





ESTUDO PROSPECTIVO DE MATERIAIS

Relatórios de Situação – Fase I

Relatório Parcial

Recursos Naturais (Tema I)

Dados Estratégicos sobre Tecnologias Emergentes de Aproveitamento Sustentável de Biomassa e de Recursos Naturais e a Inovação em Materiais Avançados deles Derivados

Brasília, Dezembro 2007

Este relatório é parte integrante do Estudo Prospectivo de Materiais classificado na Ação 1.4 do CGEE para o Contrato de Gestão com o MCT.



Presidenta CGEE

Lucia Carvalho P. de Melo

Diretor Executivo CGEE

Marcio de Miranda Santos

Diretores CGEE

Antônio Carlos Figueira Galvão

Fernando Cosme Rizzo Assunção - supervisor

Gestor Administrativo CGEE

Aldino Graef

Comitê Consultivo do Estudo

Aloisio Nelmo Klein (UFSC)

Celso P. de Melo (UFPE)

Fernando Cosme Rizzo Assunção (CGEE)

Fernando Galembeck (Unicamp)

José Carlos Bressiani (IPEN)

Lélio Fellows Filho (CGEE)

Marcio de Miranda Santos (CGEE)

Líder do Estudo

Elyas Ferreira de Medeiros

Consultores do Estudo

Fernando Galembeck (Unicamp) - coordenador do relatório

Fábio do Carmo Bragança (Unicamp)

César Augusto Sales Barbosa (Unicamp)

Márcia Maria Rippel (Unicamp)

Heloisa Cajon Schumacher (Unicamp)

Rafael Arromba de Sousa (Unicamp)

Endereço para correspondência

Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE)

SCN Quadra 2, Bloco A - Edifício Corporate Financial Center, Salas 1102/1103

70712-900 - Brasília, DF

Tel.: (61) 3424.9600 / 3424.9666 Fax: (61) 3424.9671

E-mail: editoria@cgee.org.br

URL: <http://www.cgee.org.br>

Palavras-chave:

Recursos naturais, borracha natural, óleos vegetais, argilas, fibras naturais, rejeitos da produção mineral, rejeitos do agronegócio, análise de materiais, fontes renováveis, biodiversidade, microquímica, microanalítica, reciclagem, nanotecnologia, biotecnologia, tecnologia da Informação, tecnologia de micro-reatores, matérias-primas vegetais, matérias-primas minerais, sustentabilidade, *Hevea brasiliensis*, melhoramento genético, *Manihot glaziovii*, óleo de soja, óleo de mamona, óleo de palma, óleos amazônicos, biodiesel, pinhão-mansão, caulins, mica, talco, sisal, eucalipto, juta, coco, curauá, teia de aranha, petróleo, sílica particulada, vinhaça, potássio, escória, cimento, alumina, lama vermelha, sebo, análise e caracterização, caracterização física, análise química, parâmetros físico-químicos, técnicas analíticas, análise elementar, composição inorgânica, composição orgânica, técnicas de "screening", mapeamento de recursos naturais, caracterização de recursos naturais, fixação de carbono, fixação do nitrogênio, enxofre.



Sumário

SUMÁRIO EXECUTIVO	1
CONCLUSÕES.....	3
1 Introdução.....	4
2 As novas tecnologias	4
2.1 NANOTECNOLOGIAS	4
2.2 BIOTECNOLOGIAS.....	7
2.3 TECNOLOGIAS DA INFORMAÇÃO (TI'S)	8
2.4 TECNOLOGIAS DE MICRO-REACTORES	9
3 A substituição do petróleo por matérias primas naturais	11
3.1 MATÉRIAS-PRIMAS VEGETAIS E SUSTENTABILIDADE	14
3.2 MATÉRIAS-PRIMAS MINERAIS E SUSTENTABILIDADE.....	15
4 Alguns casos específicos	15
4.1 BORRACHA NATURAL E LÁTEXES (H. BRASILIENSIS E OUTRAS ESPÉCIES)	16
4.1.1 <i>Hevea brasiliensis (seringueira)</i>	19
4.1.2 <i>Processo de extração e concentração do látex natural</i>	21
4.1.3 <i>Melhoramento Genético</i>	22
4.1.4 <i>Alguns aspectos sócio-ambientais devem ser considerados no cultivo e exploração sustentável das seringueiras tendo em vista a produção de materiais avançados</i>	24
4.1.5 <i>Levantamento estatístico em Bases de Dados</i>	25
4.1.6 <i>Principais pesquisadores e instituições envolvidas com a pesquisa de materiais de borracha natural</i>	26
4.1.7 <i>Projetos de Pesquisa em Borracha</i>	28
4.1.8 <i>Manihot glaziovii</i>	31
4.1.9 <i>Perspectivas sobre borracha natural</i>	32
4.2 ÓLEOS E GORDURAS.....	34
4.2.1 <i>Óleos Vegetais de Interesse Estratégico</i>	35
4.2.2 <i>Novas oportunidades</i>	40
4.2.3 <i>Perspectivas para óleos e gorduras</i>	42
4.3 ARGILAS	43
4.3.1 <i>Caulins</i>	46
4.3.2 <i>Mica</i>	47
4.3.3 <i>Talco</i>	49
4.3.4 <i>Inovações tecnológicas com argilas</i>	50
4.4 FIBRAS NATURAIS	53



4.4.1	<i>Inovações tecnológicas com fibras naturais</i>	57
4.5	REJEITOS DE PRODUÇÃO MINERAL E DO AGRONEGÓCIO.....	59
4.6	ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO (MINERAL E VEGETAL)	66
5	Sustentabilidade: a fixação de carbono e nitrogênio	72
6	O caso do enxofre: múltiplas conexões.....	73
7	Propostas.....	74
7.1	LEVANTAMENTO DE FONTES DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA MATERIAIS	74
7.2	CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS POTENCIAIS DE MATERIAIS, DE ORIGEM NATURAL	76
7.3	DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS OBTIDOS DE FONTES RENOVÁVEIS OU DE RECICLAGEM DE MATERIAIS E DOS RESPECTIVOS PROCESSOS	77
7.4	INVESTIGAÇÃO INICIAL DE PRODUTOS E PROCESSOS INOVADORES, QUE HOJE NÃO FAÇAM PARTE DO ESTADO DA ARTE DE APROVEITAMENTO DE MATÉRIAS-PRIMAS NATURAIS.....	78
	Referências	80
	Anexo I	93
	Anexo II	94



SUMÁRIO EXECUTIVO

O atual cenário econômico e social apresenta numerosas oportunidades de inovação em materiais. Os principais determinantes dessa situação são: a transição para uma economia global sustentável, a busca de alternativas para o petróleo, a emergência de novas tecnologias e a migração de enormes populações para novos padrões de consumo. Exceto a emergência de novas tecnologias, que tem sido uma constante há dois séculos, todos os outros determinantes (sustentabilidade, substituição do petróleo e inclusão social) são novos, historicamente. Felizmente, as ações motivadas por estes são convergentes, nos seus resultados. A transição para a sustentabilidade e a necessidade de substituir o petróleo conduzem a uma grande valorização das matérias-primas de origem vegetal e animal e também matérias-primas minerais abundantes, cuja utilização não implique em gastos energéticos elevados. Por outro lado, a nanotecnologia, a biotecnologia e as tecnologias de informação estão permitindo a introdução de novos produtos (materiais) e respectivos processos produtivos que são conservadores de energia e recursos naturais.

A posição do Brasil é extremamente vantajosa, neste cenário. Este país tem um potencial inigualável de produção de matérias-primas energéticas, como o álcool, o biodiesel e as madeiras, que são também importantes insumos da indústria química, especialmente do seu segmento produtor de monômeros, polímeros, plastificantes, plásticos e borrachas. Hoje, a produção de “commodities” até aqui consideradas como “petroquímicas” pode ser feita com vantagem econômica, utilizando o etanol derivado da cana.

Além disso, há um número enorme de oportunidades representadas pelo aproveitamento de látexes naturais, óleos vegetais, fibras naturais e também de uma ampla variedade de resíduos agrícolas ao lado de minerais de uso industrial, que são hoje transformados em materiais muito sofisticados e sem precedentes através do uso de nanotecnologias em um processo de intensa agregação de valor. Alguns casos especialmente atraentes são apresentados e discutidos em detalhe no documento, considerando-se as múltiplas questões envolvidas, desde a sustentabilidade da produção primária até as oportunidades de mercado.

Essas múltiplas oportunidades exigem uma multiplicidade de ações estratégicas diferenciadas, que devem ser executadas por diferentes atores individuais e institucionais. Por exemplo, as ações de mapeamento e caracterização detalhada de

Centro de Gestão e Estudos Estratégicos 1
Ciência, Tecnologia e Inovação



recursos naturais e de resíduos do agronegócio são extremamente necessárias, exigindo um grande esforço de prospecção geológica e de mercado, de geografia e estatística, de análise química e caracterização face às possibilidades de transformação em materiais.

Neste processo, a participação de empresas é essencial, cabendo a elas a definição da maior parte do portfólio de produtos-metas, que tem de ser definida face às demandas do mercado e às contingências da competição com alternativas.

As atuais características do sistema de C&T&I brasileiro não contribuem para que estas oportunidades estejam sendo aproveitadas no presente, nem são adequadas ao seu aproveitamento futuro. Não temos sistemas de prospecção e de observatórios efetivos, os instrumentos de fomento não têm produzido resultados de impacto e nada indica que venham a produzi-los.

Apesar disso, há um número importante de ações, especialmente no ambiente industrial, que estão se constituindo em exemplos motivadores para números crescentes de investidores. Esse fato, aliado à existência de uma boa infra-estrutura de pesquisa e à disponibilidade de pessoal pós-graduado e portanto treinado para atividades de pesquisa, está produzindo resultados, às vezes mesmo na falta de políticas públicas explícitas e consistentes.



CONCLUSÕES

O Brasil se encontra diante de uma oportunidade histórica única, criada por uma série de fatores globais e locais, por novos conhecimentos científicos e por vantagens comparativas decorrentes do domínio de tecnologias que transformaram o Brasil no grande produtor mundial de várias das principais “commodities” de que depende a humanidade.

Ao mesmo tempo em que se torna um grande produtor de petróleo, que tem hoje um papel decisivo na produção de energia, alimentos e matérias-primas industriais, o Brasil tem todas as condições para liderar a transição global para a substituição do petróleo.

Esse quadro garante ao país uma grande capacidade de atender a demandas crescentes de matérias-primas e insumos usados na produção de materiais, em todo o mundo, dentro de padrões de sustentabilidade e de responsabilidade ambiental e social. Tendo controle da oferta de matérias-primas, o país poderá também assumir um papel destacado na produção de várias classes de materiais avançados.

O aproveitamento desta oportunidade depende da definição de metas bem escolhidas e de estratégias bem definidas, que hoje ainda estão ausentes do Plano de Ação 2007-2010 “Ciência, Tecnologia e Inovação para o Desenvolvimento Nacional”.

Neste processo, a indústria química assumirá um papel estratégico, seja como fornecedora de insumos para a atividade agropecuária, garantindo sua sustentabilidade, seja como transformadora de matérias-primas abundantes e baratas em insumos que viabilizam a produção de materiais avançados para todos os setores industriais.

1 Introdução

Este documento foi elaborado com o objetivo de fornecer dados estratégicos sobre as tecnologias emergentes para o aproveitamento sustentável de recursos naturais (minerais e biológicos) na inovação em materiais avançados.^{1,2}

O contexto em que ele se situa tem dois fatores principais: a emergência de novas tecnologias e a transição para uma economia sustentável, baseada em recursos renováveis. As tecnologias em questão são as nanotecnologias, biotecnologias e tecnologias de informação, que estão contribuindo para um avanço contínuo e acelerado na introdução de novos materiais funcionais e estruturais. O contexto da transição para a sustentabilidade tem como principal determinante a necessidade de se substituir petróleo por outras matérias-primas, seja devido aos preços crescentes e perspectiva de escassez, seja devido à nova consciência ecológica determinada em grande parte pela perspectiva das mudanças climáticas globais. Uma estratégia para esta transição está em grande parte baseada no uso crescente de matérias-primas produzidas pelo agronegócio, criando uma competição pelo uso da terra para a produção de alimentos, energia e matérias-primas industriais. Entretanto, esta competição tem bases políticas e culturais, mais do que científicas ou tecnológicas.³

Devido à amplitude do tema associada às limitações de tempo para a execução desta fase do trabalho, ele não tem a pretensão de ser exaustivo ou mesmo abrangente. Ao contrário, foi extremamente seletivo detendo-se nos casos que realmente representam oportunidades de geração de novos produtos cujo valor unitário e escala de produção elevada permitam antever a criação de novas atividades econômicas, de grande vulto.

2 As novas tecnologias

2.1 Nanotecnologias

Hoje, um número muito grande e sempre crescente de pesquisadores e de empresários está atento às nanotecnologias em todo o mundo. Está claro para as pessoas mais lúcidas que não se trata simplesmente de uma nova tecnologia, e também que esta não será a base de uma indústria específica, mas sim que se trata de um conjunto de conceitos, conhecimentos e de ferramentas experimentais que permite um novo nível de domínio da matéria nas condições ambientes, criando novas



estruturas organizadas a partir da escala molecular, dotadas de propriedades microscópicas e macroscópicas que as tornem capazes de desempenharem funções necessárias à melhoria da qualidade de vida humana. Em alguns casos, tais funções são hoje desempenhadas por substâncias químicas, materiais ou dispositivos já existentes, mas que apresentam limitações de desempenho. Em outros casos, talvez os mais interessantes, as funções serão totalmente novas.

Situadas entre as principais áreas de investigação, integrando a química e a ciência dos materiais, a física e a biologia para criar novas e inéditas propriedades que possam ser exploradas, nanotecnologias atendem às necessidades de mercado, como as de materiais eletrônicos e fotônicos, biomédicos, materiais de alto desempenho para as indústrias de transportes, habitação, alimentos, entretenimento e produtos de consumidor.

Essas características fazem com que as nanotecnologias sejam pervasivas: é muito provável que em poucos anos elas estejam presentes em produtos e processos de qualquer setor das indústrias de transformação bem como em muitas etapas de cadeias produtivas do agronegócio e nos setores mineral e de serviços. Esta é uma avaliação positiva, mas que não repete os infinitos exageros e erros que têm sido veiculados na mídia, sobre a nanotecnologia.

No caso presente, das nanotecnologias voltadas para a produção de materiais avançados em uma perspectiva brasileira, é necessário considerar possibilidades e oportunidades, optando por estabelecer metas ambiciosas, mas viáveis que se transformem em resultados importantes e que contribuam para a economia e para a qualidade de vida da população. Nesse sentido, as nanotecnologias podem trazer grandes mudanças no perfil das atividades científicas e tecnológicas no Brasil, fazendo convergir ainda mais as atividades acadêmicas e as atividades econômicas.

As idéias e ferramentas nanotecnológicas estão criando grandes sucessos ao transformarem substâncias simples e matérias-primas triviais em novos materiais com propriedades extremamente atraentes. Isto cria oportunidades excelentes para uma vultosa agregação de valor aos recursos naturais de todos os tipos.

Além disso, os materiais nanotecnológicos estão quebrando numerosos paradigmas das relações estrutura-função de materiais, seja produzindo combinações de propriedades que violam conceitos bem estabelecidos, seja apresentando-se como



metamateriais, cujas propriedades dependem da organização nanométrica e micrométrica, mais do que das suas propriedades intrínsecas.⁴

Estas idéias estão expressas, por exemplo, em uma excelente análise do papel das nanotecnologias na indústria química que foi publicada por um grupo da DuPont, e está resenhada a seguir. Os autores começam lembrando que a indústria química é em grande parte madura e que muitos dos seus produtos são “commodities” baseadas em tecnologias bem estabelecidas. Portanto, novos produtos e novas oportunidades de mercado virão, provavelmente, das especialidades químicas e de novas funcionalidades obtidas graças às novas tecnologias de processo e às novas metodologias de controle de microestruturas. Estes autores confirmam que, tanto quanto a estrutura molecular, a microestrutura de um material tem um papel determinante das suas propriedades e definem nanotecnologia como sendo a manipulação controlada de nanomateriais com pelo menos uma dimensão inferior a 100nm. Para eles, o controle de estruturas nos níveis micro e nano é essencial para o surgimento de novas descobertas.

Finalmente, os autores propõem um “roadmap” ou mapa do caminho da inovação nanotecnológica, que identifique as interdependências entre o desenvolvimento dos nanoblocos, o “design” de produtos, o projeto de processos e a integração da cadeia de valores. O modelo de P&D que eles sugerem é uma combinação de demandas de mercado e ofertas tecnológicas (“market pull” e “technology push”), para que as vantagens nanotecnológicas sejam rapidamente traduzidas em benefícios ao consumidor.

Um outro esforço, envolvendo um grande número de empresas, entidades e pessoas, foi feito no âmbito da “Vision 2020”,⁵ um processo colaborativo liderado pela indústria, para acelerar a inovação e o desenvolvimento tecnológico através da mobilização de recursos materiais e humanos. Um resumo das motivações e objetivos do grupo foi divulgado nos seguintes termos: “Nanotechnology is an important new research area. The chemical industry may be the only industry with R&D capabilities and expertise to commercialize nanotechnology advances.... Consequently, the chemical industry should have a voice in the selection of R&D topics pursued by the Federal government. The chemical industry, along with the electronics industry, are the two industries that have the most to benefit from guiding the nanotechnology R&D funding. Vision2020 is currently working to improve communication with nanotechnology funding agencies to



make sure they are focusing on areas relevant to the industry. The systematic research in nanotechnology is just beginning. The infrastructure is forming. The integration of new phenomena into macroscopic systems is not yet being emphasized.” Esse grupo produziu um documento exemplar, o “Nanomaterials and the Chemical Industry R&D Roadmap Workshop: Preliminary Results”, de 2002, que pode ser obtido da Internet.⁶

Os fatos econômicos, nos cinco anos que já transcorreram desde 2002, confirmam as previsões feitas no documento referido: grande parte dos novos produtos nanotecnológicos tem saído das empresas do setor químico: são os materiais poliméricos, os novos cosméticos, embalagens revolucionárias e numerosos outros produtos que estão revolucionando a vida diária e criando plataformas radicalmente novas para a produção industrial.

No Brasil, esta situação é ainda mais claramente definida, não apenas pela força da indústria química como também pela fraqueza da indústria de semicondutores e de equipamentos para as tecnologias da informação.⁷ Graças a esta situação, os desenvolvimentos tecnológicos nesta área, no Brasil, estão quase completamente confinados ao setor químico, destacando-se os projetos de nanocompósitos poliméricos da Braskem e do grupo Suzano, e o caso do BiPHOR, um pigmento branco feito de fosfato de alumínio nano-estruturado.^{8,9}

2.2 Biotecnologias

Os impactos da biotecnologia na produção de materiais são tão amplos e diversificados quanto os das nanotecnologias, seja diretamente, seja através da produção de matérias-primas para a produção de materiais. Para efeito de discussão, as biotecnologias serão classificadas em dois grupos: “de processos, inclusive fermentativos” e “genômicas”, reconhecendo que há uma extensa interface, entre os dois.

O primeiro grupo é representado, por exemplo, pela produção de álcool etílico e outros produtos de biomassa, usando processos fermentativos ou não. Um caso importante é o das empresas de agronegócio que se tornaram produtoras químicas, como a Archer Daniels Midland (ADM) e Cargill, nos Estados Unidos, a Ajinomoto japonesa e outras. Nos últimos anos, estas empresas deslocaram o etanol petroquímico para fora do mercado global, processo este que no Brasil ocorreu desde sempre. Seus produtos



competem hoje com vários petroquímicos: agentes de coalescência da Eastman, astaxantina da BASF e DSM, propilenoglicol e etilenoglicol da Dow, Lyondell e outras, termoplásticos como os poli(hidroxialcanoatos). Em 2006, a Cargill tornou-se fornecedora de polióis (que são tradicionalmente derivados de petróleo) produzidos a partir de óleos vegetais, para a indústria de poliuretanos. A Ajinomoto tem uma importante operação no Brasil,¹⁰ produzindo 72 mil toneladas de lisina por ano, em Valparaíso, SP, e mais 60 mil toneladas em Pederneiras, SP, usando matérias-primas derivadas da cana de açúcar.

Quanto às tecnologias genômicas, as possibilidades são absolutamente fantásticas e podem ser exemplificadas com o atual esforço de fabricação de fibras poliméricas baseadas na inserção de genes de aranhas em cabras, vacas ou outras espécies.¹¹ Nesse caso concreto, o leite de cabras transgênicas produz proteínas de teias de aranhas, que são reconhecidamente as fibras mais resistentes existentes em todo o mundo. Portanto, um rebanho de cabras, associado a uma usina de processamento do leite e extração de proteína de fibras, pode vir a competir com os produtores de fibras de aramida, de carbono e outras fibras de alto desempenho.

2.3 Tecnologias da informação (TI's)

As tecnologias da informação têm permitido um grande aumento no acesso à informação científica e tecnológica. Poucos anos atrás, o discurso de muitos pesquisadores costumava incluir longas lamentações sobre a impossibilidade de uma pessoa, por mais bem preparada que fosse, manter um efetivo acompanhamento da literatura científica e tecnológica. Essa situação mudou radicalmente. Um exemplo dramático é o de patentes: há duas décadas, um brasileiro que precisasse fazer buscas sobre patentes tinha de recorrer ao Chemical Abstracts, que lhe fornecia resumos, ou à revista do INPI. Para obter documentos completos, a solução mais viável era dirigir-se ao banco de patentes do INPI, no Rio de Janeiro, o que exigia um esforço físico e financeiro significativo.

Hoje, as buscas podem ser efetuadas usando algum dos vários bancos e ferramentas de recuperação de informação. Qualquer pessoa que tenha acesso à Internet pode fazer buscas no USPTO e na base europeia Espacenet, recuperando documentos completos, em minutos. O Google Patents, ainda incipiente, poderá trazer uma nova revolução na acessibilidade de patentes.

Outros impactos das TI's sobre a inovação se fazem sentir nos laboratórios, desde os robôs que realizam experimentos até as múltiplas técnicas de simulação e modelagem, de planejamento experimental, análise de resultados e reconhecimento de padrões.

2.4 Tecnologias de micro-reatores

O trecho seguinte é uma transcrição de texto de um dos autores, apresentado em um recente evento sobre química verde:¹²

“Progress in microreactors is being very fast and this creates an important trend for the chemical industry.¹³ This is a very recent development as observed by noting that the oldest reference in a 2002 paper in the IUPAC Pure and Applied Chemistry journal dates from 1999.

A leading research place in this area is Batelle Pacific Northwestern National Laboratory – PNNL (Richland, WA). Microtechnology was a key tool in the development of the micro chemical and thermal systems (MicroCats) being developed at PNNL and according to PNNL's David Brenchley, "just as rapid advances in microelectronics have revolutionized computers, appliances, communication systems and many other devices, PNNL's efforts in creating Micro-Cats will revolutionize heat exchangers, heat pumps, combustors, gas absorbers, solvent extractors, fuel processors and many other devices." These devices can be mass-produced, says PNNL, using its patented "sheet architecture" to yield efficient, compact and cost-effective systems. The laboratories have developed their own microfabrication techniques, including conventional machining, photolithography, non-reactive ion etching and chemical etching, and photo-ablation with excimer lasers. The microdevices have been made in copper, aluminum, stainless steel, high-temperature alloys, plastics and ceramics.¹⁴

In Japan, AIST announced¹⁵ that “We have developed a microreactor for the production of specialty chemicals; using this microreactor, we have realized small space, low environmental load, rapid and highly selective chemical processes; the microreactor enables rapid production of small amounts of a variety of items, contributing to strengthening the competitive power of the fine chemical industries.”



A detailed analysis by researchers from the Lonza company on the application of microreactors to fine chemicals industry shows that it is too early to know if microreactors will revolutionize the production of fine chemicals and pharmaceuticals. It calls for the development of microreactors capable of handling solids and on yield improvements to justify higher investment costs.¹⁶ Other chemical and equipment companies have made open presentations of their results, like Rhodia¹⁷ and Siemens.¹⁸

Work to solve solids handling problems is underway e.g. in TNO according to the following release: “A good example of an application that can benefit from the features of the Helix reactor is crystallisation. In continuous precipitation it is difficult to generate particles with a narrow size distribution and to control the morphology...the enhanced mixing properties of the Helix reactor will result in particles having more controlled properties. For a model system (CaCO₃) it was found that changes in size and shape occurred in the Helix-reactor compared to a stirred tank reactor and to a straight tube (see figure below). Coating of particles is another possible application¹⁹.”

