentes. Em seguida, descrevemos a transformação de cada um dos componentes da biomassa em insumos químicos.

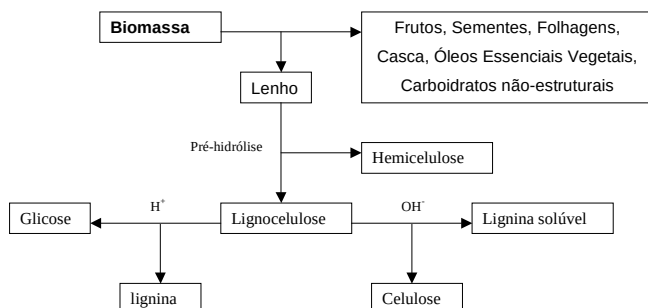


Figura 1. Esquema de separação dos componentes da biomassa.

Celulose

A celulose já está sendo utilizada na produção de polpas celulósicas e na obtenção de fibras naturais como algodão, rayon e Tencel. Para sua transformação em insumos químicos é utilizada a glicose obtida pela sua hidrólise. Esta glicose pode ser fermentada para etanol, que então fornece etileno, buteno (dimerização de etileno), propileno (metátese de buteno com etileno), butadieno (via acetaldeído, processo da COPERBO) e ácido acrílico (via ácido láctico) (Figura 2). Através de outros processos de fermentação pode-se ainda obter butanol, isopropanol, 2,3-butadienol, glicerol, acetona, ácido acético e ácido butírico. A hidrólise da glicose com ácidos diluídos leva ainda ao hidroximetilfurfural, que pode ser clivado em ácido levulínico (ácido γ -ceto-pentanóico) e ácido fórmico. O ácido levulínico pode ser um interessante insumo para poliésteres.

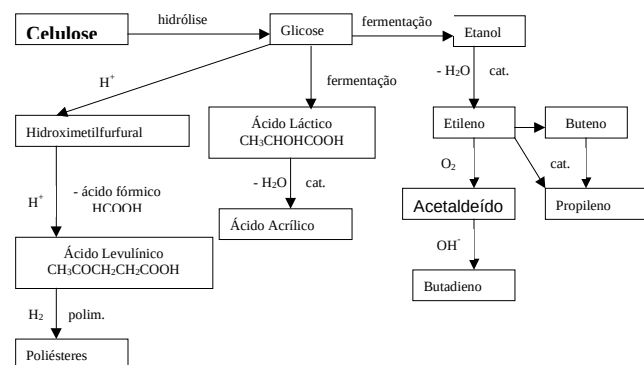


Figura 2. Componentes extraídos da celulose.

Hemiceluloses

A pré-hidrólise em condições suaves hidrolisa as hemiceluloses em açúcares (principalmente pentoses) que podem ser fermentados, obtendo-se etanol. Se as hemiceluloses forem separadas por explosão a vapor (tratamento com vapor superaquecido e despressurização rápida), obtém-se furfural como produto principal, que forma resinas com fenol ou uréia, ou pode ser hidrolisado para ácido maleico (Figura 3)^{9,12}. Pode-se ainda produzir, por hidrogenação catalítica, xilitol (umectante, adoçante, plastificante, aditivo de alimentos) a partir de xilose¹³, manitol (adoçante,

plastificante, secante) a partir de manose¹⁴, e um grande número de outros produtos de utilização já garantida.

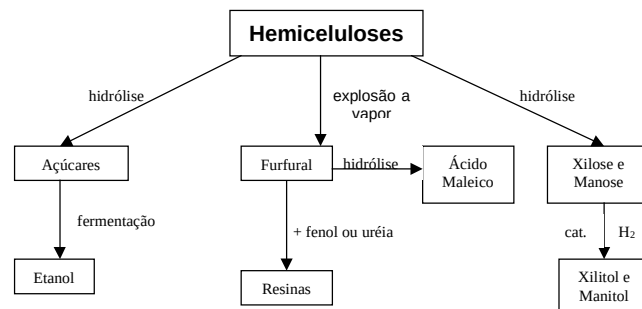


Figura 3. Componentes extraídos da hemicelulose.