The risk of decentralization of the chemical production of warfare chemicals has also been considered by Tuan Nguyen, from the Lawrence Livermore National Laboratory: “Although the full chemical synthesis potential of microreactors is not yet clear, several lethal chemicals – hydrogen cyanide, phosgene and methyl isocyanate – have already been produced using this system... In China, nitroglycerine has recently been produced using microprocess technology at a maximum rate of 10 kilograms per hour²⁰.”

Even though microreactors are often associated to small-scale production of expensive or high-risk chemicals, the PNNL strategy has given a lot of attention to large-scale reactions. The USPTO has already issued 20 patents to Anna Tonkovich and other inventors, with the keywords microchannel or microreactor. These are listed in Table 1” (Tabela 1).

Esta área tem recebido atenção no Brasil, embora talvez não na escala desejada. Um indicador da atenção e capacitação brasileiras na área é a existência de um projeto de uma planta-piloto do processo Fischer-Tropsch de produção de combustíveis, que está sendo executado por uma equipe do Cenpes (Petrobrás) com um orçamento de vinte milhões de dólares.²¹



Tabela 1: Patentes sobre micro-reatores ou microcanais concedidas ao PNNL referentes à invenções do grupo de Anna Tonkovich²²

Patent number	Title
7,250,074	Process for separating nitrogen from methane using microchannel process technology
7,226,574	Oxidation process using microchannel technology and novel catalyst useful in same
7,220,390	Microchannel with internal fin support for catalyst or sorption medium
7,084,180	Fischer-Tropsch synthesis using microchannel technology and novel catalyst and microchannel reactor
7,045,486	Catalyst structure and method of Fischer-Tropsch synthesis
7,045,114	Method and apparatus for obtaining enhanced production rate of thermal chemical reactions
7,029,647	Process for producing hydrogen peroxide using microchannel technology
7,014,835	Multi-stream microchannel device
6,989,134	Microchannel apparatus, methods of making microchannel apparatus, and processes of conducting unit operations
6,824,592	Apparatus for hydrogen separation/purification using rapidly cycled thermal swing sorption
6,814,781	Methods for separation/purification utilizing rapidly cycled thermal swing sorption
6,660,237	Catalyst structure and method of Fischer-Tropsch synthesis
6,652,627	Process for separating a fluid component from a fluid mixture using microchannel process technology
6,616,909	Method and apparatus for obtaining enhanced production rate of thermal chemical reactions
6,508,862	Apparatus and methods for separation/purification utilizing rapidly cycled thermal swing sorption
6,503,298	Apparatus and methods for hydrogen separation/purification utilizing rapidly cycled thermal swing sorption
6,490,812	Active microchannel fluid processing unit and method of making
6,451,864	Catalyst structure and method of Fischer-Tropsch synthesis
6,200,536	Active microchannel heat exchanger
6,192,596	Active microchannel fluid processing unit and method of making

3 A substituição do petróleo por matérias primas naturais

Um fenômeno importante do início do século 21 é a transição para uma atividade industrial menos dependente do petróleo, no sentido oposto ao que foi observado ao longo do século 20.²



No início do século 20, os motores a explosão eram uma novidade, o automóvel e o avião estavam sendo inventados,²³ a produção de petróleo era pequena e o gás natural despertava pouco interesse. As matérias-primas da indústria química orgânica eram de origem vegetal ou animal, além do alcatrão obtido na fabricação de coque siderúrgico. O carvão era a fonte de gás combustível usado em iluminação, em aquecimento e nas cozinhas das grandes cidades, além de produzir de coque e alcatrão.

Ao longo do século 20, o petróleo tornou-se também uma importante fonte de materiais e a indústria petroquímica expandiu-se enormemente, tornando-se a fonte de borrachas e de plásticos que vêm substituindo metais, cerâmicas, papéis e outros materiais, em grande escala. Essa expansão foi viabilizada pelas tecnologias e logística de exploração, refino e distribuição do petróleo. Por outro lado, ela mudou a própria face da indústria química, que deixou de ser uma indústria de corantes, medicamentos e fertilizantes passando a ser, em grande parte, uma indústria de materiais.

A disponibilidade e o baixo preço do petróleo criaram até mesmo, em um certo momento, a ilusão de que ele poderia ser uma alternativa para a produção de alimentos.²⁴ Antes do primeiro choque do petróleo chegou a existir um esforço importante de C&T para o desenvolvimento de processos fermentativos geradores de produtos que poderiam ser usados na alimentação animal e humana, a partir do petróleo. A lembrança desse episódio é necessária como registro da enormidade de diferença nas perspectivas da humanidade e especialmente dos países mais desenvolvidos, em um curto lapso de quarenta anos, quanto à produção de energia, alimentos e materiais.

Mesmo assim, o petróleo tem tido um papel fundamental na produção de alimentos, uma vez que é a principal fonte do hidrogênio hoje disponível no mundo e usado no processo Haber-Bosch para produzir amônia e fertilizantes nitrogenados. Neste processo são consumidos quase 2% de toda a energia produzida no mundo, mas fornecendo a cerca de um terço da humanidade as proteínas da sua alimentação.²⁵

No fim do século 20, tornou-se clara a necessidade de alternativas ao petróleo, por três razões: a perspectiva da escassez, a sua concentração em algumas poucas regiões do mundo e a sua contribuição para as mudanças climáticas globais. As duas primeiras causas têm provocado uma rápida escalada de preços que está viabilizando



economicamente outras fontes e vetores de energia, muitas delas conhecidas há muito tempo, mas economicamente inviáveis face às enormes vantagens e conveniências oferecidas pelos combustíveis líquidos e gasosos derivados do petróleo e gás natural.

Na falta de alternativas, ocorrem fenômenos importantíssimos de alcance global. Por exemplo: a indústria química dos Estados Unidos, que há muitas décadas tem a liderança global, vem assistindo a um processo de esvaziamento. O mais claro indicador desse processo é o surgimento de um deficit no balanço de pagamentos do setor químico norte-americano, que tem um importante efeito multiplicativo por reduzir a competitividade de vários outros setores industriais.²⁶ Uma causa importante desse processo é o preço elevado do gás natural nos Estados Unidos: tratando-se hoje do principal insumo dessa indústria, ele reduz a sua competitividade face aos outros países industrializados.

Em uma perspectiva da metade do século 20, a substituição do petróleo poderia perfeitamente ser feita com derivados de carvão, gás natural, xisto e areias betuminosas, especialmente considerando-se os grandes estoques de metano na forma de clatratos, em grandes profundidades oceânicas. Isso poderá ocorrer, em alguns países que tenham vantagens comparativas para o uso desses recursos minerais. No Brasil, essa não é uma hipótese muito forte dadas as conhecidas deficiências do carvão mineral brasileiro e os vários problemas ambientais já revelados na exploração do xisto betuminoso, muito abundante na Bacia do Paraná.

O carvão, gás e xisto certamente terão um papel nos cenários futuros de energia e de suprimentos de matérias-primas para a produção de materiais, mas este será modulado pelas fortes pressões ambientais contrárias ao seu uso, em todo o mundo. Portanto, urge encontrar novas fontes de matérias-primas para a produção de materiais.

Neste cenário, as matérias primas naturais de origem vegetal ou animal, de fontes renováveis, adquirem uma importância especial ao lado das matérias-primas minerais muito abundantes e que se prestem à fabricação de materiais.

Por isto mesmo, surge freqüentemente o seguinte argumento: “o uso dos materiais derivados do petróleo, como os plásticos, deve ser desencorajado em um cenário de escassez ou de redução do uso do petróleo”. Este argumento ignora que a produção e



uso de metais e cerâmicas envolve gastos totais de petróleo muito superiores aos feitos na produção de plásticos, devido à sua elevada densidade e às altas temperaturas de processamento.²⁷ Além disso, ignora que o polietileno, polibutadieno e outros produtos petroquímicos já foram produzidos com matérias-primas de fonte vegetal e renovável e estão voltando a sê-lo.

Este documento discute problemas e oportunidades criados por este cenário, para o Brasil, ao lado de estratégias tecnológicas requeridas para enfrentar os problemas e aproveitar as oportunidades.

3.1 Matérias-primas vegetais e sustentabilidade

O processo de substituição do petróleo como fonte principal de matérias-primas da indústria petroquímica já começou. Nos Estados Unidos, o etanol petroquímico já não é competitivo e já há outros exemplos de substituição, como o caso recente da produção de propilenoglicol, em uma “joint-venture” da Dow e Cargill.²⁸ No Brasil, há exemplos históricos de produção de polímeros a partir do álcool e em 2007 estão em curso iniciativas importantes, por exemplo a da Oxiteno, em uma planta oleoquímica e da Braskem, na produção de polietileno. A produção de lisina em processo fermentativo que utiliza a sacarose como matéria-prima atinge hoje mais de 130 mil toneladas, em duas unidades da Ajinomoto no estado de São Paulo.¹⁰ Portanto, não se trata mais de uma perspectiva e sim de uma realidade pujante e de uma imensa oportunidade para o Brasil. Entretanto, não é possível ignorar que este, como qualquer outro processo de crescimento, pode tornar-se ameaçador.

Os preços atuais do etanol produzido nos estados de São Paulo, Paraná, Mato Grosso do Sul, Goiás e no Triângulo Mineiro lhe garantem competitividade como insumo da indústria petroquímica face ao petróleo. Isto cria uma demanda adicional à rapidamente crescente demanda de etanol como combustível.

Até aqui, este processo tem sido conduzido simplesmente pelas forças de mercado, com poucas intervenções do governo brasileiro. No passado, o Proálcool viabilizou o etanol combustível, a um custo estimado em dez bilhões de dólares. O Presidente da República tem feito uma defesa forte, fundamentada e competente do etanol brasileiro, mas não existe hoje, no Brasil, um plano estratégico que considere as três dimensões do seu uso: alimentos, energia e materiais. O Plano de Ação que tem sido anunciado



pelo MCT praticamente ignora esse assunto, embora ele diga respeito, diretamente, aos principais setores da economia brasileira.²⁹ A existência e execução competente de um tal plano poderia levar o Brasil a uma posição privilegiada como produtor alcoolquímico de um sem-número de produtos de uso industrial, por via fermentativa ou usando processos derivados da atual petroquímica. Situações análogas deveriam também ser criadas com relação à oleoquímica, lignoquímica e outros sub-setores.

Por outro lado, a falta de planejamento já está criando inúmeros conflitos, até mesmo no nível de legislação municipal de uso da terra e prejudicará, em primeiro lugar, a produção de alimentos, seguida pela de materiais. Os prejuízos à produção de materiais serão devidos, principalmente, à falta de segurança dos investidores para o projeto, construção e operação de unidades de produção alcoolquímica, devido à dimensão dos mesmos e aos prazos de amortização.

Para resolver problemas deste tipo, o planejamento poderá potencializar sinergias já existentes e outras que poderão ser criadas ou descobertas, contribuindo para aumentos expressivos na produção de alimentos, energia e materiais a partir da cana de açúcar, de oleaginosas, madeira e outros produtos vegetais e animais.

3.2 *Matérias-primas minerais e sustentabilidade*

Estudos paralelos a este abordam materiais metálicos e cerâmicos, que não estão sendo consideradas neste trabalho. Por outro lado, matérias-primas minerais de amplo uso industrial, recebem hoje redobrada atenção devido à sua importância na geração de produtos nanotecnológicos.

Argilas, outros silicatos, carbonato de cálcio e sílica são usadas em uma ampla gama de produtos industriais, em quantidades muito elevadas. O caso das argilas será discutido neste trabalho.

4 Alguns casos específicos



4.1 Borracha natural e látexes (*H. brasiliensis* e outras espécies)

A borracha natural é um polímero de *cis*-1,4-poli-isopreno e apresenta propriedades únicas devido a sua estrutura intrínseca, sua alta massa molar e a presença de outros componentes minoritários como proteínas, carboidratos, lipídios e minerais presentes no látex. Cerca de 2500 plantas produzem látex, mas o látex de *Hevea brasiliensis* se constitui na única fonte comercial importante de látex de borracha natural.³⁰

A Tabela 2 apresenta uma lista com algumas das principais fontes alternativas de látex natural.

A borracha natural se constitui um material estratégico, pois não é substituído pela borracha sintética (borrachas de estireno-butadieno, butílica, cloropreno e poli-isopreno) em muitas aplicações. Isto se deve a dois fatores: a) suas propriedades de resiliência, elasticidade, flexibilidade, resistência à abrasão, ao impacto e à corrosão, fácil adesão a tecidos e aço e impermeabilidade, propriedades isolantes de eletricidade, impermeabilidade a líquidos e gases, capacidade de dispersar calor e maleabilidade a baixas temperaturas; b) a relação de preço/desempenho das borrachas sintéticas que se equiparem à borracha natural.^{30,41,44}

Por isso vem sendo utilizado em mais de 50 mil produtos, em aplicações como: adesivos, pneumáticos, luvas descartáveis, material cirúrgico (tubos intravenosos, seringas, estetoscópios, cateteres e esparadrapos), preservativos, pisos e revestimentos de borracha, impermeabilização de fios e tecidos etc.^{30,41,44}

Tabela 2. Principais fontes alternativas de produção de borracha natural^{30,31}



Fonte	País de origem	Conteúdo de sólidos / % (massa molar média/kDa)	Produção T / A (ano)	Produção (kg. ha ⁻¹ .ano ⁻¹)
<i>Hevea brasiliensis</i> (seringueira)	Brasil, mas a maior área cultivada está no sudeste asiático	30-50 (1310)	9.000.000 (2005)	500-3000
<i>Parthenium argentatum</i> (guaiule)	México e sul dos Estados Unidos	3-12 (1280)	10.000 (1910) 2.600.000 (1988) ³²	300-2000
<i>Manihot glaziovii</i> (maniçoba)	Brasil	3-12 (1000-1500) ³³	--	--
<i>Ficus elastica</i> , <i>F. ovata</i> , <i>F. pumila</i> , <i>F. volgelii</i> (figueira-da-borracha ou borracha indiana)	Nigéria	15-28 (--)	--	--
<i>Taraxacum koksaghyz</i> (dente-de-leão russo)	Rússia	Até 30 (2180)	3000 (1943)	150-500
<i>Solidago altissima</i> (goldenrod)	Estados Unidos	5-12 na raiz (160-240)	--	110-155

Alguns fatores destacam a importância de se desenvolver fontes alternativas de borracha natural.^{30,31}

1- borrachas sintéticas são derivadas de petróleo e as incertezas a respeito da disponibilidade e preço do petróleo juntamente com uma alta demanda de borracha por parte de economias que rapidamente se expandiram (China e Índia³⁴) têm levado a um rápido aumento nos preços das borrachas natural e sintética. A borracha sintética possui quase a mesma composição química da borracha natural e as suas propriedades físicas são adequadas a alguns manufaturados, porém são inferiores nos casos de luvas cirúrgicas, preservativos, pneus de automóveis, caminhões, aviões e revestimentos diversos.³⁵



2- As plantações ou cultivos de árvores de borracha na Malásia estão sendo trocados por plantações de palma para extração do óleo, mais lucrativa, devido à demanda por biocombustível.

3- A coleta do látex de árvores requer mão-de-obra intensa de trabalhadores treinados e não pode (até o presente) ser mecanizada, necessitando ainda de sangria diária de centenas de árvores por trabalhador.

Deve-se atentar ainda à incidência do fungo *Microcyclus ulei*, causador do mal-das-folhas nas seringueiras, que causou o fim da produção em larga escala da borracha de *Hevea brasiliensis* na Amazônia. Há uma certeza entre alguns pesquisadores, no Brasil e no Exterior, de que esta doença em algum momento poderá alcançar as plantações da Ásia.^{30,36} Um intenso esforço tem sido feito na pesquisa e melhoramento genético de clones de *Hevea* que tenham resistência ao fungo e isto será discutido mais detalhadamente ao longo deste capítulo.

Um outro aspecto relativo ao desenvolvimento de fontes alternativas de borracha natural se refere à alergia atribuída às proteínas no látex de *Hevea*. Cerca de 6% da população mundial sofrem ou poderão sofrer de alergia ao látex. Entre os profissionais de saúde, cerca de 17% correm o risco de sofrer alguma reação alérgica a borracha de *Hevea*, usada nas luvas cirúrgicas.³⁰

Além da seringueira somente duas outras espécies produzem grandes quantidades de borracha com alta massa molar: um arbusto chamado guaiule (*Parthenium argentatum*) e o dente-de-leão russo (*Taraxacum koksaghyz*). Estas plantas foram consideradas fontes promissoras de borracha natural de tal forma que receberam grandes programas de pesquisa, especialmente no período da II Guerra Mundial. Outras plantas produtoras de borracha ou ainda não foram estudadas suficientemente para determinar sua utilidade ou produzem borracha de qualidade inferior.³⁰ Uma terceira planta, a *Solidago altissima* (goldenrod) também foi explorada comercialmente entre as décadas de 30 e 40 no século XX. Com o final da guerra, a exploração destas espécies perdeu o interesse comercial devido ao retorno da borracha de *Hevea* da Ásia. As borrachas de guaiule e de dente-de-leão russo, por não serem nativas da biodiversidade brasileira, não serão detalhadas neste relatório.



No entanto, um comentário a respeito da borracha de guaiule é pertinente: a borracha produzida é de alta qualidade, com uma massa molar semelhante a da *Hevea* e hipoalergênica (desde que as proteínas sejam removidas). O cultivo, colheita e produção do látex são completamente mecanizadas. Por outro lado a planta apresenta algumas desvantagens: é parcialmente domesticada e não tolera baixas temperaturas de invernos rigorosos. O processamento do arbusto de guaiule é tecnicamente complicado e envolve custos operacionais e investimentos significativos, e o do látex necessita a remoção de resinas, as quais só podem ser removidas por extração com um solvente. O preço da borracha ou látex de guaiule não é de conhecimento público,³⁰ mas estima-se que os custos de cultivo, coleta e transporte cheguem a US\$2.85 por quilo de borracha ou látex, superior aos US\$2.50 da *Hevea* (R\$4,44 o quilo do granulado escuro brasileiro GEB-1).³⁷ Mesmo com essas desvantagens, a empresa americana Yulex, juntamente com o governo daquele país e um instituto de pesquisa em genética, assinaram recentemente um acordo para desenvolver e testar em campo plantas de guaiule com maior produtividade de látex natural e maior biomassa. A empresa afirma que as plantas geneticamente selecionadas poderão ter uma maior produtividade do que a seringueira na Ásia. Outra vantagem seria usar a planta também na produção de etanol (álcool).^{38,39}

Uma planta de borracha ideal deveria produzir durante o ano todo, ter crescimento rápido, ser capaz de produzir grande quantidade de biomassa e com uma alta concentração de borracha. Atualmente a melhor e principal espécie produtora de borracha natural é a *Hevea brasiliensis*. No entanto o Brasil, hoje cultiva clones trazidos da Malásia e importa do sudeste asiático mais da metade do que consome. A exploração da borracha de maniçoba no Brasil já teve um pico durante a II Guerra Mundial e será considerada mais adiante.

4.1.1 *Hevea brasiliensis* (seringueira)

O gênero *Hevea* é um membro da família Euphorbiaceae que compreende outros gêneros importantes de culturas tropicais, tais como *Ricinus* (mamona) e *Manihot* (mandioca). A classificação atual do gênero *Hevea* inclui 11 espécies, dentre as quais destaca-se a *Hevea brasiliensis* que apresenta maior capacidade produtiva e variabilidade genética para resistência a doenças.⁴⁰



Por isso mesmo o látex de *Hevea brasiliensis* fornece aproximadamente 99% da produção mundial de borracha natural⁴¹. O látex acha-se em minúsculos vasos no córtex interno da casca da árvore o qual fica abaixo do córtex externo,⁴² sendo que a borracha acha-se nas partículas de borracha citoplasmáticas.⁴³ O látex de *Hevea* é um sistema polidisperso, no qual partículas negativamente carregadas de vários tipos estão suspensas em um soro.

A borracha natural é usada na indústria de artefatos de borracha natural, um mercado com mais de 50 mil produtos como adesivos, pneumáticos, luvas descartáveis, material cirúrgico, preservativos, pisos e revestimentos de borracha, brinquedos, adesivos para papel, couro e construção civil, fabricação de papel, couro sintético, artefatos alveolares (colchões, palmilhas, travesseiros), impermeabilização de fios e tecidos etc.^{41,44} O látex natural centrifugado é aplicado na confecção dos mais variados produtos, de acordo com a tecnologia disponível.⁴⁵

A participação da borracha natural no mercado de borracha subiu de 30% nos anos 80 para os atuais 40%.^{30,31} No Brasil entre 1992 e 2002 foram importados 1,2 milhões de toneladas de borracha natural, sendo que a produção interna foi de 693,5 mil toneladas.⁴⁶ Em valores, significa que o Brasil gastou mais de US\$1 bilhão nessa década com a importação de borracha natural. Em 2006 foram gastos US\$ 385 milhões,⁴⁷ bem abaixo da média na década de 1992 a 2002, o que indica um aumento na produção interna. Quanto à produção interna, 95 mil toneladas foram produzidas em 2002 com um consumo anual de 250 mil toneladas, 287mil em 2004 e se prevê que em 2010 o consumo atinja 500 mil toneladas⁴⁸. Se não houver um aumento no número de novos seringais plantados no Brasil, esta dependência na importação pode ser tornar mais crítica e maior, pois 72% da borracha consumida no mundo é destinada à produção de pneus.⁴⁸ Atualmente, 90% da produção mundial de borracha se encontra nos países do Sudeste Asiático. O Brasil é hoje o 9º produtor mundial de borracha natural, atrás de Tailândia, Indonésia, Malásia, Índia, China e Vietnã.⁴⁹

A produção nacional está concentrada nos estados de São Paulo (34%), Bahia (15%), Mato Grosso (29%),Espírito Santo (4,7%), Minas Gerais (2,9%) e Goiás (2,4%).⁵⁰ No Brasil o consumo de borracha natural vem crescendo 6% ao ano, acima da média mundial que é de 4%. Com o aumento no consumo, a importação também cresce a uma taxa média anual de 8%. Na mesma velocidade vem subindo o preço da borracha natural comparada com a sintética, de acordo com a Figura 1, e não há sinais de que



o preço vai recuar, até mesmo porque a reserva mundial é de menos de 1000 toneladas.³⁴

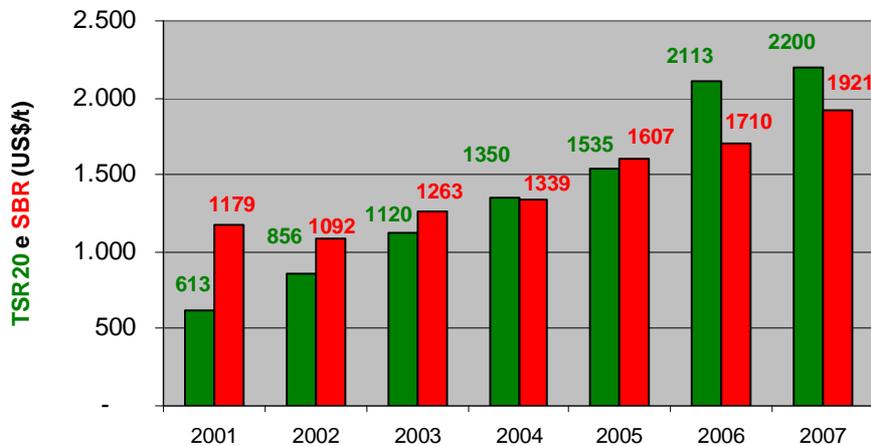


Figura 1. Evolução dos preços da borracha natural (TSR20) e da borracha sintética (SBR) por tonelada, de 2001 a 2007.

4.1.2 Processo de extração e concentração do látex natural

O látex é coletado por um processo chamado 'tapping'. Neste processo uma faca especialmente desenhada é usada para remover fatias da casca da superfície de um corte feito na árvore a uma profundidade de cerca de 1 mm do câmbio. Tanto a produção quanto as características do látex são afetadas pela frequência de tapping, da altura do painel e do tempo de tapping.

O látex pode ser deixado coagular espontaneamente ou a ele podem ser adicionados coagulantes, produzindo a borracha coagulada. Se o látex não for imediatamente processado, deve ser adicionada uma pequena quantidade de preservativo para evitar a coagulação do látex.

O látex extraído apresenta uma concentração de borracha de 30-40% em massa sendo o restante constituído principalmente de água e há alguns fatores importantes que justificam a concentração do látex de campo. Na prática a concentração do látex concentrado chega a 60% em massa ou maior e torna-se um produto mais econômico para ser transportado e com qualidades apropriadas para o uso em muitos processos industriais. Entre os métodos mais utilizados para concentrar o látex de campo estão:



por evaporação, *creaming*, eletrodecantação e centrifugação. Este último é o mais utilizado industrialmente. O látex concentrado é utilizado na fabricação de produtos por imersão, moldagem ou casting.

4.1.3 Melhoria Genética

O Brasil perdeu o posto de maior produtor de borracha natural por conta do contrabando de sementes da seringueira para a Ásia. Lá foram realizados os primeiros plantios cultivados de Hevea. Por outro lado um outro fator foi responsável pela perda da hegemonia e está relacionado com o fungo *Microcyclus ulei*, causador do mal-das-folhas da seringueira, doença que além de diminuir a produção de látex pode levar a planta à morte. Entretanto pesquisas realizadas ao longo de anos com clones de Hevea mostraram que alguns deles são resistentes ao mal. Há 14 anos, a PMB - Plantações Michelin da Bahia, unidade agroindustrial da maior fabricante mundial de pneus, desenvolve um estudo com seringueiras resistentes à doença na Bahia.⁵¹ Já foram obtidos 14 variedades resistentes à doença, dos quais quatro já estão sendo trabalhadas em escala semi-industrial. A empresa investe cerca de um milhão de reais por ano nos estudos e conta com a parceria do Cirad - Centro de Cooperação Internacional em Pesquisas Agronômicas para o Desenvolvimento, localizado em Montpellier, na França. Além do instituto francês, a Michelin tem parceria com universidades e órgãos de pesquisa brasileiros. O trabalho já está sendo observado de perto pelos países do Sudeste Asiático. Se o fungo aparecer nas plantações dos maiores produtores mundiais de borracha natural, calcula-se que o impacto da propagação do mal-das-folhas na região irá afetar a vida de pelo menos 30 milhões de pessoas que vivem da cultura. Atualmente cerca de 75% da produção mundial está localizada em áreas sujeitas ao mal-das-folhas.⁵²

Além da busca de clones resistentes, uma outra forma de controle está na aplicação de defensivos químicos. O problema, porém, está no preço. Para que o remédio chegue às folhas é preciso utilizar helicópteros ou aviões agrícolas. Em uma plantação comercial esse método é muito caro e, portanto, inviável, dentro do quadro atual.

No âmbito do projeto da CEPEC/CEPLAC da Bahia destaca-se o clone SIAL 1005 com elevada produção de borracha seca e tolerância ao *Microcyclus ulei*.⁵³ Em outros estados como Goiás e Mato Grosso a situação não é diferente. Em Goiás destacam-se os clones RRIM 600, IAN 2880 e IAN 2878 com produtividade acima de 6,9



kg/planta/ano ou 3000 kg/ha/ano. Em Mato Grosso a recomendação de plantio de clones depende da região do estado em função de suas condições climáticas.⁵⁴ No Espírito Santo o clone recomendado para produção em larga escala é o FX3864, pois apresenta a maior produtividade dentre todos os clones no estado e que está acima de 1600 kg/ha/ano. Em São Paulo os clones recomendados para plantio em larga escala são o RRIM 600 e PR255.

Além do **Cirad** outras instituições tem participado do desenvolvimento de clones resistentes e mais produtivos como a **Embrapa** - Empresa Brasileira de Pesquisa em Agropecuária; **Cenargen** - Centro Nacional de Recursos Genéticos; **IAC** – Instituto Agrônomo de Campinas; **ESALQ** - Escola Superior de Agricultura Luís de Queiroz.

Mas um clone, além de ser resistente ao fungo, deve apresentar alta produtividade. Neste sentido o diagnóstico do látex é muito importante para determinar a produtividade dos clones. As seguintes variáveis são analisadas: teor de sacarose, teor de tióis, extrato seco, pH, teor de fósforo inorgânico, teor de magnésio, potencial redox e sólidos totais. Este tipo de análise também pode auxiliar na escolha precoce para produção por mostrar uma correlação positiva entre os diagnósticos nas fases adultas e jovens.⁵⁵

De acordo com Ferreira, “as análises de extrato seco, conteúdo de sacarose, conteúdo de fósforo inorgânico e conteúdo de tióis do látex indicam o estado fisiológico da *Hevea*, podendo através desse conhecimento otimizar a produção de borracha. O estudo da cinética de regeneração com o intervalo de tempo entre duas sangrias consecutivas, utilizando as variáveis citadas, mostra a relação entre a atividade biológica dos sistemas laticíferos e a reconstituição dos seus componentes. Esse tipo de análise permite ao produtor dominar a produção do látex, evitando perdas por super-exploração, garantindo a boa saúde das árvores, e conseqüentemente produção ótima e prolongada. O DRC (dry rubber content) representa a quantidade de borracha seca presente no látex e reflete a regeneração do látex no interior dos laticíferos. Um baixo conteúdo de borracha seca pode indicar uma discreta regeneração *in situ* do isopreno. Em casos de exploração intensiva, os valores baixos dessa variável indicam uma regeneração insuficiente. O conteúdo de fósforo inorgânico (Pi) está relacionado com a atividade metabólica dos sistemas laticíferos do látex, em particular a energia de síntese do isopreno. Os valores de Pi tendem a cair quando os sistemas laticíferos se tornam menos ativos. Os tióis (R-SH) são moléculas orgânicas que contem enxofre



e apresentam papel importante na proteção das células contra a oxidação por radicais livres. As moléculas de tióis neutralizam formas “tóxicas” de oxigênio resultantes do metabolismo celular, as quais podem prejudicar genes, destruindo organelas e degradar membranas, prejudicando o funcionamento das células. O açúcar, principalmente da forma de sacarose, é a molécula básica para a síntese do isopreno e também para a obtenção de energia na forma de ATP para as células. Em geral, a baixa concentração de sacarose indica que a molécula de açúcar está sendo rapidamente consumida e a árvore não tem tempo suficiente para repor a quantidade de açúcar perdida.”⁵⁶

4.1.4 Alguns aspectos sócio-ambientais devem ser considerados no cultivo e exploração sustentável das seringueiras tendo em vista a produção de materiais avançados

O desenvolvimento de novos materiais avançados baseados na borracha natural podem produzir um forte impacto socioeconômico e ambiental na cultura da seringueira:⁵⁷

- ✓ a geração de emprego e rendas ⇒ com o aumento na heveicultura, mais pessoas serão empregadas, pois para cada quatro hectares plantados é necessário uma pessoa para extrair o látex. Embora a seringueira leve de 7 a 8 anos para produzir o látex, ela pode ser cultivada consorciada com outras culturas como café, soja, palmito, maracujá entre outras, garantido a renda e sustentabilidade do produtor até que a planta atinja o período de produtivo. A seringueira pode ser explorada por 30 anos e em qualquer época do ano.⁵⁸

- ✓ redução nas importações ⇒ devido a importação, a borracha natural é o segundo item de maior saldo negativo na balança comercial do agronegócio brasileiro.

Além disso o cultivo da seringueira ajuda a evitar processos de erosão, protege mananciais, a fauna e a flora. A seringueira também vem recebendo destaque quanto ao fato de ajudar a diminuir a presença de gases poluentes na atmosfera, especialmente o CO₂, através do seqüestro de carbono, que no caso da seringueira já começa a absorvê-los da atmosfera de 6 a 7 meses após o plantio das mudas.²⁷ Nesse sentido, pesquisas realizadas na Malásia, demonstraram que o carbono seqüestrado por cultivos de seringueiras é equivalente ao carbono capturado por florestas naturais.⁵⁹



O consumo de energia para produzir uma tonelada de borracha natural é menos de um sexto do que se gasta para produzir uma tonelada de borracha sintética, Tabela 3, considerando parâmetros como coleta, processamento e transporte.

Tabela 3. Comparative Table of the Consumption of Energy of Several Types of Rubber ⁶⁰

Materials	Energy Required in GJ/tonne
Natural Rubber	16
Polybutadiene	108
Polypropylene	110
Polychloroprene	120
PSBR	130
EPDM	142
Polyurethane	174
Butyl Rubber	174

4.1.5 Levantamento estatístico em Bases de Dados

A borracha natural é objeto de intenso estudo na literatura, principalmente quanto aos seus processos de vulcanização e cristalização e estudos na área biológica, na identificação e eliminação das proteínas causadoras de alergias. A Tabela 4 apresenta o número de referências recuperadas em duas bases de dados acadêmicas e em outras duas, de patentes.

Do total de referências recuperadas no SciFinder Scholar e na base European Patent Office com as palavras-chaves “natural rubber”, a maioria são relativas a patentes de grandes empresas pneumáticas como Bridgestone, Yokohama, Sumitomo, Goodyear e Toyo. Na base Web of Science as quatro instituições que mais publicaram artigos sobre borracha natural foram Indian Institute of Technology (Índia), Universiti Sains Malaysia (Malásia), Mahatama Gandhi University (Índia) e Cochin University of Science & Technology (Índia). As cinco instituições que mais publicaram artigos sobre nanocompósitos de borracha natural foram Indian Institute of Technology (Índia), Beijing University of Chemical Technology (China), University of Grenoble (França), CSIC- Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Espanha) e Rubber Research Institute of India (Índia).



A Tabela 4 apresenta o número de referências recuperadas em duas bases de dados acadêmicas e em outras duas, de patentes.

Tabela 4. Levantamento estatístico em bases de dados até novembro/2007.

Palavras-chaves	SciFinder Scholar	Web of Science		INPI	European Patent Office
		Brasil	Mundo		
Natural rubber	40093	137	5589	219	19526
Natural rubber and Hevea*	638	24	274	1	49
Natural rubber and composite*	8420	18	553	2	2
Natural rubber and nanocomposite*	329	2	142	2	688
Natural rubber and material*	9371	25	761	48	6788

Especificamente em relação à preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos de borracha natural foram recuperados 142 artigos e 688 patentes, o que demonstra o interesse por esta nova tecnologia.

4.1.6 Principais pesquisadores e instituições envolvidas com a pesquisa de materiais de borracha natural

a) Nacionais

Um levantamento na Plataforma Lattes do CNPq recuperou cinco grupos de pesquisa envolvidos com o desenvolvimento de materiais nanotecnológicos nas seguintes universidades: Unicamp (grupo de Fernando Galembeck e Márcia M. Rippel), Faenquil (Amilton Martins dos Santos), UFABC (Mariselma Ferreira), UFRJ (Regina Célia Reis Nunes) e USP (Nicole Demarquette). A atuação destes grupos segue linhas diferenciadas: modificação de látex natural e incorporação de nanocargas, estudo em nanoescala das propriedades da borracha natural, nanocompósitos de borracha



natural com nanofibras de celulose, obtenção de látices de borracha natural com nanopartículas minerais.

O grupo de Luis H. C. Mattoso da Embrapa/Instrumentação Agropecuária se dedica à pesquisa de materiais compósitos como por exemplo o desenvolvimento de filmes condutores de eletricidade de borracha natural com negro de fumo com potencial aplicação como transdutores em sensores de pressão.⁶¹

O grupo de Fernando Galembeck desenvolveu um método inovador de preparação de nanocompósitos a partir de látices e dispersões aquosas com nanopartículas de argilas por mistura mecanoquímica. O desenvolvimento de tecnologias para preparação de nanocompósitos com de borracha natural com argilas já é corrente neste laboratório.^{62,63,64}

O que diferencia estes processos das demais técnicas de preparo de nanocompósitos é que não é necessária a etapa de modificação química do mineral inorgânico lamelar, rota tradicionalmente utilizada. Dada à flexibilidade da tecnologia, é possível preparar dispersões de argila esfoliada com látices e dispersões aquosas de amido, por meio de um processo simples, limpo e econômico.

A patente PI 0301193-3 de autoria deste grupo foi licenciada em 2005 para a empresa Orbys Desenvolvimento de Tecnologia de Materiais e através de convênio de pesquisa com o grupo da Unicamp desenvolve e pesquisa produtos a base de nanocompósitos de borracha natural para os mais diversos setores da indústria.

Um outro produto já no mercado é o BIOCURE® produzido pela Pele Nova Biotecnologia através da tecnologia biomembrana®, patenteada em mais de 60 países. O responsável pela descoberta deste material é Joaquim Coutinho Netto, professor da USP/Ribeirão Preto. Trata-se de material ativo que induz a formação de novos vasos sanguíneos, chamada angiogênese, e de novos tecidos, chamada de neoformação, na superfície sobre a qual é aplicado.^{65, 66}

b) Internacionais



O grupo de Sabu Thomas desenvolve compósitos com fibras de sisal e óleo de palma para uso em áreas que necessitam de materiais que dissipem energia eletrostática, em blindagem eletromagnética e outras aplicações eletrônicas.⁶⁷

O grupo de Alain Dufresne⁶⁸ pesquisa a obtenção de compósitos de borracha natural com nanocristais de amido de forma a obter materiais com maior módulo e tensão na ruptura, mas que ainda mantenha uma elasticidade superior a compósitos convencionais com negro de fumo, sílica e pós de cálcio.

O grupo de Muhd Zuazhan Yahya⁶⁹ desenvolve filmes de polimetilmetacrilato com 50% de borracha natural epoxidada (ENR) dopados com sais de lítio (LiCF_3SO_3). A incorporação de 50% de ENR aumentou a condutividade elétrica dos filmes em até duas ordens de magnitude à temperatura ambiente. Além disso, a borracha oferece maior elasticidade, diminui o brilho e confere adesão ao filme, tornando-o adequado para promover um excelente contato entre eletrodo e eletrólito em baterias.

Outros exemplos de nanocompósitos de borracha natural em estudo envolvem a adição de nanotubos de carbono de parede simples e múltipla e nanopartículas de carbeto de silício (SiC) como agentes de reforço.^{70,71}

4.1.7 Projetos de Pesquisa em Borracha⁷²

Instituições no Brasil e no exterior mantêm projetos de pesquisa em borracha natural. Embora não se registre um grande número de artigos e patentes em borracha natural pelo Brasil, chama a atenção o número de projetos de pesquisa em andamento: cinco no Brasil e dez no exterior. Portanto há interesse no desenvolvimento e cultivo da *Hevea*, mas não há um projeto direcionado ao desenvolvimento de materiais.

Estes projetos estão listados a seguir:

a) No Brasil

Projeto Borracha Natural Brasileira

Informações sobre o setor agroindustrial da borracha natural, com dados atualizados do mercado da borracha e derivados no Brasil e no mundo.

www.borrachanatural.agr.br

Programa Seringueira - IAC



Instituto Agronômico de Campinas, SP. Pesquisa, estudo e melhoramento genético da borracha natural e seringueira.

www.iac.sp.gov.br

Projeto Tecbor

Tecnologia alternativa para produção de borracha na Amazônia, sob coordenação e desenvolvimento do Lateq do Instituto de Química da Universidade de Brasília.

www.unb.br/iq/labpesq/lateq

Programa Nacional da Borracha Natural⁷³

Este projeto do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastacimento tem por objetivo a busca da autosuficiência da borracha natural do País, pela via do aumento da produção, pela melhoria da qualidade do produto, com a preservação ambiental e ecológica e com ênfase nas rentabilidades sociais e econômicas

Programa Seringueira – COHEVEA/Embrapa⁷⁴

Programa de melhoramento Genético da seringueira teve início, visando à obtenção de plantas com alta produção e resistente a doenças. Foi assim que, através de cruzamentos controlados e seleção de plantas, foram obtidos clones indicados para plantios nas mais variadas condições climáticas.

www.cnps.embrapa.br/cohevea/home.htm

b) No Exterior

DIK - Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V.

Instituto alemão de pesquisa e desenvolvimento na área da tecnologia da borracha.

www.dikautschuk.de

IISRP - International Institute of Synthetic Rubber Producers

Organização internacional que agrega informações de 20 países que produzem borracha sintética no mundo.

www.iisrp.com

IRRDB - International Rubber Research and Development Board



Rede virtual de pesquisa e desenvolvimento em borracha natural, cobrindo 95% da produção de borracha natural no mundo.

www.irrdb.com

MRB - Malaysian Rubber Board

Pesquisa e desenvolvimento, consultoria, serviços, transferência de tecnologia, treinamento, cursos, seminários e publicações.

www.lgm.gov.my

MRPMA - Malaysian Rubber Products Manufacturing Industry

Organização representativa da indústria de artefatos de borracha na Malásia. O diretório é amplamente reconhecido e usado para a busca de informação e referência.

www.mrpma.com

Rapra Technology

Fornecer serviços de tecnologia e de informação para as indústrias do plástico e da borracha. Publica periódicos e livros da área.

www.rapra.net

RMA - Rubber Manufactures Association

Associação comercial nacional da indústria de artefatos de borracha dos Estados Unidos. Apresenta informações sobre eventos e sobre o setor.

www.rma.org

Rubber Division

Publica periódicos e livros. Realiza cursos e seminários.

www.rubber.org

TIA (ITRA) - Tire Industry Associations

Câmara de comércio que oferece informações sobre a indústria pneumática, de borracha e de transporte.

www.tireindustry.org

Universidade de Akron - EUA

Informações sobre professores e conteúdos desenvolvidos no Departamento de Polímeros. Acesso a base de dados da biblioteca.

4.1.8 *Manihot glaziovii*

A participação das maniçobas na economia regional do semi-árido nordestino iniciou-se com a descoberta do látex destas plantas e sua utilização na indústria da borracha, sendo o auge da cultura entre os anos de 1845 e 1916. Embora a produção tenha se baseado no extrativismo, algumas plantações foram estabelecidas no início do século XX, especialmente na Bahia. O primeiro ciclo de extração continuou até 1918, interrompeu-se entre o final da Primeira Guerra e o início da Segunda Guerra Mundiais, ressurgindo durante a II Guerra, quando o Brasil produziu pneus com borracha de maniçoba.⁷⁵

Três espécies de maniçobas, a maniçoba-do-piauí (*Manihot caerulescens* Pohl), a maniçoba-de-jequié (*Manihot dichotoma* Ule) e maniçoba-do-ceará (*Manihot glaziovii* Muell. Atg.) foram as espécies exploradas para extração do látex. Trata-se de arbustos ou pequenas árvores restritos a região do semi-árido nordestino, agreste e norte de Minas Gerais, na divisa com a Bahia. As plantas distribuem-se preferencialmente pela Caatinga, carrascos nordestinos e vegetação xerófila do nordeste de Minas.⁷⁵ Erro!

Indicador não definido.

No período de 1956 a 1971, a produção de látex da maniçoba-do-piauí correspondeu a 42% do total desta cultura produzido no país. Oficialmente a exploração do látex no Piauí se encerrou em 1972.⁷⁵

Atualmente a maniçoba-do-ceará é utilizada apenas como planta forrageira para gado.⁷⁵ Porém as árvores desta maniçoba podem ser sangradas com idades entre 4 e 5 anos para coleta do látex⁷⁶ e a massa molar média é da mesma ordem da borracha de *Hevea*.

Quanto à pesquisa de materiais com borracha de maniçoba, apenas 63 referências foram recuperadas com as palavras-chaves “manihot glaziovii and rubber” no SciFinder Scholar, 13 na Web of Science e nenhuma nas bases de patentes European Patent Office e INPI, o que demonstra que conjuntamente com o declínio econômico houve um desinteresse pela utilização do látex e borracha de maniçoba em pesquisa e produção de artefatos.



Das treze referências recuperadas na Web of Science, cinco são do Brasil e são de pesquisas realizadas pelos grupos de pesquisa de Judith Feitosa (UFC), Nágila Ricardo (UFC), Marcos Alcântara (UNB), Glaucione Barros (UNB) e André Cardoso (URC).

As pesquisadoras Judith Feitosa e Nágila Ricardo coordenam um projeto de produção de nanocompósitos com látex de maniçoba com argilominerais.⁷⁷

Sobre cultivo, produtividade e técnicas de exploração da maniçoba não há informação disponível, o que dificulta em parte o julgamento sobre a viabilidade de se produzir látex a partir desta espécie.

4.1.9 Perspectivas sobre borracha natural

Na busca de novos materiais o uso de biopolímeros na indústria de plásticos, especialmente em aplicações industriais e médicas, tem despertado a atenção do meio acadêmico e industrial, devido às características de biodegradabilidade, biocompatibilidade e baixa toxicidade.

Neste sentido a nanotecnologia se mostra como uma possibilidade extremamente interessante e versátil de obtenção de centenas de novos materiais com melhores propriedades do que os polímeros e compósitos convencionais. Dentre os novos materiais os nanocompósitos poliméricos são de extrema versatilidade e de grande interesse comercial, pois se consegue aumentos nas propriedades de barreira, resistência térmica, resistência à chama e propriedades mecânicas. Especialmente as propriedades mecânicas e de barreira são muito exploradas atualmente na aplicação em pneus. A grande vantagem advém do fato de que os nanocompósitos de borracha natural apresentam propriedades similares ao compósito convencional com negro de fumo que é vulcanizado.

A partir do látex natural em combinação com nanopartículas minerais podem-se obter materiais por coagulação ou casting ou ainda por polimerização in situ com outros monômeros, os quais podem ser enxertados nas cadeias de poli-isopreno, conferindo novas características aos nanocompósitos formados.



Ao longo deste capítulo verificou-se que nos diferentes estados são plantados clones que apresentam maior produtividade de borracha seca e resistência ao fungo. Isto significa que pode existir também uma variabilidade regional também nas propriedades da borracha. Os látexes podem apresentar sensível variação de composição dos microcomponentes, especialmente porque já se tem conhecimento que a composição do látex varia em função do clone, do tipo de solo, forma de sangria. Seria sábio explorar as propriedades destas diferentes “borrachas” de forma a otimizar a pesquisa de novos materiais. Neste sentido a pesquisa microquímica ou microanalítica seria o caminho natural a ser seguido como rota de qualificação e quantificação destes látexes. Na Tese de Doutorado de Márcia Maria Rippel,⁷⁸ sob orientação de Fernando Galembeck (Instituto de Química/Unicamp) foram verificados aspectos importantes de filmes e partículas de látex de clones RRIM 600 cultivados no Instituto Agrônomo de Campinas. Ligações entre íons cálcio com componentes oxigenados ligados às cadeias de poli-isopreno e a presença de nanopartículas associadas ao látex, compatibilizadas por meios de componentes protéico-fosfolipídicos, são responsáveis pelas excepcionais propriedades da borracha natural. Por outro lado não é possível estimar no momento qual o volume de recursos anual destinado à pesquisa relacionada ao cultivo, produção, melhoramento genético, doenças e pragas, processos de extração, propriedades dos látexes, tecnologias de coagulação, normatização das análises de padronização dos látexes e borrachas e também sobre o desenvolvimento de novos materiais. Em relação a este último ponto destaca-se que o desenvolvimento de novos materiais deve ser feito focado em aplicações específicas e de importância estratégica para o país, e deve ser liderado por empresas. Por outro lado, só é possível desenvolver novos materiais se conhecermos muito bem o material com o qual se trabalha, no caso os látexes e borrachas naturais. Entre os tantos projetos em *Hevea* em andamento no Brasil, um deveria desenvolver este banco de dados.

Devemos ainda desenvolver fontes próprias e alternativas de produção de látex natural, o que se constitui em sério investimento para a auto-suficiência e desenvolvimento científico e tecnológico para o país. Infelizmente o Programa Nacional de Borracha Natural não considera a pesquisa e produção de outras fontes nacionais de borracha natural, como a maniçoba.