Ligninas

As ligninas são mais hidrofóbicas e podem ser transformadas em óleos com características semelhantes ao petróleo através da hidrogenólise¹⁵. Processos pirolíticos, que fornecem fenol e ácido acético como produtos principais, são provavelmente mais interessantes para a indústria química (Figura 4)¹⁶. Processos oxidativos também fornecem fenol, vanilina e lignina oxidada como produtos principais¹⁷. Ligninas podem ainda ser utilizadas com vantagem na produção de resinas fenol-formaldeído¹⁸. Ligninas também são adequadas para gaseificação com oxigênio¹⁹, fornecendo gás de síntese, que é essencial na produção de metanol, que pode ser utilizado como composto chave para a produção de uma grande variedade de produtos químicos.

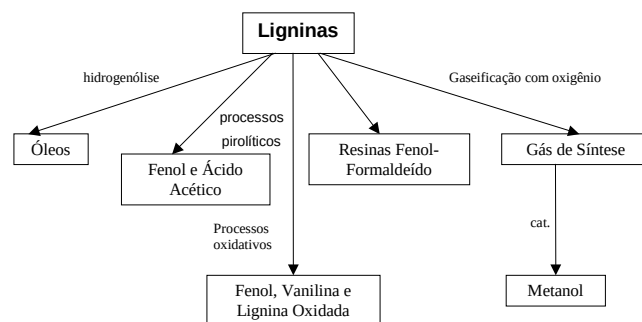


Figura 4. Componentes extraídos das ligninas.

Carboidratos não-estruturais

Sacarose e amido são carboidratos não-estruturais utilizados principalmente na alimentação. Por outro lado, suas sobras podem ser uma importante fonte para a obtenção de açúcares e polímeros biodegradáveis²⁰. O Proálcool está mostrando que o álcool obtido a partir da cana de açúcar pode substituir uma relevante fração do petróleo utilizado no país. O amido, obtido a partir de mandioca, batata, beterraba e outros, é também facilmente transformado em etanol, que pode ser utilizado tanto na indústria química, quanto como combustível.

Sementes

As sementes são a principal fonte de óleos vegetais, que já têm uma ampla aplicação industrial²¹. Eles podem ser transformados em álcoois graxos, que são utilizados como surfactantes e emulsificantes, ésteres graxos, que são utilizados como lubrificantes, estabilizantes, na produção de PVC, bem como em

aplicações semelhantes às dos álcoois graxos (Figura 5). Novos produtos interessantes são os detergentes não-iônicos obtidos pela esterificação de açúcares com álcoois graxos (processo Henkel)²². Os ésteres metílicos graxos têm uma larga fração de ácidos insaturados que podem ser clivados em processos oxidativos para formar diésteres carboxílicos ou metatetizados com etileno para formar α -olefinas e ésteres ω -insaturados. Se for utilizado o éster do ácido oléico, são obtidos 1-deceno e éster do ácido 9-decenóico, que pode ser reagido com amônia e polimerizado para nylon-10^{23,24}.

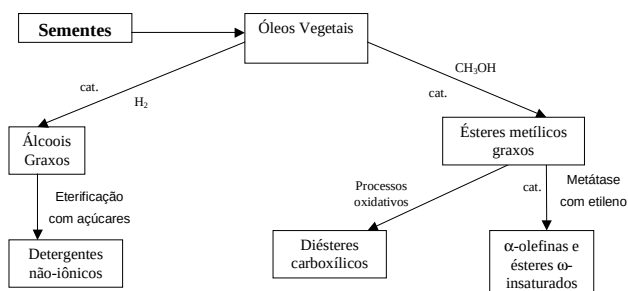


Figura 5. Componentes extraídos das sementes.

Frutos e folhagens

Os frutos e folhagens fornecem uma grande variedade de terpenos, industrialmente utilizados como fragrâncias. Outras interessantes aplicações dos terpenos são na produção de produtos farmacêuticos e resinas sintéticas²⁵. Podem ser ainda extraídos flavonóides, que são utilizados na indústria de aromatizantes e conservantes, e carotenóides, que são utilizados como aditivos alimentícios e antioxidantes^{26,27}.