A pesquisa no desenvolvimento de materiais de borracha natural deve receber incentivos de vulto e ser estimulado pelas agências de fomento e governo federal, da mesma forma que hoje se fomenta a pesquisa de álcool e biocombustíveis.

4.2 Óleos e Gorduras

Óleos e gorduras são membros de um grande grupo de compostos, os lipídeos,⁷⁹ geralmente solúveis em solventes orgânicos e insolúveis em água. Quimicamente, óleos e gorduras são triésteres de glicerol (glicerina) e ácidos graxos, sendo chamados genericamente de triglicerídeos. A principal diferença entre óleos e gorduras é o estado físico à temperatura ambiente: óleos são líquidos e gorduras são sólidas nesta condição.⁸⁰ Óleos e gorduras podem ser de origem animal, como sebo, banha, gordura do leite, ou de origem vegetal, como óleos de soja, girassol, milho, etc. Neste trabalho, daremos uma ênfase maior aos óleos vegetais.

Os óleos vegetais são obtidos primariamente de sementes ou frutos de diversas plantas, por prensagem a frio (extração mecânica) ou extração por solventes, geralmente hexano, sendo este o método mais utilizado atualmente.⁸¹ O termo “azeite” é empregado para o óleo extraído de frutas, como o azeite de oliva. A enciclopédia virtual Wikipedia apresenta uma lista com numerosos óleos vegetais conhecidos,⁸² com suas aplicações alimentícias ou industriais.

Após a extração dos óleos, muitos vegetais apresentam tortas com grande interesse econômico, já que são ricas em proteínas que podem ser consumidas como alimento humano ou ração para animais.

As características e propriedades de óleos e gorduras estão diretamente relacionadas aos ácidos graxos presentes nas moléculas de triglicerídeo: comprimento da cadeia de átomos de carbono, número, posição e geometria das ligações insaturadas.

A Tabela 5, na página 37, lista alguns dos óleos vegetais mais comuns e sua composição média de ácidos graxos.^{83,84} Pode-se observar que a composição de ácidos graxos saturados ou insaturados varia bastante nos diversos óleos vegetais.

A Tabela 6, na página 38, apresenta os principais óleos vegetais comercializados no Brasil e suas principais aplicações nos diversos ramos industriais.⁸⁵ Alguns preços



A presença do grupo OH na molécula do ácido ricinolêico lhe confere solubilidade em álcool e a possibilidade de diversas reações químicas, para a produção de inúmeros derivados, como os ilustrados na Tabela 7,⁸⁹ na página 39.

Uma apresentação recente sobre ricinoquímica⁹⁰ menciona 175 derivados de óleo de mamona que estão atualmente sendo utilizados, nas mais diversas aplicações industriais.

De forma geral, o óleo de mamona é consumido em todos os países do mundo, sendo o consumo concentrado nos países mais industrializados. Seu principal consumidor tem sido a indústria química de especialidades (química fina), na chamada ricinoquímica, que utiliza este produto para fabricação de nylon 11, poliuretanos para diversas aplicações, entre elas setor eletro-eletrônico, telefonia e construção civil,⁹¹ vidros especiais à prova de bala, lentes de contato, plásticos de elevada resistência, biolubrificantes para reatores, entre outros.⁹²



Tabela 5: Composição média de ácidos graxos dos óleos vegetais mais comuns⁸³

Oleaginosa	Ácidos Saturados ¹ (%)						Ácidos Insaturados ² (%)			Outros ácidos graxos
	C8:0 ³	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	
Coco (copra)	7,8 - 9,5	4,5 - 9,7	44 - 51	13 - 18,5	7,5 - 10,5	1 - 3	5 - 8,2	1,0 - 2,6		
Palmiste	2,7 - 4,3	3,0 - 7,0	47 - 52	14 - 17,5	6,5 - 8,8	1 - 2,5	10,5 - 18,5	0,7 - 1,3		
Babaçu	4,1 - 4,8	6,6 - 7,6	44 - 45	15 - 16,5	5,8 - 8,5	2,5 - 5,5	12 - 16	1,4 - 2,8		
Palma				0,6 - 2,4	32 - 45	4 - 6,3	38 - 53	6 - 12		
Oliva				1,3	7 - 16	1,4 - 3,3	64,5 - 84,5	4 - 15		
Amendoim				0,5	6 - 11,4	3 - 6	42,3 - 61	13 - 33,5		C20:0, 1,5%; C20:1+ C20:2, 1 - 1,5%; C22:0, 3 - 3,5%
Soja					2,3 - 10,6	2,4 - 6	23,5 - 30,8	40 - 51,5	2 - 10,5	
Caroço de Algodão				1,5	22	5	19	50		
Gergelim				7,2 - 7,7	7,2 - 7,7	35 - 46	35 - 48			
Milho				7	3	43	39			
Girassol				3,5 - 6,5	1,3 - 3	14 - 43	44 - 68			
Oiticica				10 - 12	10 - 12	10 - 12				licânico, 73 - 83%, insaturados, 5 - 16%
Canola					4 - 5	1 - 2	55 - 63	20 - 31	9 - 10	C22:1, 1 - 2%
Mamona					0,8 - 1,1	0,7 - 1,0	2,0 - 3,3	4,1 - 4,7	0,5 - 0,7	ricinolêico, 87,7 - 90,4%; dihidroxiesteárico, 0,6 - 1,1%; C20:1, 0,3 - 0,8%
Linhaça					6	4	13 - 37	5 - 23	26 - 58	
Tungue					4	1	8	4	3	α -eleosteárico, 80%
Pinhão Manso ⁸⁴					15,38	6,24	40,23	36,32		

1: C8:0 – ácido caprílico; C10:0 – ácido caprício; C12:0 – ácido láurico; C14:0 – ácido mirístico; C16:0 – ácido palmítico; C18:0 – ácido esteárico; 2: C18:1 – ácido oléico; C18:2 – ácido linolêico; C18:3 – ácido linolênico; 3: **C_a:_b**, onde **a**: número de carbonos da molécula e **b**, número de insaturações



Tabela 6: Óleos vegetais mais comuns e suas principais aplicações industriais⁹⁵

Óleo vegetal	Preço típico ⁹³ (R\$/ kg)	Óleo comestível	Alimentícia	Cosmética	Farmacêutica	Outras aplicações
Óleo de abacate				X	X	
Óleo de algodão	4,00	X	X	X	X	Produtos domissanitários, para iluminação e lubrificação
Óleo de alho			X	X	X	
Óleo de amêndoa doce				X	X	
Óleo de amendoim	9,00	X	X	X	X	Combustível, lubrificantes e saboaria fina
Óleo de arroz	6,00		X	X	X	Saboaria
Óleo de canola	4,50	X				Combustível
Óleo de castanha de caju (LCC)						Fungicidas, inseticidas, germicidas, tintas, vernizes, resinas, esmaltes, revestimentos, isolantes elétricos, plastificantes para borracha, reveladores fotográficos, anti-oxidantes, abrasivos, pós de fricção, etc
Óleo da castanha do Pará (castanha do Brasil)			X	X	X	Saboaria fina
Óleo de cenoura				X		Nutracêutica
Óleo de coco babaçu	6,50		X	X		Sabões, sabão de coco, detergentes, lubrificantes
Óleo de coco palmiste			X	X	X	Sabões e sabonetes finos, detergentes, lubrificantes e óleoquímica
Óleo de palma (dendê)	7,50*		X		X	cosméticos, sabão, sabonetes, velas, produtos domissanitários, lubrificantes, plásticos, combustível, etc
Óleo de gergelim			X	X	X	Nutracêutica
Óleo de germe de trigo				X	X	Nutracêutica
Óleo de girassol		X	X	X	X	Veterinária, na fabricação de tintas, sabões, etc
Óleo de linhaça	5,50					Indústria de tintas, vernizes e resinas
Óleo de mamona	6,50 (bruto)					Tintas, vernizes, cosméticos, sabão, plásticos, fibras sintéticas, lubrificantes, combustível, perfumaria, corantes, anilinas, germicidas, colas, fluídos para freio, etc
Óleo de maracujá				X		Nutracêutica
Óleo de milho	5,00	X	X	X	X	Veterinária, ração animal
Óleo de semente de uva				X		Nutracêutica
Óleo de soja	3,50	X	X	X	X	Veterinária, ração animal, industrial na produção de vernizes, tintas, plásticos, lubrificante, etc
Óleo de tungue	8,50					Tintas, vernizes, conservação de madeira e cascos de navios, calafetação de barcos, lonas isolantes, fios elétricos, revestimentos de paredes, etc

*O preço típico do óleo de palma, no mercado internacional, é cerca de 10% inferior ao do óleo de soja.



Tabela 7: Algumas aplicações industriais de derivados de óleo de mamona⁸⁹

Sítio de Reação Química	Derivado	Aplicação
Ligação éster	Metilricinoleato	Nylon-11 (Fios, Tubos, Indústria Automobilística, Aeronáutica.)
Dupla ligação	Óleo hidrogenado	Ceras, lubrificantes, Cosméticos, Plásticos
	Óleo oxidado	Plastificantes, Protetores, Tintas, Adesivos
Grupo hidroxila	Óleo desidratado	Secativo
	Óleo sulfonado	Indústria Têxtil
	Ácido sebácico	Lubrificantes, Nylon 6-10
	Óleo etoxilado	Cosméticos, Detergentes, Lubrificantes de Superfície, Óleo de Corte, Fluido Hidráulico, Ind. Têxtil
	Poliuretanos	Telecomunicações, Materiais Elétricos, Produtos Biomédicos, Filtros Industriais
	Transesterificação	Biodiesel

A importância do óleo de mamona na indústria química mundial fica clara pela existência de uma entidade internacional do setor, a International Castor Oil Association (ICOA)⁹⁴ que congrega membros das cadeias de produção, transformação e comércio do óleo de mamona. No link “Publications” é fornecida uma introdução bastante completa sobre os derivados de óleo de mamona e suas aplicações industriais.⁹⁵

Pesquisadores brasileiros têm descrito novas aplicações para poliuretanos derivados de óleo de mamona. Já foram desenvolvidos polímeros de poliuretano para a confecção de próteses, cuja principal característica é a biocompatibilidade com os tecidos ósseos e ausência de rejeição. Tais polímeros já foram aprovados pelo FDA



(Food and Drug Administration – EUA) e estão sendo comercializados para essa finalidade.⁹⁶

O óleo de mamona é, sem dúvida, o produto mais importante obtido da planta, ao contrário da soja, onde tanto o óleo como farelo resultante da prensagem tem elevada importância comercial. A torta de mamona, apesar de apresentar um alto teor de proteínas, contém componentes que a tornam inaproveitável para consumo humano ou animal: a proteína tóxica ricina, o fator alergênico CB-1A e o alcalóide ricinina.⁹⁷ Apesar de serem conhecidos estudos para eliminação destes componentes tóxicos ou alergênicos,^{97,98} a torta de mamona é usualmente utilizada como fertilizante ou para controle de nematóides.^{97,99}

O Brasil tem longa experiência no cultivo da mamona, tendo centros de pesquisa como a Embrapa Algodão¹⁰⁰ e o IAC⁸⁹ publicado extensa literatura sobre o cultivo da mamona e desenvolvido cultivares apropriados para as condições de clima e solo brasileiros. Apesar disso, o cultivo da mamona ainda requer estudo, procurando-se melhorias de manejo e produtividade.¹⁰¹

Segundo Santos e Kouri,⁹² “em termos de comércio mundial, o Brasil ocupa hoje a terceira posição entre os produtores de óleo de mamona, atrás de Índia e China. Com relação às exportações mundiais de óleo de mamona, verifica-se que a Índia ocupa, desde o período 1988/1992, a posição de maior exportador mundial. Em 2004, esse país foi responsável por 85% do total das transações realizadas no mercado internacional. O Brasil, que já foi o maior exportador mundial de óleo de mamona nos períodos de 1978/1982 e 1983/1987, reduziu significativamente sua participação, chegando em 2004 a contribuir com apenas 0,3% das exportações mundiais. Atualmente, o principal produto exportado pelo Brasil é o óleo de mamona hidrogenado.”⁹²

4.2.2 Novas oportunidades

4.2.2.1 Óleo de Palma

A palma africana, também conhecida como dendezeiro foi introduzida no Brasil pelos escravos no século XVII. De seus frutos são obtidos o óleo de palma, também conhecido como azeite de dendê, e das sementes, o óleo de palmiste. É o vegetal de



maior produtividade em óleo por unidade de área conhecido atualmente.¹⁰² O rendimento médio do dendê alcança níveis que variam de 3 a 5 mil kg de óleo/ha/ano, isto para o óleo de palma, seu principal produto, além de 300 a 500 kg/ha/ano de óleo de palmiste que é obtido a partir do processamento da amêndoa.¹⁰²

O óleo de palma é conhecido, internacionalmente, por suas múltiplas aplicações. É o segundo óleo comestível mais consumido no mundo, na forma bruta ou como óleo refinado, perdendo apenas para o óleo de soja. Os maiores produtores mundiais de óleo de palma são a Malásia e Indonésia,¹⁰³ respondendo, em 2001, por cerca de 83% da produção mundial.¹⁰⁴

O recente interesse pelos biocombustíveis fabricados a partir de óleo de palma e as pressões ambientalistas pela conservação de áreas de florestas tropicais tem gerado conflitos na expansão das plantações de palma, especialmente na Malásia e Indonésia. Foi criada a *Roundtable on Sustainable Palm Oil*¹⁰³ como forma de estabelecer regras para a produção sustentável de óleo de palma.

A produção brasileira de óleo de palma ainda é extremamente pequena, cerca de 0,5% da produção mundial, apesar de possuir a maior área cultivável do mundo.¹⁰⁵ A empresa Agropalma,¹⁰⁶ além de comercializar derivados de óleo de palma para as indústrias alimentícia e óleoquímica, está implantando uma unidade de biodiesel de óleo de palma, usando processo desenvolvido pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.^{106,107}

4.2.2.2 Óleos amazônicos

Algumas plantas oleaginosas da Amazônia têm recebido atenção da indústria cosmética, e já são exploradas comercialmente.¹⁰⁸ Empresas como Beraca Brasmazon,¹⁰⁹ Crodamazon¹¹⁰ ou Cognis têm se preocupado com manejo sustentável dos recursos naturais da floresta amazônica, criando condições para a manutenção das populações locais de forma adequada. Trata-se de empresas das mais importantes na produção de tensoativos especiais e outras especialidades químicas. A sua forte presença na Amazônia demonstra o que não se observa, concretamente, nas políticas públicas brasileiras: a crença no valor econômico da biodiversidade amazônica.



São atualmente comercializados derivados de andiroba, cupuaçu, murumuru, castanha do Pará, copaíba, buriti, babaçu, entre outros.

4.2.2.3 Pinhão manso

O pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) é uma planta disseminada em toda a América tropical,^{84,111} conhecida pelo óleo contido em suas sementes, que foi muitas vezes utilizado como combustível para candeeiros ou iluminação pública no século XIX, e ainda é utilizado na fabricação doméstica de sabão.¹¹¹ O alto teor de óleo nas sementes, de 35 a 38%, o caráter perene da planta e sua rusticidade, adaptável ao clima semi-árido e solos pouco férteis e arenosos a tornam uma cultura viável para utilização como fonte de biodiesel em áreas como o Semi-árido nordestino.^{112,113}

O pinhão manso foi indicado pelo governo da Índia como a planta a ser utilizada em seu programa de biodiesel, devido à sua possibilidade de plantio em áreas pouco férteis e como forma de inclusão social de populações menos favorecidas.¹¹⁴ Também existem trabalhos sobre a utilização do pinhão manso em áreas do Mali, como forma de combater a desertificação.¹¹⁵

Em janeiro de 2008 ocorrerá em Jacarta uma conferência internacional sobre o pinhão manso, para analisar todos os aspectos econômicos e sociais de sua cadeia produtiva.¹¹⁶

No Brasil, as opiniões sobre o pinhão manso são divergentes. Pesquisadores da Embrapa lançaram uma recomendação técnica¹¹⁷ sobre o plantio de pinhão manso no Brasil, expressando sua preocupação, alegando se tratar de uma cultura sobre a qual o conhecimento técnico é extremamente limitado. Os pesquisadores ainda recomendam pesquisas de longo prazo antes do plantio de pinhão manso em grandes áreas. Este documento foi refutado pelo engenheiro metalúrgico Neddo Zecca¹¹⁸ em seu artigo publicado na Internet.¹¹⁹ Ambos os documentos concordam apenas na necessidade de mais pesquisas sobre o pinhão manso.

4.2.3 Perspectivas para óleos e gorduras

Os óleos vegetais podem ser fontes renováveis de matérias-primas muito importantes para diversos segmentos industriais, inclusive de materiais. A grande variedade de



aplicações do óleo de mamona e seus derivados, assim como a expansão da utilização do óleo de palma como matéria-prima da indústria oleoquímica ou alimentícia justifica o incentivo e investimento nestas duas oleaginosas e suas indústrias de transformação num cenário futuro.

Os óleos de mamona, linhaça, tungue e da castanha de caju têm um grande número de aplicações que os qualifica como matérias-primas para materiais de alto desempenho e convida a um esforço de desenvolvimento de novos materiais.

O pinhão manso poderá ser uma alternativa na produção de biocombustíveis, se os estudos já existentes sobre esta cultura forem expandidos e/ou concluídos.

Os óleos de plantas amazônicas já começam a ter um mercado internacional, especialmente no setor de cosméticos, tanto pela eficácia dos princípios ativos envolvidos como pelo apelo ecológico de sua extração.

A recente procura por fontes renováveis de energia tem induzido diversos países a estabelecer políticas de incentivo às fontes regionais de óleo, como a palma na Malásia e Indonésia ou o pinhão manso na Índia ou Myanmar.¹²⁰ A variedade de climas e solos, aliada à grande extensão territorial, ampliam as possibilidades brasileiras para a produção economicamente viável de biocombustíveis.

4.3 Argilas

As argilas, assim como os caulins, talcos e micas são matérias-primas com muitas aplicações industriais. São classificadas como filossilicatos, pois possuem uma estrutura na forma de lâminas ou placas, que unidas formam agregados com alguns micrômetros de espessura. Existem em toda superfície terrestre, podendo ser encontrados a céu aberto ou em minas subterrâneas e jazidas. Quando retirados da natureza geralmente contém corpos indesejáveis, impurezas orgânicas, e por isso necessitam ser beneficiados através de processos mecânicos e químicos.¹²¹

Dados extraídos do Anuário Mineral Brasileiro de 2006¹²² e apresentados na Tabela 8 mostram que o Brasil possui reservas em quantidade e qualidade destes materiais.



Tabela 8. Reserva brasileira no ano de 2005.

Substância	Reservas em toneladas	
	Medida	Lavrável
Argila	6.011.254.817	5.999.908.470
Caulim	2.676.112.916	2.417.057.165
Talco	787.168.904	796.958.874
Mica	5.401.369	5.180.007

Tabela 9. Produção Bruta no Brasil em toneladas no ano de 2005.

Substância	Produção bruta	Produção beneficiada
Argila	22.545.416	2.765.358
Caulim	6.621.824	2.318.515
Talco	2.536.398	1.292.493
Mica	15.060	17.444*

* valor calculado juntamente com matéria-prima importada.

Tabela 10. Quantidade e Valores da Produção Mineral Comercializada* - 2005

Substância	Bruta		Beneficiada		Total
	Quantidade	Valor (R\$)	Quantidade	Valor (R\$)	Valor (R\$)
Argila	20.723.077	97.410.528	2.737.828	126.956.525	224.367.054
Caulim	830.451	16.689.816	2.300.005	679.460.410	696.150.225
Talco	1.098.248	16.512.129	1.285.642	87.712.011	104.224.140
Mica	-	-	16.882	1.367.251	1.367.251

* Quantidade e valor da produção vendida, consumida ou transferida para industrialização.

O termo “argila” é utilizado indiscriminadamente, fora do âmbito científico, para identificar vários filossilicatos, provenientes do intemperismo, ação hidrotermal ou da sedimentação em ambientes fluviais, lacustres, marinhos ou eólicos. Dentre os vários tipos denominados simplesmente de argila estão: as argilas plásticas, refratárias, bentonitas, etc. Todas estas argilas possuem a capacidade de intumescer (inchar) e de formar géis em meio aquoso, o que permite que sejam utilizadas em inúmeras aplicações, como mostrado na Tabela 11.



Tabela 11. Mercado consumidor brasileiro de argilas como produtos brutos e beneficiados.

Produtos Brutos	Produtos Beneficiados
Construção Civil (23,49%)	Cimento (23,35%)
Cerâmica Vermelha (22,31%)	Construção Civil (16,29%)
Pisos e Revestimentos (12,93%)	Cerâmica Vermelha (10,12%)
Construção / Manutenção de Estradas (6,45%)	Artefatos de Cimento (7,38%)
Aterro (5,04%)	Pelotização (4,8%)
Cimento (3,99%)	Fundição (1,41%)
Cerâmica Branca (3,58%)	Refratários (1,18%)
Refratários (1,12%)	Pisos e Revestimentos (1,00%)
Outros (18,92%)	Outros (31,78%)

A grande parte destas argilas pertence à família das esmectitas. Dentre todas elas, as bentonitas merecem maior destaque, pois são utilizadas em muitas aplicações nas indústrias de tintas, adesivos, revestimentos, papéis e cosméticos. A montmorilonita é basicamente uma fração purificada que pode ser extraída das bentonitas ou diretamente de algumas jazidas. É uma argila utilizada em aplicações tecnológicas avançadas, como a fabricação de nanocompósitos e de cosméticos de última geração. O município de Quatro Barras no estado do Paraná possui cerca de 40,3% das reservas nacionais de argila bentonítica, seguido pelos municípios de Boa Vista e Campina Grande, no estado da Paraíba, com 31,4%. Em São Paulo, as jazidas encontram-se nos municípios de Taubaté, Tremembé, Jacareí e Santa Gertrudes com 28,3%. A Paraíba é o principal estado produtor de bentonita, com 91,4% da produção nacional, seguido por São Paulo com 8,6%. Nos estados do Sudeste a extração de argila não é maior devido ao impacto ao meio ambiente, provocado pela extração da argila e agravado principalmente por não haver mais áreas licenciadas para extração. “No decorrer do ano de 2005, as empresas nacionais comercializaram no mercado interno, aproximadamente, 283.000 t de bentonita bruta gerando uma receita de, aproximadamente, R\$ 4,0 milhões.”¹²³

A indústria petrolífera é o principal mercado consumidor de bentonita *in natura* no país, absorvendo a maior parcela das vendas, seguida pelos setores de pelotização, fundição e siderurgia, além da indústria de construção civil, cosméticos, filtros e produtos químicos. Toda a produção nacional de bentonita bruta, que não é destinada ao beneficiamento, é comercializada e integralmente absorvida pelo mercado interno.



“O preço médio registrado no mercado interno, em 2005, para a bentonita ativada foi de R\$ 288,42 / t e de R\$ 209,58 / t para a argila seca e moída.”¹²³

Segundo Pêrsio de Souza Santos, no Brasil já houve produção de esmectita organofílica que alcançaram preços bastante elevados, utilizando bentonita da Paraíba e de Campina Grande. Atualmente há alguns produtores de bentonitas organofílicas no Brasil que utilizam argilas de São Paulo, da Paraíba e da Argentina. Os compostos quaternários de amônio mais empregados nesses produtos são fabricados no Brasil, especialmente a partir de óleo de coco (cadeias orgânicas que possuem entre 12 e 16 átomos de carbono) e de sebo (cadeia orgânica com 18 átomos de carbono), ambos ricos em ácidos graxos para a produção das alquilaminas com cadeias que possuem entre 12 e 18 átomos de carbono.¹²⁴ Nas Universidades de São Paulo e Federal de Campina Grande vêm sendo realizadas, regularmente, pesquisas sobre bentonitas organofílicas e suas aplicações como adsorventes de poluentes em efluentes industriais, utilizando bentonitas de Boa Vista, Campina Grande, Franca, Argentina e dos EUA.¹²⁵ Atualmente, a Oxiteno tem um projeto com a UFCG, com este objetivo.