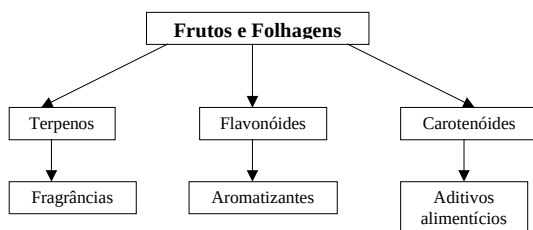


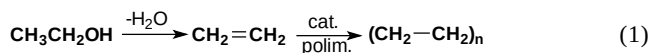
Figura 6. Componentes extraídos dos frutos e folhagens

Casca

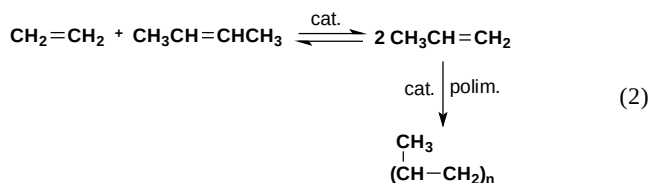
A casca contém uma grande quantidade de carboidratos e ligninas, além de ceras, terpenos, flavonóides, e polifenóis⁸. Os últimos podem ser extraídos e utilizados no mercado farmacêutico e de polímeros, onde podem obter um alto valor comercial. Se a casca não for utilizada para obtenção de compostos de alto valor agregado, ela pode ser gaseificada para a obtenção de metanol, como descrito anteriormente.

OBTENÇÃO DOS PRODUTOS PETROQUÍMICOS DE MAIOR VOLUME A PARTIR DE BIOMASSAS

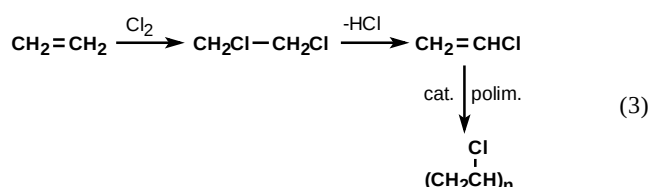
Polietileno (48 x 10⁶ ton/ano) pode ser obtido a partir dos carboidratos via fermentação para etanol, desidratação e polimerização (equação 1). Caso a biomassa for gaseificada, o metanol, obtido a partir de gás de síntese, pode ser transformado em etileno, propileno e álcoois superiores, através da sua passagem sobre zeólitas ácidas apropriadas (processo MTO – metanol para olefinas)²⁸. Deve-se mencionar que óxido de etileno e etilenoglicol também são produzidos a partir de etileno.



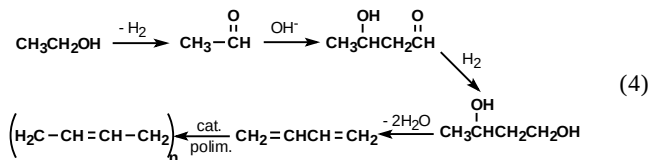
Polipropileno (23 x 10⁶ ton/ano) é obtido pela polimerização do propeno. Este pode ser obtido ou pela metátese de etileno com 2-butenos (obtido na dimerização de etileno) (equação 2), ou pela passagem de metanol sobre zeólitas (processo MTO). O propileno também é utilizado na produção de óxido de propileno, acrilonitrila, acroleína e ácido acrílico.