4.3.1 Caulins

O termo caulim ou “china clay” deriva da palavra chinesa Kauling (colina alta) e se refere a uma colina de Jauchau Fu, ao norte da China, onde o material foi descoberto. São geralmente brancos, não possuem carga superficial, cátions ou outras espécies hidratáveis entre suas lâminas, o que dificulta a separação das mesmas em partículas menores. Além disso, o caulim sempre contém outras substâncias sob a forma de impurezas, desde traços até a faixa de 40 – 50% em volume, consistindo, de modo geral, de areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio, etc.¹²⁶

“Oferecem um conjunto de propriedades como, por exemplo: boa resistência ao ataque químico por ácidos e álcalis; ampla faixa granulométrica e ampla faixa de custos de produção, que os tornam acessíveis a muitos tipos de compósitos. São produzidos com pureza desde moderada até muito alta e a produção industrial dos vários tipos pode ser bastante uniforme. Suas principais aplicações atualmente são como agentes de enchimento (filler) no preparo de papel; como agente de cobertura (coating) para papel *couché* e na composição das pastas cerâmicas. Em menor escala, o caulim é usado na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas,



tintas, adesivos, cimentos, inseticidas, pesticidas, produtos alimentares e farmacêuticos, catalisadores, absorventes, dentifrícios, clarificantes, fertilizantes, gesso, auxiliares de filtração, cosméticos, produtos químicos, detergentes e abrasivos, além de cargas e enchimentos para diversas finalidades.”¹²⁷

Os estados do Amapá, Pará, São Paulo, Minas Gerais e Rio Grande do Sul são responsáveis por mais de 99,0% da oferta de caulim beneficiado no Brasil. Os depósitos de caulim hoje conhecidos nos estados do Amazonas, Pará e Amapá são do tipo sedimentar, caracterizando-se por grandes reservas e com propriedades adequadas para diversas aplicações industriais, principalmente em revestimentos de papel (coating). “Nos demais estados verifica-se uma predominância de caulim primário, originado tanto da alteração de pegmatitos como do intemperismo de granitos, destacando-se os estados de São Paulo, Goiás, Santa Catarina e Paraná. As grandes reservas de caulim existentes no País são consideráveis e de qualidade excelente o que justificaria investimentos em capacidade instalada, infra-estrutura e logística.”¹²³

“As pesquisas científicas sobre este material visam produzir caulins de menor granulometria, para adsorver melhor e mais rapidamente agentes organofílicos, com a finalidade de torná-los capazes de se dispersar mais rápida e completamente, conferindo a compósitos poliméricos melhores propriedades de reforço, com resistência ao impacto, por exemplo. Contudo, não foram encontradas informações sobre a produção industrial de materiais baseados na organofilização de caulins no Brasil, apenas pesquisas acadêmicas.”¹²⁸ Os caulins também podem ser calcinados e incorporados ao cimento Portland, melhorando a resistência mecânica e ao ataque químico do cimento.”¹²⁹

4.3.2 Mica

A mica é um filossilicato a base de alumínio, potássio ou sódio e muitas vezes magnésio e ferro. As reservas mundiais são desconhecidas; estima-se que os maiores depósitos geológicos de mica tipo moscovita do mundo situam-se na África do Sul, Brasil, Índia e Rússia. Podem estar nas formas de blocos, filmes e *splitting*. A classificação padrão para a mica em bloco tem a espessura mínima de 0,18 milímetros e área mínima de 6,45 cm². No caso específico do filme, a espessura ideal é de 0,03



milímetros a 0,10 milímetros e no do tipo *splitting*, a espessura mínima é de 0,03 milímetros e a área é de 4,84 cm².

Considerando suas propriedades físico-químicas, a mica encerra extensas e variadas aplicações industriais. Na forma de lâminas, a mica tem suas aplicações voltadas para as indústrias elétricas e eletrônicas, dada sua condutividade elétrica. As fitas feitas de placas de mica são muito utilizadas em condutores elétricos, motores e geradores de média e alta tensão e a mica moída é aplicada na produção de tintas e indústrias de materiais de transportes, eletrodos para solda, cerâmica e como lubrificante nas lamas de perfuração de poços de petróleo. De maneira geral, a indústria eletrônica brasileira não possui grande expressão, sendo a mica utilizada em aplicações menos nobres. Este fato desestimula o minerador a não investir no bem mineral. Os principais estados responsáveis pela produção de mica no País são a Paraíba, Rio Grande do Norte, Ceará, Minas Gerais, Bahia e Goiás.

Não foram encontrados dados sobre o mercado consumidor brasileiro de mica no estado bruto. A Tabela 12 mostra o mercado consumidor do produto beneficiado.

Tabela 12. Mercado consumidor brasileiro de mica como produto beneficiado

Produtos Beneficiados
Ração Animal (38 %)
Fabricação de Peças para Freios (36 %)
Defensivos Agrícolas (inseticidas, fungicidas e herbicidas) (15 %)
Produtos Farmacêuticos e Veterinários (3 %)
Outros (8 %)

A produção de mica no Nordeste acontece durante as estiagens, tornando-se uma atividade de subsistência para muitos sertanejos que se dedicam à atividade garimpeira. No caso, a mica explorada na região é considerada como subproduto e, muitas vezes, rejeito.

O valor das importações de mica, em 2005, somou US\$ 5,1 milhões havendo um acréscimo de 33,12 %, em relação ao exercício de 2004, em razão do aquecimento do mercado interno.¹²³ No Brasil, a empresa VPI – Von Roll Isola S/A vem aumentando sua produção de mica beneficiada atingindo em 2004 cerca de 866 t ao mês,



resultando nos produtos: papel de mica calcinado e não calcinado, fitas porosas e resinadas e também placas de calefação.

4.3.3 Talco

O Brasil é o 4º produtor mundial de talco. Contudo, o principal beneficiamento feito no país é a diminuição da granulometria e a calcinação para serem utilizados como cargas de borrachas e de plásticos, especialmente para uso na indústria automobilística, farmacêutica, ceramista e papeleira.¹³⁰ As duas grandes regiões produtoras de talco são Brumado (BA) e Ponta Grossa (PR).

O setor produtivo do talco nacional congrega, em sua maioria, empreendimentos de pequeno porte, caracterizados pelo pouco investimento no setor produtivo e pelo baixo grau de mecanização no processo de beneficiamento, o que conduz, em suma, ao baixo valor agregado na produção comercializada.

Em relação ao segmento nacional, o setor passa por uma significativa reavaliação de conceitos de que trata o binômio quantidade/qualidade das reservas existentes, devendo considerar-se que os produtos de talco beneficiado, que demandam melhor qualidade e homogeneidade para o processo de beneficiamento e industrialização, devem ter um contínuo aumento de consumo, tanto voltado para o mercado interno quanto às exportações, principalmente para os países do MERCOSUL e EUA, onde a logística, relacionada à proximidade territorial e custo de transporte, exercem crucial importância neste setor.

Quanto mais puro o talco, melhor a resistência à termo-oxidação do composto e melhor a estabilização de cor. O talco fino também faz grande diferença para conferir à peça resistência ao risco. Quanto mais fino o tamanho da partícula, mais “lisa” ficará a superfície da peça e, portanto, melhor sua resistência ao risco. A Tabela 13 mostra as principais aplicações comerciais do talco no Brasil.

Tabela 13. Mercado consumidor brasileiro de talcos e outras cargas minerais semelhantes como produtos brutos e beneficiados.

Produtos Brutos	Produtos beneficiados
Cimento (45,79%)	Cimento (22,76%)
Pisos e Revestimentos (29,93%)	Siderurgia (15,50%)
Cerâmica Branca (7,34%)	Pisos e Revestimentos (13,90%)



Refratários (4,15%)	Materiais de Construção (5,04%)
Construção Civil (3,06%)	Tintas, Esmaltes e Vernizes (4,69%)
Siderurgia (2,52%)	Argamassa para Construção (3,83%)
Outros (2,20%)	Outros (18,82%)

O talco vem sendo muito usado como carga para polipropileno, geralmente na proporção de 40% em massa.¹³¹ É facilmente disperso devido à superfície hidrofóbica, conferindo propriedades mecânicas muito boas aos compósitos polipropileno-talco. Esses compósitos são usados na fabricação de componentes interiores e mesmo exteriores de veículos automotivos.

4.3.4 Inovações tecnológicas com argilas

Segundo reportagem da Revista Pesquisa FAPESP, “A dificuldade em encontrar pedras na região amazônica para uso na construção de estradas motivou os engenheiros do Instituto Militar de Engenharia (IME) a criar e patentear um novo material, a argila calcinada, que poderá substituir a brita.¹³² O material pode ser usado tanto na fabricação de concreto como de misturas asfálticas para revestimento de estradas. Experimentos feitos com a argila calcinada mostraram que ela suporta todas as solicitações do tráfego normal. Nas regiões Norte e Nordeste, por exemplo, há escassez de pedreiras e, conseqüentemente, de brita, o que a torna escassa e cara. Na Amazônia, o metro cúbico de brita custa em torno de R\$ 100,00 enquanto no Sudeste é encontrado por cerca de R\$ 30,00. Já o metro cúbico da argila calcinada custará R\$ 40,00. Algumas indústrias cerâmicas da região amazônica já procuraram o IME, interessadas em produzir a argila calcinada.”

Atualmente uma das melhores maneiras de agregar valor a cargas minerais é a nanotecnologia. Em 2005, os investimentos mundiais – governos, universidades e empresas – em nanotecnologia foram estimados em US\$ 45 bilhões. No Brasil, os recursos governamentais para P&D no setor foram de aproximadamente R\$ 15 milhões. Para 2014, um recente estudo internacional aponta que o mercado de produtos desenvolvidos com nanotecnologia será de aproximadamente US\$ 2,3 trilhões – um número duas vezes superior ao estimado anteriormente, quando a expectativa era de US\$ 1 trilhão para o ano de 2020.¹³³



Argilas e caulins purificados e organicamente modificados são comercializados para este fim por até US\$ 40,00 / quilo permitindo classificar essas argilas como especialidades químicas ou produtos de química fina.

No Brasil, empresas como a Orbys investem no desenvolvimento de produtos nanotecnológicos com argilas nacionais, através do licenciamento de tecnologia desenvolvida na Unicamp.¹³⁴ Existem outros grupos de pesquisas que procuram desenvolver produtos nanotecnológicos com argila,¹³⁵ mica¹³⁶ e caulim,¹³⁷ e já estão surgindo os primeiros produtos comerciais que utilizam esta tecnologia no Brasil. A fabricante de plásticos Mueller, junto com a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), iniciaram uma parceria para o desenvolvimento de matérias primas com aplicações nanotecnológicas na fabricação de produtos como cabos, pára-choques, painéis, entre outros. A Audi Brasil apresentou em São Paulo um automóvel com peças feitas a partir de desenvolvimentos nanotecnológicos. O Boticário lançou recentemente sua linha de cosméticos que utilizam nanotecnologia.

Durante a Nanotec Business 2007, a MM Importadora expôs diversos produtos trazidos de Cingapura e China, como bola de golfe oca, cosméticos das marcas Chanel e L'Oreal, cremes para tratamento capilares, calças que não absorvem umidade e vidros repelentes a água, entre outros, produtos desenvolvidos a partir da nanotecnologia. Outros exemplos de produtos deste tipo já comercializados nos EUA e União Européia são mostrados na Tabela 14.



Tabela 14. Nanocompósitos comercializados atualmente ¹³⁸

Produto	Característica frente aos polímeros sem a carga nanométrica	Aplicações	Fabricante
Nanocompósitos com nylon	Melhora no módulo de elasticidade, tensão na ruptura, temperatura de trabalho, propriedade de barreira.	Peças automotivas, (proteção do motor, tanque de combustível) embalagens.	Bayer, Honeywell, Polymer RTP Co., Toyota Motors Ube Unitika
Nanocompósitos com poliolefinas	Melhora no módulo de elasticidade, tensão na ruptura, menos frágil, mais facilmente reciclado, propaga menos a chama.	Degrau de acesso para o Chevrolet Safári e astro Van, cobertura de cabos metálicos.	Basell, Blackhawk Automotives Plastic Inc., General Motors, Gitto Global Corp., Souther Clay Products
Nano-MXD6-M9 (PET)	Elevada propriedade de barreira a gases.	Frascos de suco ou cerveja, filmes multi-camada, containers	Mitsubishi Gas Chemical Company
Durethan KU2-2601 (nylon 6)	Mais duro, reduz o fluxo de oxigênio no polímero, propriedades de barreira.	Coating para papel e filmes poliméricos	Bayer
Aegis TM OX (nylon)	Redução do fluxo de oxigênio no polímero	Garrafas de cerveja, embalagens flexíveis para alimentos	Honeywell Polymer
Forte nanocomposite (Polipropileno)	Melhor resistência a impacto e maior temperatura de trabalho.	Aplicações automotivas	Nobel Polymer
NanoMax (Masterbach para mistura com termoplásticos)	Retardante de chama e melhoria de resistência ao impacto	Diversas	AMCOL International Corporation
Nanolok NP3075 (cloropreno) NT3078 (borracha nitrílica) PT 3575 (resina poliéster)	Propriedade de barreira para substratos elastoméricos	Barreira a gases	InMat



O NanoMax é um masterbatch de argila organofílica e uma poliolefina comercializado com teor de sólidos entre 40 e 60%, para ser diluído em uma matriz virgem. Os produtos nano-estruturados fabricados pela InMat encontram-se na forma de dispersões nano-estruturadas de polímeros e silicato lamelar, contendo entre 7 e 10% de sólidos.

Uma visão crítica dos dados apresentados aqui nos permite dizer que o Brasil é um país rico em recursos minerais como argila, caulins, talco e mica. Contudo, a falta de pesquisas e iniciativas que agreguem valor a estes produtos faz com que sejam comercializados, em sua maioria, a preços baixos e sem qualidade para a utilização dos mesmos em produtos tecnológicos.

4.4 Fibras Naturais

Fibras naturais como algodão, linho, rami, sisal, coco e juta são abundantes em países com potencial agrícola como o Brasil e se mostram como alternativa sustentável para as fibras sintéticas, derivadas do petróleo. Atualmente, a maior parte deste material é utilizada na produção de fios para tecidos, tapetes, artesanato, cordas e sacarias. Seu aspecto natural atrai muitos consumidores que não se importam em pagar mais por itens exclusivos, incentivando a abertura de negócios que utilizam essa matéria-prima em seus produtos. As fibras naturais podem ter origem vegetal, mineral ou animal como mostra a Tabela 15.

Tabela 15: Origem das fibras naturais

Fibras Naturais	origem vegetal	fibras de madeira e bambu sementes, fibras de frutas, fibra de folhas.
	origem mineral	amianto, wollastonita
	origem animal	fibras de pêlos e seda

De maneira geral, as fibras naturais são abundantes, de baixo custo, possibilitam o incremento na economia agrícola e são biodegradáveis. Contudo, a baixa durabilidade quando utilizadas como reforço em matriz cimentícia e a fraca adesão quando não tratadas quimicamente, inviabilizam a utilização destas em uma gama maior de produtos. Apesar disso, a demanda por estas matérias-primas tem crescido, muito



além do que é produzido atualmente no país, reflexo do interesse na possibilidade de usos como, por exemplo, peças de grandes dimensões da parte interna das portas e a tampa do compartimento de bagagem de alguns modelos de carros, caixas-d'água, piscinas, tecidos antialérgicos.

O sisal, (*Agave sisalana perrine*) originário do México, é uma importante fibra de comércio internacional. Após o beneficiamento, é destinada à indústria de fios agrícolas, fios de embalagem, cordoaria, mantas, telas, artesanato e tapetes. O Brasil é o maior produtor e exportador de fibras e manufaturados de sisal, com 58% da produção e 70% das exportações mundiais. A produtividade média alcançada, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), é de cerca de 850kg / ha. Apesar da elevada produção nacional, desde sua implantação na década de 40, o processo de extração da fibra é praticamente o mesmo.¹³⁹ Não houve nenhum avanço tecnológico significativo em maquinário ou mão de obra qualificada e, em função disto, a produtividade de outros países que investiram na tecnologia de produção pode chegar a ser 4 vezes maior que a brasileira.¹⁴⁰

A exploração do sisal no Brasil concentra-se nos estados da Bahia, da Paraíba e do Rio Grande do Norte, geralmente em áreas onde as condições de clima e solo são pouco favoráveis para a exploração de outras culturas. Extraída por agricultores do município de Valente, sertão da Bahia, a fibra de sisal é obtida por meio de um projeto patrocinado por uma empresa do setor automobilístico, que beneficia cerca de 500 pessoas, colaborando com o desenvolvimento sustentável da região.¹⁴¹ Atualmente os revestimentos das paredes traseiras e laterais da linha dos caminhões médios e leves da Mercedes-Benz, fabricados no Brasil, trazem como item de série a utilização da fibra de sisal.

As fibras naturais extraídas do eucalipto (*Eucalyptus regnans*) possuem características diferenciadas das demais, pois são geralmente mais curtas e não apresentam diferenças significativas entre as extraídas de madeiras jovens e mais antigas. As fibras extraídas de diferentes espécies de eucalipto possuem propriedades diferentes, mas de maneira geral, o módulo de elasticidade é bastante elevado, sendo maior que o do sisal. A área de eucalipto cultivada no planeta é estimada em 18 milhões de hectares, sendo que o Brasil planta cerca de 3,5 milhões de hectares, mas é o primeiro em produtividade, decorrente de melhorias genéticas.¹⁴² Com o desenvolvimento de processos adequados ao eucalipto, os custos de produção caíram



e o setor tornou-se um dos mais avançados do mundo em termos ambientais. O consumo de água do setor, por exemplo, é 30% menor no Brasil que no resto do mundo. A maior parte da fibra de eucalipto é utilizada pela indústria papelreira.

Inovações tecnológicas que utilizam fibras de celulose buscam separar as mesmas em nanofibras, que após serem incorporadas a uma matriz polimérica, pode produzir compósitos com propriedades diferenciadas.¹⁴³

A juta é uma planta da família das Tiláceas e a fibra é obtida principalmente das espécies *Corchorus*, que são plantas herbáceas cultivadas em larga escala na Índia e em Bangladesh. Essas plantas exigem um solo fértil e bem drenado, assim como um clima quente e úmido.¹⁴⁴ O comprimento médio das fibras varia de 150 a 200 mm, sendo o módulo elástico e a resistência à tração adequados para aplicações sujeitas a baixas solicitações mecânicas. A cultura da juta é importante para a economia da região amazônica, em função de sua capacidade de fixação da população no campo e da utilização de forma produtiva das áreas de várzea na extensão do Rio Amazonas. A principal utilização da juta é a fabricação de sacos para armazenar e transportar produtos como batatas, algodão, carvão, etc.¹⁴⁵

As fibras de coco são obtidas da parte mais externa da fruta verde ou seca. O cultivo do coco no Brasil está concentrado principalmente na região Nordeste. Suas fibras apresentam comprimento médio entre 150 e 300 mm e são constituídas de lignina, tanina, celulose, pectina e outras substâncias solúveis em água. O pó da casca de coco pode servir para ser utilizada como substrato agrícola e compostagem, e a fibra como matéria-prima para fabricação de vasos, placas e bastões para jardinagem e de peças artesanais diversas, entre outros usos. Entretanto, o uso da fibra da casca de coco verde, pode ir além da confecção de peças artesanais. Atualmente, já existem mantas confeccionadas com as fibras e que são utilizadas em projetos de contenção de encostas danificadas pela erosão. O pó da casca de coco é um excelente substrato agrícola. A Embrapa Agroindústria Tropical testa, atualmente, a confecção de tubetes ecológicos feitos com o pó, para produção de compósitos poliméricos.¹⁴⁶ Todavia, deve-se atentar para a disponibilidade da casca de coco verde, matéria-prima destes produtos.

Outras fibras naturais como a de curauá, uma bromélia de grande porte da região amazônica, estão em destaque atualmente.¹⁴⁷ A produção atual brasileira,



concentrada em Santarém (Pará), é de 20 toneladas/mês, mas esta é uma cultura que está começando a se expandir em razão do interesse despertado pelas pesquisas acadêmicas feitas com o material.¹⁴⁸

Uma das fibras de origem natural que mais chamam a atenção por suas propriedades é a seda de teia de aranha. “Este material é mais fino que um fio de cabelo, mais leve que o algodão, e (nas mesmas dimensões) mais forte que o aço. Um fio comum da seda de teia de aranha é capaz de estender-se por até 70 km sem se quebrar sob seu próprio peso, e pode ser esticado até 30 ou 40 % além de seu comprimento inicial, sem se romper, enquanto o nylon suporta apenas 20 % de estiramento.”¹⁴⁹ Muitas fibras sintéticas, tais como o Kevlar e fibras de polietileno de altíssima densidade, atingem módulos de elasticidade e tensões de estiramento elevadíssimos, devido às cristalinidades muito altas. Em virtude da alta cristalinidade, estas fibras tendem a ser quebradiças, não sendo assim muito resistentes quando sob compressão. Entretanto, o fio da teia de aranha, apesar de não atingir os módulos de elasticidade extremamente altos de algumas fibras sintéticas, possui um alto alongamento de ruptura e é mais forte sob compressão. As principais aplicações seriam na fabricação de roupas e sapatos à prova d’água, cabos e cordas, cintos de segurança e pára-quadras mais resistentes, em revestimento antiferrugem, pára-choques para automóveis, tendões e ligamentos artificiais, coletes à prova de balas, etc.¹⁵⁰ Ainda é um desafio produzir a seda de aranha sintética, mas cientistas das Universidades Técnica de Munique (Alemanha) e Hebraica de Jerusalém (Israel), trabalhando conjuntamente, conseguiram os primeiros resultados em 2004.¹⁵¹ Além disso, recentemente (2006) dois pesquisadores da estação experimental da DuPont em Wilmington-EUA tiveram sucesso na produção de uma proteína com as mesmas características da proteína natural spodion 1 através da engenharia genética. Posteriormente, esta proteína poderá ser extraída das células vegetais e usada para fiar a seda.¹⁵²

A Tabela 16 apresenta um sumário das propriedades mecânicas das fibras naturais citadas neste trabalho. Como são produtos de origem natural, propriedades como tensão na ruptura e módulo de elasticidade não são apresentadas em valores absolutos, mas com uma faixa de valores que podem variar em função principalmente das condições climáticas e regionais de onde as fibras foram extraídas.



4.4.1 Inovações tecnológicas com fibras naturais

As fibras naturais apresentam algumas propriedades estruturais como resistência e leveza, que justificam sua aplicação tecnológica principalmente como reforço de matrizes cimentícias e poliméricas, melhorando a ductilidade e a absorção de energia na matriz.

A legislação da União Europeia e de alguns países asiáticos exige que 90% das peças de um automóvel sejam recicláveis até 2015,¹⁵³ impulsionando pesquisas que busquem substituir fibras sintéticas por fibras naturais nas peças estruturais dos automóveis. Os desafios para este tipo de aplicação estão em homogeneizar as propriedades das fibras, solucionar os problemas de adesão polímero/fibra, entender as influências causadas pelas fibras na cristalinidade da matriz e no processo de polimerização, processar polímeros e fibras a uma temperatura compatível a ambos, calcular possíveis problemas de degradação causados pela umidade da fibra, além de estudar a resistência destes compósitos ao fogo. Dentre estes fatores, a adesão polímero-fibra recebe papel de destaque. Vários tratamentos químicos são utilizados para compatibilizar estes materiais de naturezas diferentes. Os principais tratamentos são: a) solução aquosa de NaOH, b) a impregnação da fibra com polietileno dissolvido, c) a combinação dos tratamentos a) e b) e d) a impregnação das fibras com silanos, entre outros.



Tabela 16. Propriedades mecânicas de fibras naturais.

Tipo de fibra	Comprimento (mm)	Diâmetro (μm)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Ref.
Bambu	-	88-125	28,2-36	441-564	3,22	154,155
Sisal	-	50-300	9-38	230-2000	2-14	156,157
Juta	180-800	120-140	10-32	270-773	1,5-3,0	158,159,160
Algodão	-	-	5,5-12,6	287-597	3-10	161,162
Ramie	-	-	44-128	220-938	2,0-3,8	163,164
Celulose	0,9-1,2	12-30	45	200-1300	2-4	165,166
Coco	-	100-450	2-6,7	69,3-226	10-42	161,167
Curauá	-	-	30	915	3,9	168
Banana	2-300	3-250	7,7-32	468-1300	1-3	161,167

Apesar dos desafios empresas como Dieffenbacher, BASF, Rieter, Delphi e Cargill, só para citar algumas, estão envolvidas no desenvolvimento de compósitos com fibras naturais para aplicações tecnológicas, principalmente na indústria automobilística. A Tabela 17 apresenta alguns compósitos polímero / fibra que já estão sendo utilizados na indústria.

Tabela 17. Exemplos de partes automotivas fabricadas com fibras naturais

Parte do veículo	Material utilizado	Automóvel
Porta-luvas e porta objetos nos bancos	Fibras de algodão e celulose moldadas, sisal	Cadillac DeVille
Acabamento das portas	Compósito com sisal	SaturnL300; Vectra (Opel)
Forro dos bancos	Borracha natural com fibras de coco	Caminhões Mercedes-Benz
Forro do porta-malas	PP / PET com fibras de algodão	Chevrolet TrailBlazer

De maneira geral, a produção brasileira de fibras naturais ainda é feita de maneira rudimentar e sem aplicação de tecnologias contemporâneas, a não ser as aplicadas por multinacionais. A maior demanda para a utilização deste tipo de matéria-prima está na indústria automobilística e têxtil, através da substituição de fibra sintética. Aplicações tecnológicas mais sofisticadas dependem de tratamentos químicos caros, tóxicos e muitas vezes, pouco eficientes. Existem algumas vantagens na substituição de fibras sintéticas por outras de origem natural em materiais compósitos, principalmente pelo fator ambiental; contudo produtos que conseguiram agregar valor à fibra, em utilizações mais nobres, ainda são poucos.

4.5 Rejeitos de produção mineral e do agronegócio

A indústria química é uma importante fonte de matérias-primas para as indústrias de materiais e ela, por sua vez, tem sido fortemente baseada na disponibilidade de matérias-primas abundantes, baratas e freqüentemente indesejáveis.

Por outro lado, a produção mineral e o agronegócio geram grandes quantidades de resíduos que assumem características de problemas ambientais. Esforços de pesquisa e desenvolvimento bem focalizados podem perfeitamente transformar estes

problemas ambientais em soluções para o suprimento de matérias-primas para materiais.

O exemplo histórico mais importante é o do próprio petróleo. Ainda no século XIX, a ocorrência de petróleo em propriedades rurais no Oklahoma era uma desvantagem, devido à sua vinculação com a baixa produtividade agrícola da terra.¹⁶⁹ No século XX, o petróleo tornou-se uma das principais matérias-primas na produção de materiais, em todo o mundo.

Um exemplo brasileiro recente de transformação de um dejetos em matéria-prima é o da vinhaça resultante da produção de álcool. Despejada sem tratamento, a vinhaça sofre um processo de putrefação que produz uma repulsiva contaminação atmosférica. Despejada em rios, produz um grande aumento na demanda de oxigênio de cursos de água. Por essa razão, a vinhaça foi o agente causador de numerosos episódios de contaminação ambiental, até ser desenvolvida uma tecnologia do seu aproveitamento na reposição de nutrientes do solo, especialmente fósforo (P) e potássio (K).¹⁷⁰

A atividade industrial e agrícola sempre gera resíduos abundantes, em muitos setores. Um exemplo do setor agrícola é a casca do arroz, que já tem sido explorada como fonte de energia (em combustão) e de sílica microparticulada, abundante nas cinzas resultantes da sua queima, que é hoje um importante aditivo de cimentos Portland.¹⁷¹

Entretanto, há volumosos resíduos nas indústrias de carvão (piritas), fertilizantes (sílica e fosfogesso), xisto betuminoso (a fração mineral), entre outras, que hoje são problemas para os geradores de resíduos, seus vizinhos e as agências de controle ambiental. Urge encontrar aplicações, o que depende de um trabalho conjunto de pesquisadores, engenheiros e de profissionais que conheçam bem diferentes mercados e sejam capazes de, conjuntamente, formularem e executarem projetos de aplicação.

Um foco prioritário destes projetos seria o aproveitamento de potássio. Esse elemento é essencial à produção agrícola e o cloreto de potássio é o principal item da pauta de importações do setor químico no Brasil, montando anualmente a cerca de 1 bilhão de dólares.¹⁷² Portanto, trata-se de um item realmente importante para a economia nacional. Por outro lado, dejetos humanos incluem diariamente, cerca de 40 mg de potássio, o que significa que os quase 200 milhões de brasileiros dejetam diariamente

8 toneladas de potássio. A quantidade equivalente de cloreto de potássio, em base anual, monta a mais de 5 mil toneladas. A esse número devem se acrescentados os dejetos de gado, frango e outras espécies produzidas em larga escala, no Brasil. Portanto, o manejo de resíduos humanos e animais pode ser uma importante fonte de uma matéria-prima que hoje onera fortemente o comércio exterior brasileiro – e é essencial para a produção agrícola, portanto para a produção de materiais.

Projetos de aplicação promissores permitiram transformar o que, até recentemente, era considerado como rejeito de atividade industrial e um passivo ambiental, em fonte de matéria-prima para outros setores da indústria e, portanto, com valor econômico agregado.

A indústria siderúrgica, responsável pela produção do aço, gera, em média, 0,42 toneladas de rejeito por tonelada de aço produzida.¹⁷³ Cerca de 80% deste subproduto é composto pela escória, material constituído principalmente por calcário, sílica e óxido de ferro. Em 2006, a siderurgia brasileira gerou cerca de 10 milhões de toneladas de escória.¹⁷³ Até o fim da década de noventa, a escória tinha como destino únicos aterros industriais ou mesmo o abandono no meio ambiente, provocando contaminação do solo e da água.

O esforço conjunto de profissionais do setor siderúrgico e do setor acadêmico, com o apoio de agências de fomento, permitiu uma mudança de paradigma para o destino da escória.¹⁷⁴ Hoje, a escória é totalmente reaproveitada, sendo utilizada, principalmente, como matéria-prima para a produção de cimento.¹⁷³ Na produção de fibro-cimento (cimento combinado com fibra de vidro), o novo cimento produzido com a escória, também resultou em um material inovador: é mais resistente e barato que o fibro-cimento comum, proporcionando, não apenas sua substituição em alguns aplicações, mas também seu uso em novas aplicações.¹⁷⁵ Em adição ao benefício tecnológico e econômico, o reaproveitamento da escória agrega um dividendo ambiental, pois reduz o consumo de recursos minerais não renováveis, como o calcário e a argila, matérias-primas para a produção do cimento convencional.

A produção de alumínio é outra atividade industrial que gera um grande volume de rejeitos. Existe um elevado reaproveitamento, através da reciclagem, do alumínio produzido no Brasil.¹⁷⁶ Este atinge 36,7% (relação entre sucata de alumínio recuperada e consumo doméstico), mais que a média mundial de 29,3%. Entretanto, o

principal rejeito da produção de alumina (matéria-prima para produção de alumínio), conhecido como *lama vermelha*, ainda é destinado a depósitos de resíduos conhecidos como “lagos de disposição”. A lama vermelha é constituída por óxidos insolúveis (principalmente ferro, silício e alumínio) dispersos em um meio altamente alcalino.

A produção de alumina gera, em média, 0,9 tonelada de lama vermelha por tonelada de alumina produzida (o volume de rejeito gerado depende da qualidade da bauxita, minério utilizado para a produção de alumina).¹⁷⁷ Considerando que a produção brasileira de alumínio em 2005 foi de aproximadamente 5 milhões de toneladas, foram geradas 4,5 milhões de toneladas de lama vermelha. Além do enorme passivo ambiental, seu descarte custa à indústria de alumínio cerca de US\$ 3 por tonelada de alumina produzida,¹⁷⁸ custo econômico significativo, considerando o volume de rejeito gerado.

Um artigo recente mostra que existem iniciativas interessantes para o reaproveitamento do material contido na lama vermelha:¹⁷⁹ utilização como matéria-prima para produção de materiais para a construção civil (cimentos especiais, revestimentos cerâmicos, tijolos e telhas), como corretivos para solos ácidos ou pobres em ferro e como adsorvente para remoção de metais pesados, fósforo (fosfatos), nitrogênio (amônia e nitratos) e corantes, no tratamento de solos contaminados, efluentes líquidos e esgoto doméstico.

Apesar das diferentes possibilidades do reaproveitamento da lama vermelha e mesmo a comercialização de alguns produtos derivados do seu uso,¹⁷⁹ nenhuma das aplicações mostrou-se tecnológica e economicamente consolidada para o pleno reaproveitamento deste rejeito.¹⁸⁰ Este fato é retratado nas publicações do setor,^{176,177,181,182} que não reportam qualquer reaproveitamento da lama vermelha, mas apenas o seu descarte em lagoas de disposição. Portanto, urge a necessidade de iniciativas inovadoras, proporcionando uma perspectiva positiva para situação atual.

Recentemente a Alcoa, maior produtora mundial de alumínio, anunciou uma solução relativamente simples, porém inovadora: a utilização da lama vermelha para captação de gás carbônico.¹⁸³ Este procedimento permite, além da neutralização do rejeito, a redução de emissões de gás carbônico no ciclo de produção do alumínio. A implementação desta tecnologia iniciou-se em uma de suas unidades industriais na

Austrália. A Alcoa pretende capturar, utilizando-se desta nova tecnologia, cerca de 300 mil toneladas de gás carbônico por ano, o equivalente à emissão total de suas unidades na Austrália. No Brasil, onde abundam solos ácidos e extensamente lixiviados, esta estratégia pode ser associada à produção de corretivos de solo.

Os rejeitos do agronegócio, sejam estes resíduos vegetais ou animais, também oferecem oportunidades de reaproveitamento. Estes rejeitos são gerados em grandes volumes, em todas as atividades agrícolas no Brasil.¹⁸⁴ Alguns exemplos estão na Tabela 18.

Parte dos rejeitos do agronegócio é reaproveitada, principalmente como ração animal, na produção de fertilizantes orgânicos e como biomassa para geração de energia.^{184,185} Porém, estima-se que não sejam aproveitados, no Brasil, mais de 200 milhões de toneladas de rejeitos da atividade agroindustrial.¹⁸⁴

Tabela 18. Produção de matéria-prima e seus resíduos no Brasil em 2004

Matéria prima / resíduo	Produção Agrícola (ton)	Produção total de resíduos (ton)
Cana (bagaço)	396.012.158	59.401.824
Soja (restos de cultura)	51.919.440	80.746.839
Milho (palha e sabugo)	48.327.323	64.028.870
Mandioca (rama)	21.961.082	6.542.206
Arroz (casca)	10.334.603	2.937.094
Café (casca)	2.454.470	1.662.658

Na geração de energia, o rejeito é utilizado *in natura*, diretamente como combustível, sendo queimado em fornos e caldeiras. Processos mais inovadores utilizam-se do rejeito como matéria-prima na digestão anaeróbia para a produção de biogás (metano). O recente esforço governamental para a produção de biodiesel em larga escala,¹⁸⁶ vem influenciando fortemente o destino e os preços de gordura animal residual como o sebo bovino, suíno e de aves.

O biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais, oriundos de plantas oleaginosas (soja, girassol, mamona, entre outras) ou de gorduras de origem animal. A aplicação

usual do sebo tem sido a indústria de saboaria,¹⁸⁷ apesar de utilizações nas indústrias de cosméticos, ração animal e indústria química.¹⁸⁸

Recentemente, porém, o sebo tem sido usado diretamente como combustível em caldeiras.^{188,189} Apesar de ter um poder calorífico 10% inferior ao óleo combustível, ocorre uma redução de cerca de 8% nos custos de operação das caldeiras, por conta de diferenças de taxaço de impostos entre o sebo e o óleo combustível, além da redução da poluição, com grande redução na emissão de material particulado.¹⁸⁹ Tratando-se de um combustível oxigenado, o sebo queima de maneira mais completa que o óleo combustível, produzindo menos fuligem.

Além disso, o sebo bovino também tem sido utilizado na produção de biodiesel por parte dos frigoríficos. A Fertibom Indústrias Ltda iniciou suas operações em janeiro de 2006¹⁹⁰ e o Grupo Bertin inaugurou sua usina em Lins em agosto do corrente ano, com capacidade de 110 milhões de litros de biodiesel por ano, produzidos em regime contínuo.¹⁹¹ O aumento da demanda pelo sebo tem se refletido no seu preço de mercado, com aumento muito superior àquele registrado para a carne bovina.¹⁹⁰ A nova forma de reaproveitamento do sebo pressionou sua cotaço, fazendo o preço dobrar em apenas um ano: passou de R\$ 550 / ton (fevereiro/2006) para R\$ 1.100 / ton (janeiro/2007),¹⁹² sendo ainda vantajoso quando comparado com a cotaço do óleo de soja (R\$ 1.667,50 / ton; janeiro/2007).¹⁹³

A utilização de processos biotecnológicos é outra possível estratégia para o reaproveitamento de rejeitos da agroindústria.^{194,195} Dentre as técnicas de bioprocessamento, destaca-se o uso de processos fermentativos, largamente utilizados para a obtenço dos mais diferentes produtos.¹⁹⁶ Neste contexto, a fermentação em estado sólido possui potencial considerável para o reaproveitamento rejeitos.

O processamento biotecnológico através da fermentação em estado sólido ocorre através da ação de microorganismos (bactérias) sobre os componentes do rejeito sólido (sem presença de água livre), utilizando-os como nutrientes para o crescimento microbiano.^{197,198} A escolha adequada do microorganismo permite a bioconversão do rejeito em substâncias com valor maior agregado, utilizadas por indústrias de diferentes setores, como por exemplo: enzimas, hormônios, ácidos orgânicos, aromas, pigmentos, entre outros. A Tabela 19 lista algumas possibilidades de reaproveitamento



de alguns rejeitos industriais, os microorganismos utilizados e a substância obtida através do processo fermentativo.¹⁹⁷

Tabela 19 – Produtos que podem ser obtidos por fermentação em estado sólido a partir de diferentes rejeitos.

Produtos	Microorganismos principais	Substratos (rejeitos)
Enzimas		
Pectinases	<i>Lentinus edodes</i>	Resíduos de frutas
	<i>Aspergillus carbonarius</i>	Farelo de trigo
	<i>Aspergillus niger</i>	Polpa de café
Hemicelulases	<i>Trichoderma longibrachiatum</i>	Farelo de trigo
	<i>Aspergillus tamaritii</i>	Farelo de trigo / Sabugo de milho / Bagaço de cana
Celulases	<i>Trichoderma reesei</i>	Palha de trigo
Amilases	<i>Aspergillus niger</i>	Farelo de trigo
	<i>Aspergillus niger</i>	Resíduos de chá
Protease	<i>Rhizopus oryzae</i>	Farelo de trigo
Lipases	<i>Penicillium restrictum</i>	Torta de babaçu
Fitase	<i>Aspergillus niger</i>	Farelo de trigo / Farinha de soja
Tanase	<i>Aspergillus niger</i>	Farelo de trigo
Substâncias orgânicas		
Ácido cítrico	<i>Aspergillus niger</i>	Resíduo de maçã
	<i>Aspergillus niger</i>	Bagaço de cana
	<i>Aspergillus niger</i>	Resíduos de goiaba
	<i>Aspergillus niger</i>	Resíduos de abacaxi
Ácido giberélico	<i>Gibberella fujikoroii</i>	Farelo de trigo
Carotenóides	<i>Penicillium sp.</i>	Sabugo de milho

A lista reproduzida acima não é exaustiva e um sem número de possibilidades para a produção de várias substâncias, utilizando diferentes microorganismos e rejeitos da agroindústria, são reportados em periódicos da área.^{194,199}

O desenvolvimento da fermentação em estado sólido para a aplicação em escala comercial ainda é incipiente; o Japão é o país que explora mais ativamente esta tecnologia, devido à extensa utilização de processos fermentativos em estado sólido, principalmente para a preparação de 'shoyo' (processo Koji). Biorreatores são comercializados para este fim,²⁰⁰ além de serem adaptados para a produção de outras substâncias de interesse industrial: cerca de 20% do ácido cítrico produzido no Japão é obtido através de fermentação em estado sólido, utilizando farelo de trigo.²⁰¹ A Índia também possui know-how no desenvolvimento de biorreatores comerciais para processos fermentativos em estado sólido.^{202,203}

O Brasil possui grupos de pesquisas ativos na área,^{197,204,205} porém não há registro de utilização de processos fermentativos em estado sólido em nível comercial. Esta situação é resultado do pouco know-how relacionado à engenharia do processo. Porém, com o contínuo desenvolvimento tecnológico,^{206,207} o processo pode difundir-se, tornando-se economicamente atrativo, o que proporcionaria substancial agregação de valor para uma parte dos mais de 200 milhões de toneladas de rejeitos produzidos pela atividade agroindustrial brasileira.

4.6 Análise e caracterização (mineral e vegetal)

Várias técnicas de caracterização e análise são utilizadas como ferramenta de trabalho na pesquisa, desenvolvimento e inovação em materiais, especialmente os mais complexos e sofisticados.²⁰⁸⁻²¹³ O objetivo geral das análises é avaliar tanto as características de insumos utilizados como matérias-primas, como as propriedades dos materiais obtidos a partir das mesmas.

Para essa finalidade, as técnicas utilizadas são classificadas em técnicas de *caracterização física* ou de *análise química*, de acordo com o tipo de informação que fornecem. A Tabela 20 apresenta uma relação das técnicas analíticas mais utilizadas na pesquisa de materiais.²⁰⁸⁻²²⁰

Dentre as técnicas listadas na Tabela 20, geralmente se utilizam duas ou mais delas, em um mesmo trabalho de caracterização e análise, pois as diferentes técnicas

forneem dados complementares.²²¹ Para exemplificar esse aspecto, será descrito o papel de algumas delas no contexto dos insumos e materiais abordados nesse relatório.

Por exemplo, no caso de argilas e dos materiais obtidos a partir das mesmas, como vidros especiais e cerâmicas supercondutoras, são realizadas análises por: XRF, XRD, DTA, DSC, DMA e microscopias. As duas primeiras técnicas permitem determinar a composição química e mineral; com as técnicas de DTA e de DSC avalia-se o comportamento da amostra em função da temperatura e da quantidade de calor envolvida nas mudanças de fase, em decorrência da temperatura, respectivamente.

Tabela 20. Técnicas analíticas usadas no estudo de materiais ²⁰⁸⁻²²⁰

Técnicas de caracterização morfológica, térmica, mecânica, óptica, reológica e magnética	Técnicas de determinação de composição química
1- microscopias: eletrônica de varredura, de transmissão, de força atômica e óptica 2- análise térmica diferencial, DTA 4- calorimetria diferencial de varredura, DSC 3- análise termo-gravimétrica, TGA 4- ensaios mecânicos e dinâmico-mecânicos 5- difração de raios-X, elétrons e nêutrons 6- espalhamento em baixo ângulo de raios-X, luz e nêutrons 7- ressonância paramagnética eletrônica, magnética nuclear e magnetização 8- ensaios físicos com reômetros e viscosímetros	1- espectrometria de emissão óptica em plasma, ICP OES 2- espectrometria de massas com fonte de plasma, ICP-MS 3- espectroscopia: no infravermelho, no ultra-violeta e visível 4- difratometria de raios-X, XRD 5- fluorescência de raios-X, XRF 6- micro-análise por energia dispersiva de raios-X (EDS) 7- ressonância magnética nuclear, RMN

Por meio das análises dinâmico-mecânicas, determinam-se as propriedades mecânicas (resistência à tração, impacto e flexibilidade). As análises de microscopia

permitem avaliar o tamanho das partículas que compõem a amostra, bem como a sua forma e estruturação no material.^{215,216,222-224}

Para compósitos de fibras naturais/polímeros,^{217,225-227} polímeros derivados de óleos vegetais,^{218,228} borracha natural e materiais derivados,^{219,229-233} as mesmas técnicas empregadas para as argilas também são usadas, além de ensaios reológicos, que são mais freqüentemente usados para esses materiais.

No caso dos óleos vegetais que são usados nas indústrias alimentícia e cosmética, as análises usadas são um pouco diferentes. Emprega-se um conjunto de ensaios físico-químicos para determinar: umidade e material volátil, teores de lipídeos, de ácidos graxos livres e de peróxidos, índices de refração, de iodo e de saponificação, impurezas insolúveis em éter de petróleo, estabilidade oxidativa, ponto de fumaça e parâmetros sensoriais (aspecto, cor, odor e sabor).^{234,235} Além disso, também pode-se empregar técnicas cromatográficas e/ou de espectrometria de massas, que possibilitam identificar as moléculas que compõem o óleo²³⁶⁻²³⁸ e substâncias contaminantes,^{239,240} principalmente pesticidas. A avaliação de óleos como matéria-prima é, portanto, uma tarefa bastante sistemática e demorada.

Muitas vezes se encontram referências a uma “análise completa” de algum produto, mas não existe nada que se aproxime desse conceito. O trabalho de caracterização é quase sempre complexo e demorado, pois para cada tipo de insumo/material exige um preparo de amostra específico, bem como técnicas analíticas mais adequadas. Conseqüentemente, o estudo de insumos naturais produzindo um conhecimento prévio e objetivando futuras aplicações é ainda escasso. Mesmo as argilas e os óleos naturais, que são usados pelo setor produtivo para aplicações convencionais e em grande escala, não são caracterizados e/ou mapeados o suficiente,^{215,223,241} para se poder prever o seu comportamento em variadas situações.

A correlação entre as características de matérias-primas e propriedades dos respectivos materiais relevantes para sua aplicação é demonstrada no caso de argilas, nos trabalhos de Ayari *et al*²²⁰ e Coelho *et al*.²⁴² A cor branca e a baixa granulometria das partículas que constituem as argilas caulínicas tornam-nas apropriadas para o uso na indústria de papel, cerâmica e plásticos brancos. Por outro lado, as argilas bentoníticas podem ser brancas ou não, dependendo da presença de alguns metais em sua composição. Os metais Li, Na, K e Ca conferem a cor branca, enquanto Fe, Cr



e Ni conferem outras cores. Logo, para a obtenção de produtos onde a cor é indesejável, apenas alguns tipos podem ser usados ou a quantidade de metais como Fe, Cr e Ni deve ser monitorada.

Assim, podem-se apontar alguns exemplos de informação analítica que é necessária para um melhor conhecimento e aproveitamento desses recursos naturais, mostrados na Tabela 21.

Trabalhos como os citados na Tabela 21 são importantes para compor bancos de dados sobre os recursos naturais brasileiros, como aqueles que estão sendo elaborados pelo IBGE para solos e vegetação.²⁴³ Alguns desses trabalhos^{215,223} são bastante completos, mas são ainda insuficientes ao se considerar a diversidade dos recursos minerais e vegetais do Brasil e a própria extensão do país.

Tabela 21. Exemplos de informações necessárias para um melhor aproveitamento de recursos naturais, como as argilas e os óleos vegetais.

Matéria-prima	Origem	Número de amostras	Informações obtidas e aplicações possíveis
Argila	Região de Boa Vista, PB ²¹⁵	37	Composição química de tipos de argilas bentoníticas
	Região de Campos, RJ ²¹⁶	5	Composição mineral e impurezas
	Várzeas dos rios Paraná e Paranapanema, SP ²²³	8	Composição mineral
Óleos vegetais	Sementes de laranja, maracujá, tomate e Goiaba ²³⁴	4	Parâmetros físico-químicos dos óleos Possível uso em alimentos e cosméticos

Outro aspecto importante, relacionado a um melhor aproveitamento dos recursos naturais, é a preservação do ambiente e a sustentabilidade das tecnologias, novas ou não. Neste cenário se enquadram os rejeitos industriais, que para terem uma disposição e/ou aproveitamento adequados, precisam ser analisados e suas propriedades devem ser conhecidas.