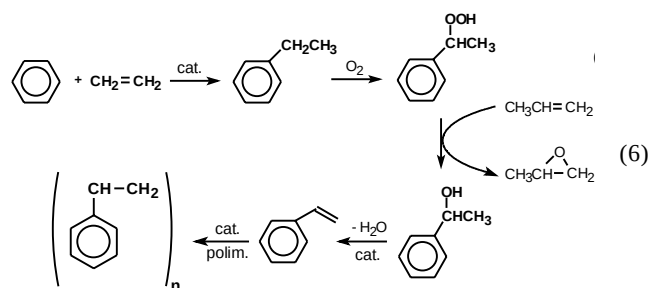
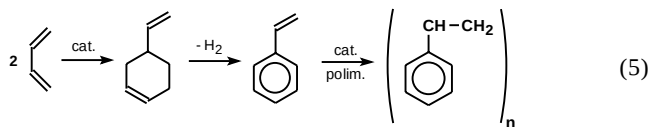
Poli(cloreto de vinila) (26 x 10⁶ ton/ano) é feito a partir do cloreto de vinila, que já é industrialmente obtido pela cloração de etileno e posterior deidrocloração (equação 3).



Polibutadieno e copolímeros (8 x 10⁶ ton/ano) podem ser facilmente produzidos a partir de butadieno, obtido por desidrogenação de etanol para acetaldeído, condensação aldólica, hidrogenação, desidratação e polimerização do butadieno (equação 4)²⁹. Esse processo já foi realizado em escala industrial pela COPERBO (Companhia Pernambucana de Borracha).

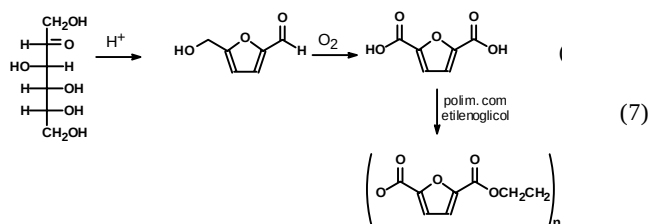


Poliestireno (14 x 10⁶ ton/ano) é sintetizado a partir do estireno, que pode ser obtido ou pela dimerização Diels-Alder de butadieno e posterior desidrogenação (equação 5), ou via etilbenzeno, obtido pela reação de etileno com benzeno (equação 6). Este último pode ser obtido em porcentagem elevada na clivagem oxidativa de lignina sob condições drásticas.

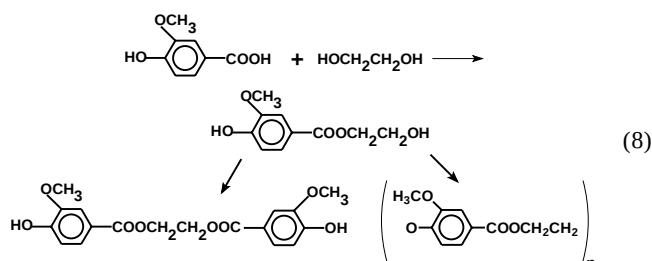


Poli(etileno tereftalato) (PET, 13 x 10⁶ ton/ano) não pode ser facilmente obtido a partir de biomassa. Estamos atualmente

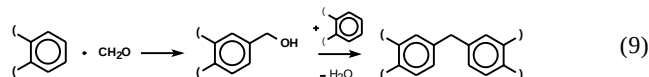
pesquisando a possibilidade de substituir o ácido tereftálico pelo ácido 2,5-furanodicarboxílico, que pode ser facilmente obtido a partir de frutose (obtida da hidrólise da sacarose) via ciclização ácida e posterior oxidação (equação 7)³⁰.



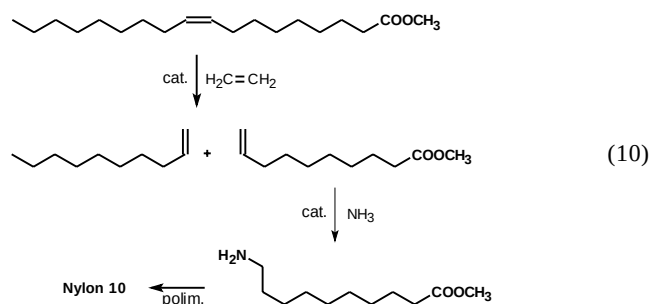
Outra possibilidade é a partir do ácido vanílico ou siringílico, obtendo-se um polímero com estrutura semelhante ao PET, que pode ter propriedades adequadas para o uso em embalagens (equação 8)³¹.