Os trabalhos de Oliveira *et al.*²³⁰ e Kobori *et al.*²³⁴ são exemplos de pesquisas que procuram responder a essa questão. No primeiro,²³⁰ avaliou-se o uso de resíduos de EVA (etileno-acetato de vinila, proveniente da indústria calçadista) como carga em borracha natural, produzindo compósitos. Estes foram caracterizados por DMA e os

Centro de Gestão e Estudos Estratégicos 69
Ciência, Tecnologia e Inovação

resultados mostraram que a adição de EVA não alterou, significativamente, as propriedades mecânicas da borracha natural. Portanto, esse resíduo pode ser aproveitado como carga. No outro trabalho,²³⁴ os autores determinaram vários parâmetros físico-químicos de óleos extraídos de sementes de frutas, que hoje são rejeitos da indústria de alimentos. Comparando-se as características dos óleos estudados com aquelas consideradas adequadas para consumo humano ou uso cosmético, conclui-se que sementes de laranja, maracujá e goiaba podem ser aproveitadas como matéria-prima de óleo vegetal.

Ainda nesta linha, um estudo de Borges *et al.*²⁴⁴ mostrou que sementes de umbu, planta típica do semi-árido, é uma boa fonte de alguns minerais (P, K, Mg, Fe e Cu). Essas sementes poderiam ser utilizadas pela indústria alimentícia como fonte adicional de minerais quando é necessário (ou desejável) enriquecer o valor nutricional de produtos.

Entretanto, as técnicas de análise que podem ser usadas na caracterização de insumos naturais também merecem mais atenção, tanto no nível de aplicações mais direcionadas como no desenvolvimento instrumental e metodológico. Tem havido pouca pesquisa, especialmente no Brasil, no sentido de aperfeiçoar as técnicas e métodos existentes.^{214,221} Recomenda-se uma maior utilização e desenvolvimento de técnicas de *screening* e *high-throughput screening* (HTS), bem como o de análises em campo, que são úteis para caracterizar as matérias-primas no seu local de origem.

Técnicas de *screening* são técnicas de análise que possibilitam identificar, rapidamente, características específicas de um material.

Uma técnica com essas características foi desenvolvida, recentemente, pela Embrapa Instrumentação Agropecuária, em São Carlos, para medidas ultra-rápidas da quantidade e qualidade de óleos vegetais presentes em sementes que são candidatas para uso na fabricação de biodiesel.²⁴⁵

A técnica se baseia na ressonância magnética nuclear, apresenta uma elevada frequência analítica e, por não ser “destrutiva”, isto é, não exige tratamento químico da amostra, também não gera resíduos, o que é uma vantagem ambiental do uso da mesma.²⁴⁵

A técnica referida se mostra bastante adequada para um controle de qualidade de sementes para produção de biodiesel, pois permite selecionar com rapidez as amostras com alta produtividade, que apresentam um espectro de ressonância característico. Entretanto, o equipamento construído tem um custo muito elevado, sendo necessário aperfeiçoá-lo no sentido de reduzir o custo e viabilizar o seu uso pelo setor produtivo.²⁴⁵

Para análises inorgânicas vale destacar as técnicas de XRF²⁴⁶ e espectrografia,²⁴⁷ que são técnicas consolidadas para a análise dos elementos constituintes de uma amostra e que possuem equipamentos em versões portáteis.

Além dessas, uma outra possibilidade para a análise elementar, porém menos usual no Brasil, é a técnica de LIBS (espectroscopia de emissão em plasma induzido por *laser*). Trata-se de uma técnica com as mesmas aplicações que as anteriores e muito semelhante à espectrografia, mas com a vantagem de poder ser usada para amostras não condutoras, como materiais vítreos e cerâmicos.²⁴⁸

Como esta técnica ainda está em desenvolvimento, especialmente na parte instrumental, é possível aprimorá-la visando também à análise da porção orgânica das amostras. Para isso existe a perspectiva de acoplá-la à espectroscopia RAMAN em um mesmo equipamento.²⁴⁸ Conseqüentemente, é desejável que sejam feitas pesquisas para consolidar esse aprimoramento, que será uma opção importante a se somar às ferramentas analíticas para *screening*.

Por outro lado, análises mais completas também poderiam ser realizadas utilizando-se as técnicas de XRF e espectrografia se estas fossem empregadas em conjunto com métodos quimiométricos. Tais métodos permitiriam estender o seu leque atual de aplicações, que são, basicamente, as análises elementares.

Alguns estudos nesta linha estão sendo feitos com o uso do espalhamento de raios-X, medido com a técnica de XRF e análise multivariada. Este recurso está possibilitando identificar espécies orgânicas em algumas matrizes, como óleos vegetais e álcoois.^{249,250} Neste momento, as metodologias desenvolvidas se aplicam à classificação (ou diferenciação) de óleos vegetais comestíveis e de álcoois, visando monitorar adulterações em produtos industrializados desses materiais. Logo, conseguir quantificar as substâncias orgânicas e não apenas identificá-las é um

desafio futuro para a técnica de XRF e de especial importância para a monitoração de substâncias tóxicas²⁵¹ e poluentes em produtos agrícolas.

Em suma, a caracterização e análise de recursos minerais e vegetais está diretamente relacionada à produção de materiais, novos materiais, aproveitamento de rejeitos e sustentabilidade. O trabalho analítico se faz presente em todas as etapas do setor produtivo e tem sido focado na seleção de matérias-primas apropriadas para se obter produtos de boa qualidade. Entretanto, para um melhor aproveitamento dos recursos naturais como matérias-primas, necessita-se realizar pesquisas sistemáticas e mais abrangentes sobre a caracterização e mapeamento de insumos como argilas, borracha natural e óleos vegetais (especialmente os amazônicos,²⁵² devido ao interesse da indústria cosmética sobre os óleos desta localidade). Além disso, é de grande valia que as técnicas de análise atualmente utilizadas para *screening* sejam aprimoradas e que os resultados obtidos sejam divulgados e facilmente acessados.

5 Sustentabilidade: a fixação de carbono e nitrogênio

Qualquer discussão sobre a produção de matérias-primas de origem vegetal ou animal tem de incluir uma análise da sua sustentabilidade. Para isso, é necessário considerar a qualidade do solo, dos reservatórios e mananciais de água, a fixação de carbono e o hidrogênio no solo bem como o suprimento e reposição de nutrientes (N, P, K) e de um grande número de oligoelementos.

A propósito, é preciso considerar uma característica muito importante dos solos da maior parte do território brasileiro, especialmente no Sudeste, Centro-Oeste e Norte: eles são pobres em muitos componentes minerais. Isso é devido à idade dos terrenos e ao clima que prevalece há dezenas de milhares de anos, do qual as chuvas ácidas são uma componente importante. A fixação de carbono nos solos tem dois aspectos importantes: ela é um objetivo da agenda de mitigação das mudanças climáticas globais e é um mecanismo de melhoria da qualidade dos solos, essencial à sustentabilidade da produção agrícola.

Por outro lado, ela tem um efeito positivo na mobilização de potássio, fósforo e outros elementos encontrados em rochas, tornando-os mais disponíveis aos vegetais e, portanto reduzindo a necessidade de uso de fertilizantes.

A fixação do nitrogênio também é beneficiada pelo aumento no teor de matéria orgânica no solo. Por outro lado, é uma importante estratégia de sustentabilidade



porque permite uma redução no gasto de energia e de hidrogênio com o processo Haber-Bosch.

O Brasil tem um sucesso econômico e ambiental muito importante na fixação de nitrogênio a solos, no caso da soja. A soja brasileira é inoculada com microorganismos fixadores, o que produz uma importante redução no consumo de fertilizantes nitrogenados e cria uma vantagem para os custos de produção da soja brasileira, se comparada à norte-americana.

A fixação de carbono e nitrogênio aos solos é conseguida utilizando-se boas práticas agrícolas. Portanto, é um objetivo que interessa à sustentabilidade tanto quanto à economicidade da produção de matérias-primas vegetais e animais.

6 O caso do enxofre: múltiplas conexões

O caso do enxofre merece ser discutido, como um exemplo das múltiplas conexões entre a produção de materiais e energia, bem como das suas relações com o aproveitamento de resíduos industriais.

O enxofre é a matéria-prima menos abundante, entre as que são usadas na produção de ácido sulfúrico, que por sua vez é o produto que a indústria química fabrica em maior volume, em todo o mundo. Os Estados Unidos produzem cerca de 50% do total global e os outros maiores produtores são todos países muito desenvolvidos. Este ácido é largamente usado em um sem-número de indústrias, fazendo parte de qualquer cadeia produtiva hoje existente no mundo, em maior ou menor escala.

O Brasil não tem depósitos de enxofre de qualidade adequada ao processo catalítico atual e o enxofre disponível internamente, até os anos 60, era o contido na pirita existente no carvão brasileiro. Nos anos 60 teve início, no Brasil, o aproveitamento do enxofre existente no petróleo, onde ele é altamente indesejável devido ao seu papel poluente em atmosferas urbanas. Hoje, as unidades industriais que queimam enxofre para fazer ácido sulfúrico são também co-geradoras de energia, devido ao seu elevado calor de combustão.

Em um cenário de carência de petróleo, surgirá também uma carência de enxofre. Portanto, é preciso investigar a possibilidade de produção de enxofre a partir de matérias-primas vegetais ou de resíduos industriais e agrícolas, além de dejetos. Essa possibilidade existe, principalmente na forma de gás sulfídrico e de mercaptanas, que

são gases produzidos em qualquer processo de fermentação anaeróbica. De fato, biodigestores de todos os tipos produzem estes gases, extremamente malcheirosos e que devem ser sempre removidos por lavagem antes do uso.

Portanto, a desulfurização de gases produzidos em fermentação anaeróbica de resíduos industriais, agrícolas ou municipais é uma fonte de enxofre, análoga ao petróleo. Dentro de um conceito de biorefinarias, esta pode tornar-se uma fonte renovável de enxofre e (como ocorre atualmente), de energia mantendo assim a disponibilidade de ácido sulfúrico para atividades industriais.

Essa questão deve ainda ser vista de um outro ângulo. O ácido sulfúrico, produzido em enormes quantidades, está explicitamente presente em muitos poucos produtos acabados. Portanto, ele é um intermediário que termina seu ciclo de vida na forma de sulfatos, em depósitos de resíduos ou em efluentes de vários tipos. Entretanto, a redução desses sulfatos, por métodos fermentativos ou por reação com materiais carbonosos, deve permitir a reciclagem do enxofre através da formação inicial de sulfetos ou mercaptanas, seguida da sua transformação em enxofre puro.

7 Propostas

As questões tratadas neste texto envolvem diferentes estágios de conhecimento e de desenvolvimento científico e tecnológico do tema. O seu tratamento deverá ser feito através de diferentes estratégias, que estão resumidas a seguir:

1. Levantamento de fontes de matérias-primas para materiais.
2. Caracterização de matérias-primas potenciais de materiais, de origem natural.
3. Desenvolvimento de materiais obtidos de fontes renováveis ou de reciclagem de materiais e dos respectivos processos.
4. Investigação inicial de produtos e processos inovadores, que hoje não façam parte do estado da arte de aproveitamento de matérias-primas naturais.

7.1 Levantamento de fontes de matérias-primas para materiais

Neste caso, é preciso inicialmente reconhecer o pouco conhecimento das características geológicas do território nacional, com o grau de detalhe necessário para a produção de matérias-primas para materiais avançados. Um exemplo é o das

mudanças recentes no cenário da produção cerâmica para a construção civil, no território nacional. O estado de São Paulo assumiu, nas últimas duas décadas, uma posição de grande destaque devido à constatação da existência de grandes depósitos de materiais argilosos que, com uma mínima preparação, prestam-se à produção de cerâmica vermelha e branca de muito boa qualidade. Não se trata de uma descoberta revolucionária, nem do ponto de vista geológico, nem do ponto de vista tecnológico. Certamente, não há nada neste trabalho que justifique patentes importantes ou publicações destacadas no Web of Science. Nem mesmo houve noticiário na imprensa, que valorizasse o fato. Entretanto, ele é óbvio para quem observa o brotamento intensivo de novas indústrias cerâmicas na região de Santa Gertrudes e Cordeirópolis, em uma região do estado que já era intensamente ocupada na segunda metade do século 19. O fato só adquiriu notoriedade nacional no recente episódio de ameaça de suprimento de gás natural, quando as cerâmicas paulistas apareceram entre os maiores consumidores de gás do país.

Portanto, é essencial que seja feito um trabalho contínuo e sistemático de conhecimento do território e de detecção de realidades minerais que hoje jazem desconhecidas ou sub-aproveitadas. Esse trabalho poderia beneficiar-se imensamente de uma atividade investigativa realizada por professores de escola fundamental e secundária, engenheiros e trabalhadores de prefeituras, agrônomos e técnicos extensionistas e mais os portadores de saberes tradicionais, que podem deter informações que, postas neste contexto, se tornem preciosas.²⁵³

O caso de matérias-primas vegetais está ligado às questões da biodiversidade, de um lado, e ao conhecimento das cadeias de produção vegetal e animal, de outro. Neste caso, a iniciativa privada mostra às vezes um grande dinamismo e capacidade inovativa. Por outro lado, observa-se também uma dicotomia entre as atividades privadas, de governo e de pesquisadores mantidos pelo governo. Por exemplo, ramnose é um açúcar que tem aspectos muito atraentes na produção de tensoativos, que por sua vez são essenciais à produção de muitos materiais poliméricos. A principal fonte de ramnose,²⁵⁴ no mundo, é uma empresa brasileira, a PVP S/A, que opera no Piauí. Na Plataforma Lattes, uma busca feita sobre esta palavra chave mostrou a existência de pelo menos oito grupos de pesquisa atuando na área. Entretanto, não foi possível detectar nenhuma conexão entre os grupos que aparecem na plataforma Lattes e a empresa PVP.

7.2 Caracterização de matérias-primas potenciais de materiais, de origem natural

Este tipo de trabalho está associado ao anterior, mas ele trata mais de identificar, com o suficiente detalhe, características especiais de materiais comuns, agregadoras de valor. Para ilustrar as situações que podem ocorrer, são apresentados dois casos.

O primeiro é o de uma empresa de mineração, cujo pessoal percebeu que uma jazida de calcáreo tinha um teor de sílica muito baixo.²⁵⁵ Esta jazida se situa no estado do Mato Grosso. O teor reduzido de sílica confere ao carbonato de cálcio extraído dessa jazida uma abrasividade muito baixa, que é muito apreciada pelas empresas fabricantes de papel, pois ela implica em um menor desgaste de partes componentes das grandes e caras máquinas usadas na produção de papel. Em consequência, o carbonato de cálcio, simplesmente extraído, moído e classificado consegue um sobrepreço muito significativo. Outros exemplos desse tipo são conhecidos de todas as pessoas que têm alguma relação com a produção mineral ou com o uso de produtos minerais.

O segundo se refere ao uso de celulose para a produção de fibras semi-sintéticas de celulose, que surgiram no mercado consumidor na década de 1980. Este processo, então revolucionário, é baseado na dissolução de celulose em dimetilformamida na presença de cloreto de lítio, seguida da sua fiação em banhos coagulantes. Portanto depende criticamente da solubilidade completa da celulose utilizada. A empresa que introduziu o produto inicialmente, a Courtaulds, utilizou como fonte de celulose uma espécie única, não-tradicional na produção de celulose e plantada em uma região definida nos Estados Unidos. As razões dessa alta especificidade não foi divulgada em detalhe, mas se pode supor que ela esteja ligada à características químicas, micro e nano-estruturais da celulose desta fonte específica, que lhe confirmam uma vantagem importante sobre celulosas amplamente usadas, por exemplo, pela indústria de papel.

Este trabalho de caracterização está estreitamente vinculado às necessidades de uso de cada produto e principalmente dos processos em que ele será utilizado. Portanto, trata-se de características que o produtor da matéria-prima, isoladamente, nunca pode perceber. Isso depende muito de trabalho em equipe e também de um comportamento ético por parte de cada pessoa envolvida. O que é mais importante é que trata-se de informações que uma “análise completa” provavelmente não revelará, porque os

dados envolvidos são mais específicos do que os requeridos pelos ensaios de determinação de conformidade usuais.

7.3 Desenvolvimento de materiais obtidos de fontes renováveis ou de reciclagem de materiais e dos respectivos processos

A justificativa para este tipo de trabalho é o grande número de possibilidades abertas pelas novas tecnologias para a criação de novos materiais avançados, a partir de substâncias químicas e matérias-primas bem conhecidas. O melhor exemplo, já tratado neste texto, é o dos nanocompósitos de polímero e argila, no qual “commodities” já bem conhecidas e exploradas são combinadas formando produtos revolucionários, com propriedades até aqui inexistentes em quaisquer materiais. Esse tipo de trabalho tem um atrativo muito grande, quanto à segurança toxicológica e ambiental dos produtos gerados por ele: não requer a introdução precipitada de componentes e substâncias novas, que tragam riscos devido à própria falta de informação sobre as suas propriedades.

Podemos comparar os nanocompósitos de polímeros e argilas com os nanocompósitos de polímeros e nanotubos de carbono: no primeiro caso, são usadas substâncias bem conhecidas. As argilas, em especial, são familiares à espécie humana há milênios fazendo parte do convívio de bilhões de pessoas. Portanto, há pouco a temer, do ponto de vista de segurança destes materiais. Já o mesmo não pode ser dito dos nanotubos de carbono e mesmo de nanopartículas obtidas recentemente, cujos efeitos sobre seres humanos e ecossistemas são, na melhor das hipóteses, pouco conhecidas.

A reciclagem oferece um grande número de oportunidades econômicas e é uma exigência de qualquer sistema que se pretenda sustentável. Observando-se o tratamento dado aos resíduos municipais e industriais, no Brasil, torna-se óbvio que as possibilidades da reciclagem são amplamente ignoradas, ainda hoje.

Por isso mesmo, é preciso lembrar alguns fatos importantes:

- 1) O uso de latas de alumínio para armazenar bebidas seria completamente inviável, se dependesse apenas de alumínio virgem. O uso do alumínio reciclado, que consome muito menos energia do que a produção do alumínio

virgem, torna essa tecnologia economicamente viável e cria oportunidades econômicas para muitas pessoas cujas oportunidades de renda são muito piores do que esta.

- 2) O PET, também usado em embalagens de bebidas e freqüentemente apontado como causador de poluição ambiental, pode ser reciclado gerando resultados econômicos importantes. Durante muitos anos (e talvez até o momento presente) a maior recicladora de PET do Brasil, situada na cidade de Jundiaí, pertencia à mesma empresa que é a maior produtora de PET nesse país. Isso revela um fato simples: o produtor de um material, tendo domínio do mercado ou de parte dele, tem como aproveitar o material em suas diferentes formas encontrando para o material reciclado nichos de mercado compatíveis com as suas características.

7.4 Investigação inicial de produtos e processos inovadores, que hoje não façam parte do estado da arte de aproveitamento de matérias-primas naturais.

Os exemplos utilizados para ilustrar esse tipo de atividade são dois: o dos pigmentos brancos à base de fosfato de alumínio²⁵⁶ e o dos nanocompósitos de látex e argila,²⁵⁷ que foram desenvolvidos no laboratório dos autores desse estudo.

Relatos detalhados sobre os pigmentos de fosfato de alumínio foram publicados recentemente^{258,9} e não serão repetidos aqui. Entretanto, é preciso destacar que esse resultado dependeu fortemente de duas idéias:

- 1) Sólidos inorgânicos amorfos são uma classe negligenciada de substâncias químicas, ainda pouco conhecidas apesar da sua aparente simplicidade. Certamente poderão ainda ser exploradas na criação de muitos produtos.
- 2) Um material pode valer muito mais pelas funções que pode exercer do que pelas suas propriedades intrínsecas. Excetuando-se uns poucos casos excepcionais, como por exemplo o do ouro e outros metais preciosos, é sempre possível substituir um material por outro desde que seja atingido o mesmo conjunto de propriedades necessário ao seu uso. O fosfato de alumínio, se depender apenas de suas propriedades intrínsecas, não pode competir com o óxido de titânio, como pigmento. Entretanto, o fosfato de alumínio nanoestruturado tem excelentes propriedades de pigmentação.



Já no caso dos nanocompósitos de látex e argila, a idéia central se baseou nas experiências do grupo no estudo de látexes e de nanocompósitos, separadamente. Estas permitiram que o grupo adotasse um caminho divergente daquele mais freqüente na literatura científica e de patentes, que se mostrou produtivo dos pontos de vista científico e econômico.

Cientificamente, os resultados obtidos mostraram a importância das ligações eletrostáticas na nanoestruturação de materiais, até aqui praticamente negligenciada e que é hoje tema de uma tese de doutorado, que está sendo elaborada no grupo dos autores. Essa possibilidade muda paradigmas da formação de compósitos, nanocompósitos e blendas, criando muitas novas possibilidades de criação de novos materiais. Do lado econômico, já estão em ensaios produtos baseados nestes materiais, que até aqui estão mostrando propriedades notáveis face aos “benchmarks” globais.²⁵⁹



Referências

- ¹ Neste texto. "material avançado" ou "novo material avançado" é o material cuja produção tem sido beneficiada por um fluxo contínuo de intenso de novos aportes científicos ou tecnológicos.
- ² GALEMBECK, F. Materiais: Progressos e Perspectivas, **Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, 1997.
- ³ LIPINSKY, E.S., Fuels from biomass: integration with food and materials systems, **Science**, v. 199, 644-651, 1978.
- ⁴ Um bom exemplo de propriedade surpreendente de um metamaterial é o índice de refração negativo, http://lges.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lges_news/lges_news_cit/lges_news_2006/lges_news_novidades_810.html
- ⁵ <http://www.chemicalvision2020.org/>
- ⁶ <http://www.chemicalvision2020.org/nanotechnology.html>
- ⁷ GALEMBECK, F., documento publicado pelo MCT, disponível em http://www.mct.gov.br/upd_blob/0007/7608.pdf
- ⁸ <http://www.biphorpigments.com>
- ⁹ ROSSETO, R., SANTOS, A.C.M dos, GALEMBECK, F., **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, 1465-1472, 2006.
- ¹⁰ http://www.lisina.com.br/noticias/noticias_destaque.asp?Acao=Noticia&ea_id=292
- ¹¹ <http://news.bbc.co.uk/1/hi/sci/tech/889951.stm>
- ¹² GALEMBECK, F., New Trends in the Chemical Industry, In: **1st Brazilian Workshop on Green Chemistry**, Fortaleza, 18-21/11/2007.
- ¹³ <http://www.iupac.org/publications/pac/2002/pdf/7412x2271.pdf>
- ¹⁴ <http://www.velocys.com/news/industry.php?id=8>
- ¹⁵ http://www.aist.go.jp/aist_e/latest_research/2006/20060220/20060220.html
- ¹⁶ http://www.lonza.com/group/en/company/news/publications_of_lonza.-ParSys-0002-ParSysdownloadlist-0001-DownloadFile.pdf/1_050510_Microreactor%20Technology%20A%20Revolution%20for%20the%20Fine%20Chemical%20and%20Pharmaceutical%20Industries.pdf
- ¹⁷ <http://www.bhrgroup.co.uk/confsite/pi05home.htm>
- ¹⁸ http://www.lionixbv.nl/download/html/Siemens%20Webzine%20PoF%2002_02-Lilliputian%20Factories.htm
- ¹⁹ http://www.tno.nl/content.cfm?&context=markten&content=case&laag1=190&item_id=268&Taal=2 (accessed on October 19 2007)
- ²⁰ http://www.llnl.gov/pao/news/news_releases/2005/NR-05-08-04.html
- ²¹ FALABELLA, E., comunicação pessoal a Fernando Galembeck em 20/11/07.
- ²² Busca em www.uspto.gov em 21/10/2007.
- ²³ No caso de Santos Dumont, tanto quanto dos irmãos Wright e de todos os primeiros fabricantes de aviões, um elemento essencial no sucesso foi a então recente disponibilidade do motor a gasolina, que tinha uma relação potência/peso muito superior à de qualquer outro então disponível.
- ²⁴ Food Processing Industry p. 3, 30, 60, 1969, disponível em: <http://books.google.com/books?id=pllwAAAAMAAJ&dq=United+Nations+publication.+Sales+no.:+E.69.II.B.39.+vol.+9.&pgis=1>