Resinas fenólicas ($5,5 \times 10^6$ ton/ano) podem ser obtidas pela reação de fenol, formado na oxidação de ligninas, ou de polifenóis com formaldeído, obtido a partir de gás de síntese (reação 9). Resinas deste tipo também foram obtidas com o uso direto de ligninas em substituição ao fenol¹⁸.

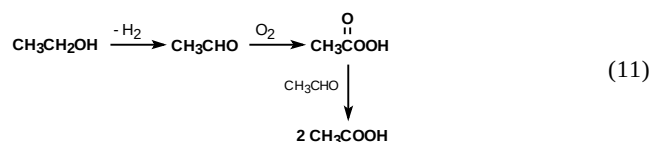


As poliamidas (4×10^6 ton/ano) tradicionais podem ser substituídas por outras poliamidas, como nylon-10, que é obtido na metátese de ésteres metílicos de óleos vegetais³² e posterior adição anti-Markovnikov de amônia no éster ω -decenóico (reação 10). Nylon-12 pode ser também obtido a partir do butadieno proveniente de biomassa.



Éter metil-ter-butilíco (24×10^6 ton/ano) é principalmente utilizado para melhorar o número de octanagem da gasolina, mas este composto deve ser substituído por etanol (o que já é feito no Brasil) ou outros compostos oxigenados obtidos a partir de biomassas.

Ácido acético (8×10^6 ton/ano) já é industrialmente obtido ou via oxidação de acetaldeído com oxigênio molecular (reação 11) ou pela carbonilação de metanol. Além disso, o processo de pré-hidrólise de biomassas fornece ácido acético em elevadas quantidades⁹.



CONCLUSÕES

Mostramos que muitos insumos petroquímicos podem ser preparados facilmente a partir dos componentes da biomassa, e outros podem ser substituídos por produtos similares de fácil obtenção da biomassa. Para isso será necessário menos de 1% da biomassa produzida anualmente no país, o que não trará nenhum prejuízo para outros setores. Além disso, parte da utilização da biomassa pode ser feita a partir de resíduos agrícolas que hoje são sub-utilizados, causando até graves problemas ambientais em relação à estocagem, como é o caso do bagaço de cana. Porém, a substituição de petróleo por componentes da biomassa não pode ser feita em tempo muito reduzido e sem estudos complementares em laboratório e planta-piloto. O Brasil tem a grande chance de sair pioneiro nesta área e produzir produtos petroquímicos a partir de biomassa enquanto os países desenvolvidos ainda dependem do petróleo. Para isso o país precisaria investir nestas idéias e iniciar já os estudos necessários. Porém, o CNPq já está sem investimentos para projetos de pesquisa há muitos anos, e o PRONEX parece quase totalmente inoperante devido à falta de recursos. O novo modelo de financiamento científico e tecnológico, anunciado pelo governo de Fernando Henrique Cardoso em 03/04/2000, também não deve trazer nenhum investimento nessa área, pois como se pode esperar que as empresas e fundações envolvidas tenham interesse em resolver problemas que teremos daqui a 10 ou 20 anos, interessando a elas somente fechar as contas no final do mês. Precisamos de uma ressurreição do FNDCT para que o país possa desenvolver novas tecnologias que permitam concorrer de igual para igual com os países do primeiro mundo.

NOTA DO AUTOR

Cerca de um ano após a redação do artigo, o preço do petróleo continua na casa de US\$ 30 por barril, mostrando que a nossa preocupação em substituí-lo é de grande relevância. Submetemos um projeto relacionado para o edital 01/2000 do CNPq e recebemos como resposta que o projeto não apresenta relevância em termos de aplicação, mostrando que a nossa comunidade ainda não está preparada para o fim da era do petróleo.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FAPESP pelo apoio financeiro, e ao CNPq pelas bolsas concedidas. U.S. agradece também ao Professor Herman van Bekkum pela constante discussão sobre o assunto. Recomendamos a leitura da referência 33.

REFERÊNCIAS

1. Campbell, C. J.; Laherrère, J. H.; *Sci. Am.*, Março **1998**, 60.
2. Evans, J.; *Chemistry in Britain*, August **1999**, 38.
3. Cortez, L. A. B.; Lora, E. S.; *Tecnologia de Conversão de Biomassa*, Universidade do Amazonas – EFEI, Manaus, 1997.
4. COMPET – Petrobrás; Balanço Energético Nacional – MME, julho 1999.
5. BP Amoco; *Statistical Review of World Energy*, 1999.
6. Kuhad, R.C.; Singh, A.; *Critical Reviews in Biotechnology*, Cleveland, **1993**, 13, 151.
7. Kyritsis, S; Carrasco, J.E. *First World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry*, Sevilha-Espanha, junho 2000.

8. Fengel, D.; Wegener, G. *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, Berlin, 1989.
9. Silva, F. T.; *Tese de Doutorado* – Instituto de Química - UNICAMP, Campinas, 1995.
10. Duarte, H. C.; *Tese de Doutorado* – Instituto de Química - UNICAMP, Campinas, 1989.
11. Harris, J. F.; *Appl. Polym. Symp.* **1975**, 28, 131.
12. McKillip, W. J.; Collin, G.; Höke, H.; em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim 1989; Vol. A12, p.119.
13. Melaja, A. J.; Hamalainen, L. *Process for making xylitol*. US Patent 4.008.285 Dep. 18/6/75, Publ. 15/2/77.
14. Dwivedi, B. K. *Sorbitol and Mannitol* In: *Alternative Sweeteners*, L. O. Nabors & R.C. Gelardi (eds), Marcel Dekker, 2nd. ed, New York, 1991.
15. Costa, J. L. M.; *Tese de Doutorado* – Instituto de Química - UNICAMP, Campinas, 1989.
16. Greudenberg, K.; Adam, K.; *Berichte* **1941**, 74, 387.
17. Gonçalves, A. R.; *Tese de Doutorado* – Instituto de Química - UNICAMP, Campinas, 1995.
18. Benar, P.; *Tese de Doutorado* – Instituto de Química - UNICAMP, Campinas, 1996.
19. Sanchez, C.G.; Lora, E.S.; Gómez, E.O., *Gaseificação*, In ref. 3, pp. 255-347.
20. Rowell, R.M; Schultz, T.P.; Naragan, R., *Emerging Technologies for Materials and Chemicals from Biomass*, ACS Symp. Series 476, Washington 1992.
21. Thomas, A.; em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim 1989; Vol. A10, p.192.
22. Hill, K.; von Rybinski, W.; Stoll, G.; *Alkyl Polyglycosides: Technology, Properties and Applications*, VCH, Weinheim, Henkel, 1997.
23. Mandelli, D.; *Dissertação de Mestrado* – Instituto de Química - UNICAMP, Campinas, 1994.
24. Mol, J. C.; Buffon, R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 1.
25. Eggersdorfer, M.; em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim 1995; Vol. A26, p.205.
26. Bauer, K.; Garbe, D.; Surburg, H.; em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim 1988; Vol. A11, p.141.
27. Lück, E.; von Rymon Lipinski, G. W.; em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim 1988; Vol. A11, p.572.
28. Maxwell, I. E.; Stork, H. J.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 58, 616.
29. Weissmehl, K.; Arpe, H-J.; *Industrial Organic Chemistry*, VCH, Weinheim 1993; p.164.
30. Ribeiro, M. L.; *Projeto de Mestrado* - Instituto de Química - UNICAMP, 2000.
31. Gonçalves, A. R.; Guimarães, R. C. O.; *Abstracts 14th Intern. Symp. Anal. Appl. Pyrolysis*, Sevilha, **2000**, p.142.
32. Mandelli, D.; Jannini, M. J. D. M.; Buffon, R.; Schuchardt, U. F.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1996**, 73, 229.
33. Okkerse, C.; van Bekkum, H; *Green Chem.* **1999**, abril, 107.