- ²⁵ <http://science-community.sciam.com/thread.jspa?threadID=300004473>
- ²⁶ STORCK, W, Lost chemistry hurts US industry, **C&EN**, v.84, nº 11, 29, 2006.
- ²⁷ MUKHOPADHYAY, P. (posted on Oct 17, 2000 at 12:00) in http://www.plasticstrends.net/index.php?option=com_content&task=view&id=41&Itemid=40 , acesso em 26/10/2007.
- ²⁸ TULLO, A. Cargill Buying Dow's Stake In: Partnership, **C&EN**, v. 83, nº 5, 11, 2005.
- ²⁹ Plano de ação do MCT, disponível em <http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/66226.html>, acesso em 29/11/07.
- ³⁰ VAN BEILEN, J. B., POIRIER, Y. Establishment of new crops for the production of natural rubber. **Trends in Biotechnology**, v. 25, 522-529, 2007.
- ³¹ MOOIBROEK, H., CORNISH, K. Alternative sources of natural rubber. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 53, 355-365, 2000.
- ³² [DE RODRIGUEZ, D. J.](#), [ANGULO-SANCHEZ, J. L.](#), [RODRIGUEZ-GARCIA, R.](#) Mexican high rubber producing guayule shrubs: A potential source for commercial development. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 14, 37-47, 2006.
- ³³ RICARDO, N. M. P. S., et al Some roles of methanol-soluble fraction of rubber from *Manihot glaziovii*. Part 1. Sitosterol and fatty acids. **Polymer Bulletin**, v. 46, 107-114. 2001.
- ³⁴ GAMEIRO, A. H. Panorama Internacional da Heveicultura. Setembro de 2007. In: **Congresso Brasileiro de Heveicultura**. Disponível em www.incaper.es.gov.br/congresso_seringueira. Acesso em 23/11/2007.
- ³⁵ Importância da cultura. **Programa Seringueira**. Instituto Agrônomo de Campinas. Disponível em www.iac.sp.gov/centros/centro_cafe/seringueira. Acesso em 18/10/2007.
- ³⁶ LAREDO, G. Os clones contra-atacam. **Globo Rural**. Data 01/09/2005. Disponível em www.globorural.globo.com. Acesso em 19/10/2007.
- ³⁷ Preço de referência APABOR (Associação Paulista dos Produtores de Borracha) para o mês de novembro de 2007. Disponível em www.apabor.org.br. Acesso em 26/11/2007.
- ³⁸ GAMEIRO, A. H. A seringueira tem concorrente? 12/09/2007, disponível em www.borrachanatural.agr.br. Acesso em 18/10/2007.
- ³⁹ Disponível em <http://www.yulex.com/index.html>. Acesso em 26/11/2007.
- ⁴⁰ De SOUZA, P. G. Características Botânicas. **Programa Seringueira**, disponível em www.iac.sp.gov/centros/centro_cafe/seringueira, acesso em 18/10/2007.
- ⁴¹ CYR, D.R. Natural Rubber. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, v. 20, 468-491, 1991 .
- ⁴² BRYDSON, J. A.. Natural Rubber. In: **Rubbery Materials and Their Compounds**. Elsevier, London, Chapter 4, 70-98, 1988,
- ⁴³ CORNISH, K., SILER, D. J. Alternative natural rubber. **Chemtech**, v. 26, 38-44, 1998.
- ⁴⁴ GREVE, H-H. Natural Rubber. In: Ullmann's Encyclopedia. VCH Publishers, v. 23A, 225, 1993 .
- ⁴⁵ GENOVA, R. Usos e aplicações do látex centrifugado, passado, presente e futuro, In: Congresso Brasileiro de Heveicultura, setembro de 2007. Disponível em www.incaper.es.gov.br/congresso_seringueira. Acesso em 23/11/2007.
- ⁴⁶ GAMEIRO, A. H. Importação e produção de borracha natural no Brasil. Período de 1992 a 2002, disponível em www.cepea.esalq.usp.br, acesso em 23/11/07.
- ⁴⁷ RIBEIRO, S. Agronegócio responde por 93% do saldo comercial brasileiro. Data 11/04/2007. Disponível em www.portaldoagronegocio.com.br, acesso em 19/10/2007.



- ⁴⁸ CORTEZ, J.V., Reflexões sobre as projeções de consumo de Borracha Natural no Brasil até o ano de 2030, **Associação Paulista de Produtores e Beneficiadores de Borracha (Apabor)** 2005.
- ⁴⁹ Morceli, P. Borracha natural. Situação atual e perspectivas. **Companhia Nacional de Abastecimento-CONAB**. 2003.
- ⁵⁰ Rossmann, H. Panorama Nacional da Heveicultura. Congresso Brasileiro de Heveicultura, setembro de 2007, disponível em www.incaper.es.gov.br/congresso_seringueira. Acesso em 23/11/2007.
- ⁵¹ LAREDO, G. Os clones contra-atacam. Disponível no site Globo Rural, data 01/09/2005. No site www.globorural.com.br. Acesso em 19/10/2007.
- ⁵² PEREIRA, J. P. *et al.* Sistemas Agroflorestais com Seringueira como Alternativa de Renda. In: Congresso Brasileiro de Heveicultura, setembro de 2007; disponível em www.incaper.es.gov.br/congresso_seringueira. Acesso em 23/11/2007.
- ⁵³ VIRGENS FILHO, A. C., O Agronegócio Borracha na Bahia: Realidade e Perspectiva. In: V Ciclo de Palestras sobre Heveicultura. Disponível em www.apabor.org.br. Acesso em 23/11/2007.
- ⁵⁴ PEREIRA, A. V. Desenvolvimento de Novos Clones de Seringueira In: Congresso Brasileiro de Heveicultura. Disponível em www.incaper.es.gov.br/congresso_seringueira. Acesso em 23/11/2007.
- ⁵⁵ MARQUES, J. R., MONTEIRO, W. R., Melhoramento genético da seringueira – um enfoque sobre o desenvolvimento de clones com aptidão para uso em sistemas agroflorestais (SAF). In: Congresso Brasileiro de Heveicultura, setembro de 2007. Disponível em www.incaper.es.gov/congresso_seringueira. Acesso em 23/11/2007.
- ⁵⁶ FERREIRA, M. *et al.*, Avaliação dos parâmetros fisiológicos do látex de clones de seringueiras na região de Presidente Prudente (SP). **Boletim de Pesquisa/Embrapa**, 1999. Disponível em www.cnpdia.embrapa.br/publicacoes/download.php?file=BP08_99.pdf. Acesso em 26/11/2007.
- ⁵⁷ Borracha Natural. www.borrachanatural.agr.br. 2004, acesso em 26/11/07.
- ⁵⁸ Ciclo fluminense da borracha. www.conservation.org.br. 2004, acesso em 26/11/07.
- ⁵⁹ Embrapa Lança Livro sobre Seqüestro de Carbono em **Seringais**. **Portal do Agronegócio**. Data 28/09/2006. Disponível em www.portaldoagronegocio.com.br. Acesso em 19/10/2007.
- ⁶⁰ YOKOHAMA, R. Y. The Rubber Tree Hevea Brasiliensis. As an ecologically correct product, disponível em www.omb.com.br. Acesso em 30/10/2007.
- ⁶¹ OLIVEIRA, F. A. *et al* Study of the Thermomechanical and Electrical Properties of Conducting Composites Containing Natural Rubber and Carbon Black. **J. Applied Polym. Sci.**, v. 106, 1001-1006, 2007.
- ⁶² RIPPEL, M.M. *et al* "Produção de Nanocompósitos de Termoplásticos e Elastômeros com Argilas Intercaladas ou Esfoliadas, a Partir de Latéxes". **PI 0301193-3**, 2003.
- ⁶³ RIPPEL, M. M., SCHUMACHER, H. C., GALEMBECK, F. Processo de obtenção de nanocompósito sólido. **Protocolo INPI Nº 018070048075**, de 27/07/2007.
- ⁶⁴ BRAGANÇA, F.C., MURAKAMI, M. M., GALEMBECK, F. Processo de preparação de nanocompósitos, dispersões aquosas e artefatos sólidos contendo os referidos nanocompósitos. **Protocolo INPI Nº 018070016455**, 22/03/2007.
- ⁶⁵ Disponível em www.pelenova.com.br. Acesso em 27/11/2007.
- ⁶⁶ Plantas Mediciniais-Látex. Data 13/06/2004. Disponível em www.biodiversidadebrasil.com.br.. Acesso em 18/10/2007.
- ⁶⁷ JACOB, M., VARUGHESE, K. T., THOMAS, S. Dielectric characteristics of sisal-oil palm hybrid biofibre reinforced natural rubber biocomposites. **J. Mater. Sci**, v. 41, 5538–5547, 2006
- ⁶⁸ ANGELLIER, H., MOLINA-BOISSEAU, S., DUFRESNE, A. Mechanical Properties of Waxy Maize Starch Nanocrystal Reinforced Natural Rubber. **Macromolecules**, v. 38, 9161-9170, 2005.



- ⁶⁹ LATIF, F. *et al*/ The role and impact of rubber in poly(methyl methacrylate)/lithium triflate electrolyte. **J. Pow. Sour.**, v.159, 1401–1404, 2006.
- ⁷⁰ FAKHRU'L-RAZI, A. *et al*, **Compos. Struct.**, v. 75, 496, 2006 .
- ⁷¹ KUESENG, K., JACOB, K. I. **Eur. Polym. J.**, v. 42, 220, 2006.
- ⁷² Disponível em <http://www.cetepo.rs.senai.br>. Acesso em 19/11/2007.
- ⁷³ Programa Nacional da Borracha Natural. No site do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento., www.agricultura.gov.br. Data da última atualização em 7/11/2003., acesso em 19/10/2007.
- ⁷⁴ Programa Seringueira-COHEVEA. Disponível em www.cnps.embrapa.br/cohevea/home.htm. Acesso em 30/10/2007.
- ⁷⁵ ALLEM, A.C. *et al.*, Recursos genéticos de maniçobas (*Manihot* spp. Euphorbiaceae) para forragem no Nordeste semi-árido. Disponível em www.cptsa.embrapa.br/catalogo/livrorq/manicobarecursosgeneticos.pdf Acesso em 18/10/07.
- ⁷⁶ Rubber and other latex products. Disponível em <http://www.faculty.ucr.edu/~legneref/botany/rubber.htm#ceararubber>. Acesso em 26/11/2007.
- ⁷⁷ **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de látex natural de *Hevea brasiliensis* e *Manihot glaziovii* envolvendo argila e outros materiais de origem mineral.** Disponível em http://servicos.capes.gov.br/arquivos/avaliacao/estudos/dados1/2004/22001018/004/2004_004_22001018_005P4_ProjPesq.pdf. Acesso em 26/11/2007.
- ⁷⁸ RIPPEL, M. M. Caracterização Microestrutural de Filmes e Partículas de Látex de Borracha Natural. Tese (Doutorado) Instituto de Química, Unicamp, 2005.
- ⁷⁹ CHRISTIE, W.W. What is a lipid? In: **The Lipid Library**, disponível em <http://www.lipidlibrary.co.uk/Lipids/whatlip/file.pdf>, acesso em 16/11/07.
- ⁸⁰ Fat, **Wikipedia**, disponível em http://en.wikipedia.org/wiki/Fats_and_oils, acesso em 16/11/07.
- ⁸¹ Vegetable fats and oils, **Wikipedia**, disponível em http://en.wikipedia.org/wiki/Vegetable_oil, acesso em 16/11/07.
- ⁸² List of vegetable oils, **Wikipedia**, disponível em http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_vegetable_oils, acesso em 16/11/07.
- ⁸³ APPLEWHITE, T. H. Fats and Fatty acids In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, 3rd Edition, New York, Wiley-Interscience, v. 9, pág. 802-805, 1980.
- ⁸⁴ HELLER, J. **Physic nut. *Jatropha curcas* L. Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. 1.** Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research, Gatersleben/ International Plant Genetic Resources Institute, Rome, pag. 16, 1996, disponível em <http://www.bioversityinternational.org/publications/Pdf/161.pdf>, acesso em 16/11/07.
- ⁸⁵ Site da empresa **Campestre Ind. e Com. de Óleos Vegetais Ltda**, disponível em http://www.campestre.com.br/oleos_vegetais.shtml e seus links para cada óleo vegetal, acesso em 16/11/07.
- ⁸⁶ Site da **ABIOVE**, disponível em http://www.abiove.com.br/abiove_br.html, acesso em 16/11/07.
- ⁸⁷ CÂMARA, G. M. S. **Potencial da cultura de soja como fonte de matéria-prima para o programa nacional de produção e uso de biodiesel**, In: II Simpósio do Agronegócio de plantas oleaginosas matérias-primas para biodiesel, (9 e 10/05/2006, Piracicaba / SP), ESALQ-USP disponível em www.ciaagri.usp.br/~simpol/downloads/07%20Soja%20ESALQ.pdf, acesso em 16/11/07.
- ⁸⁸ Castor Oil, **Wikipedia**, disponível em http://en.wikipedia.org/wiki/Castor_oil , acesso em 20/11/07.
- ⁸⁹ SAVY FILHO, A. **Cultura da Mamoneira**, Instituto Agrônomo – IAC, 2005, disponível em <http://www.iac.sp.gov.br/Tecnologias/Mamona/Mamona.htm>, acesso em 20/11/07.

- ⁹⁰ SABATINI, A. **Ricinoquímica**, In: SEMINÁRIO REGIONAL DE INOVAÇÃO: A Aplicação Prática da Lei de Inovação Tecnológica nas Micro e Pequenas Indústrias, (11 e 12/07/2006, Natal / RN), Instituto Euvaldo Lodi / FIERN, disponível em http://www.rn.iel.org.br/_img/SEMINARIO_REGIONAL_INOVACAO/APRESENTACOES/Alvair%20Sabatin_i_Proquinor.ppt, acesso em 17/11/07.
- ⁹¹ Site da empresa **Proquinor - Produtos Químicos do Nordeste Ltda**, <http://www.proquinor.com.br/nossaempresa.htm>, acesso em 20/11/07.
- ⁹² SANTOS, R.F., KOURI, J. **Panorama Mundial do Agronegócio da Mamona**, In: 2º Congresso Brasileiro de Mamona (15 a 18 /08/2006 – Aracaju / SE), disponível em www.rbb.ba.gov.br/arquivo/296.pdf, acesso em 17/11/07.
- ⁹³ Preço típico, obtido de um distribuidor, em 26/11/07, sujeito à sazonalidade.
- ⁹⁴ Site da ICOA, http://www.icoa.org/ICOA_index.html, acesso em 20/11/07
- ⁹⁵ **Technical Bulletin #2 The Chemistry of Castor Oil and Its Derivatives and Their Applications**, introdução disponível na ref. 94, link Publications; texto completo disponível para venda.
- ⁹⁶ ERENO, D. Próteses de mamona: Polímero derivado de óleo vegetal, sintetizado por químico de São Carlos, ganha mercado internacional, **Revista Pesquisa FAPESP**, Edição Impressa 91 - Setembro 2003, disponível em <http://www.revistapesquisa.fapesp.br/?art=2268&bd=1&pg=1&lq> e páginas seguintes.
- ⁹⁷ SEVERINO, L.V. **O Que Sabemos sobre a Torta de Mamona**, Embrapa Algodão, Campina Grande, 2005. (Embrapa Algodão. Documentos, 134), disponível em <http://www.cnpa.embrapa.br/publicacoes/2005/DOC134.pdf>, acesso em 20/11/07.
- ⁹⁸ INTERNATIONAL CASTOR OIL ASSOCIATION, Inc. **Technical Bulletin #1 The Processing of Castor Meal for Detoxification & Deallergination**, resumo em http://www.icoa.org/ICOA_index.html, link Publications, disponível para compra.
- ⁹⁹ NEVES, T **Nematóides: Uma Praga Quase Invisível que deve ser controlada com segurança**, Sociedade Nacional da Agricultura, 2000, disponível em <http://www.sna.agr.br/artigos/artitec-nematoides.htm>, acesso em 21/07/07.
- ¹⁰⁰ MILANI, M. (ed) **Cultivo da Mamona**, Embrapa Algodão, Sistemas de Produção, 4 - 2a. edição ISSN 1678-8710 Versão Eletrônica Set/2006, disponível em http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mamona/CultivodaMamona_2ed/index.html e links associados, acesso em 20/11/07.
- ¹⁰¹ SOUZA, A.S. **Manejo Cultural da Mamoneira: Época de Plantio, Irrigação, Espaçamento e Competição de Cultivares**. 2007, Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, disponível em http://www.fitotecnia.ufc.br/Teses/2007/2007_Tese_AnielsonDosSantos.pdf, acesso em 20/11/07.
- ¹⁰² SANTOS, M.A.S.; D'ÁVILA, J.L. **Cenários do Agronegócio na Amazônia: O Caso da Dendeicultura**, disponível em www.bancoamazonia.com.br/.../arquivos/biblioteca/artigos/agronegocios/CenariosdoAgronegocio.pdf, acesso em 20/11/07.
- ¹⁰³ Roundtable on Sustainable Palm Oil (RSPO) **About Sustainable Palm Oil**, disponível em http://www.rspo.org/About_Sustainable_Palm_Oil.aspx, acesso em 20/11/07.
- ¹⁰⁴ TEOH, C. H. **The Palm Oil Industry in Malaysia: from Seed to Frying Pan**, WWF Malaysia, nov. 2002, disponível em http://www.panda.org/about_wwf/where_we_work/asia_pacific/where/malaysia/news/index.cfm?uNewsID=16630, acesso em 20/11/07.
- ¹⁰⁵ MORAES, R. Oleoquímica: Agropalma começa a produzir biodiesel com óleo de palma, **Revista Química e Derivados**: nº 425, Abril de 2004, disponível em <http://www.quimica.com.br/revista/qd425/atualidades6.htm>, acesso em 20/11/07.
- ¹⁰⁶ Site do grupo **Agropalma**: <http://www.agropalma.com.br/>, acesso em 20/11/07.

- ¹⁰⁷ MONTEIRO, K.F.G. *et.al*, **O Cultivo do dendê como alternativa de produção para a agricultura familiar e sua inserção na cadeia do biodiesel no Estado do Pará.**, disponível em <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/agricultura/CultivoDende.pdf>, acesso em 20/11/07.
- ¹⁰⁸ ALMEIDA, H. Óleos amazônicos conquistam o mundo. **Revista Química e Derivados** n°429, agosto 2004, disponível em http://www.quimica.com.br/revista/qd429/oleos_amazonicos1.htm e links seguintes, acesso em 20/11/07.
- ¹⁰⁹ Site da empresa **Beraca Brasmazon**, <http://www.beraca.com/hpc/br/index.php>
- ¹¹⁰ Site da empresa **Crodamazon**, <http://croda.locaweb.com.br/cgi-local/site/site.pl?acao=inst>
- ¹¹¹ CÁCERES, D.R.; PORTAS, A.A.; TESTA, J.E.A. **Pinhão Manso**, CATI Responde n°59, maio 2007, disponível em www.cati.sp.gov.br/novacati/tecnologias/catiresponde/cr59.htm, acesso em 20/11/07.
- ¹¹² ARRUDA, F.P. *et.al*, Cultivo do Pinhão Manso (*Jatropha curcas* L.) como Alternativa para o Semi-Árido Nordestino, **Rev. Bras. Ol. Fibros.**, Campina Grande, v. 8, p.789-799, 2004, disponível em [http://www.cnpa.embrapa.br/rbof/artigos/812004006_rbof.8\(1\).789-799.2004.pdf](http://www.cnpa.embrapa.br/rbof/artigos/812004006_rbof.8(1).789-799.2004.pdf), acesso em 20/11/07.
- ¹¹³ DRUMOND, M.A.; ANJOS, J. B.; RIBEIRO, M. Pinhão manso: pesquisa da Embrapa avalia planta para produção de biodiesel no semi-árido. **Banco de notícias da Embrapa Semi-Árido**, disponível em <http://www.cpatssa.embrapa.br/noticias/noticia87.php>, acesso em 20/11/07.
- ¹¹⁴ **Indian Programs on *Jatropha curcas* The National Mission on *Jatropha* Biodiesel**, disponível em <http://pub.bhaktiganesha.or.id/itb77/files/Biofuel%20papers/Program%20openanaman%20Jarak%20pagar%20di%20India.pdf>, acesso em 20/11/07.
- ¹¹⁵ HENNING, R.K. **Fighting Desertification by Integrated Utilization of the *Jatropha* Plant - An integrated approach to supply energy and create income for rural development**, disponível em <http://www.etfrn.org/etfrn/workshop/degradedlands/documents/jatropha-paper.pdf>, acesso em 20/11/07.
- ¹¹⁶ **Jatrophaworld 2008**, site oficial da conferência disponível em <http://cmtchat07.wordpress.com/2007/11/05/introducing-jatropha-world-2008/>, acesso em 20/11/07.
- ¹¹⁷ BELTRÃO, N.E.M; *et al.*, **Recomendação Técnica sobre o Plantio de Pinhão Manso no Brasil**, Embrapa, disponível em http://www.cpa0.embrapa.br/portal/noticias/Position_Paper.pdf, acesso em 20/11/07.
- ¹¹⁸ Currículo resumido em <http://www.irati.pr.gov.br/noticias/noticia.asp?id=1143>, acesso em 20/11/07.
- ¹¹⁹ ZECCA, N.S.M. **Resposta ao Manifesto Pinhão Manso, Verdades e Mentiras**, disponível em <http://www.portaldoagronegocio.com.br/index.php?p=texto&idT=980> acesso em 20/11/07
- ¹²⁰ *Jatropha* Biodiesel, **Wikipedia**, disponível em http://en.wikipedia.org/wiki/Jatropha_biodiesel, acesso em 20/11/07.
- ¹²¹ SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. v. 3, 2.^{ed}, São Paulo, Edgard Blücher, 1089 p., 1989
- ¹²² Anuário Mineral Brasileiro 2006 Parte I – Estatística do Brasil – Departamento Nacional de produção Mineral. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=789>, acesso em 06/11/2006.
- ¹²³ Sumário Mineral Brasileiro de 2006. Departamento Nacional de produção Mineral. Disponível em: http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=1006, acesso em 12/11/2006.
- ¹²⁴ COELHO, A.C.V.; SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S. Argilas especiais: Argilas quimicamente modificadas – Uma revisão. **Química Nova** v. 30, 1282-1294, 2007.
- ¹²⁵ FERREIRA, H. S. **Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de óleo**. 2005, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Campina Grande, Brasil.
- ¹²⁶ MORGADO, A.F. **Caracterização Cerâmica de Algumas Argilas e Caulins de Santa Catarina**. 1993, Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, Brasil.
- ¹²⁷ Industrial Minerals – Disponível em:



- <http://www.ima-eu.org/fileadmin/downloads/minerals/Kaolin.pdf> , acesso em 22/11/2006
- ¹²⁸ GARDOLINSKI, J. E. *et al.* Intercalation of benzamide into kaolinite. **J. Colloid Interface Sci.** v. 221, 284-290, 2000.
- ¹²⁹ OLIVEIRA, M. P.; BARBOSA, N. P. Potencialidades de um caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento portland em argamassas **Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.**, v. 10, 490-496, 2006.
- ¹³⁰ Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM - Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/talco.pdf> , acesso em 21/11/2006
- ¹³¹ KATZ, H. S.; MILEWSKI, J. V.; **Handbook of Fillers for Plastics**, Van Nostrand Reinhold: New York, 1987, p. 29.
- ¹³² Revista Pesquisa FAPESP – Edição de Novembro de 2007. Disponível em: <http://www.revistapesquisa.fapesp.br/?art=187&bd=4&pg=1&lg=> , acesso em 23/11/2007
- ¹³³ Nanotec Business 2007 - Congresso Brasileiro de Nanobusiness. – Disponível em: <http://www.rjrconsultores.com.br/nano/news.htm> . Acesso em 26/11/2007.
- ¹³⁴ VALADARES, L. F. *et al.*, INPI, **PI-0301193-3**, 2003.
- ¹³⁵ ALMEIDA, A.T.; *et al.*, Chemical, Physical and Mechanical Properties of Natural Rubber/Montmorillonite Nanocomposites Prepared by Dispersion Shear Blending. In: **XI Macromolecular Colloquium.**, Gramado, RS, 2007
- ¹³⁶ TAMURA, K.; UNO, H.; YAMADA, H. **Materials Science Forum.** 2007, 539-43, 948-955.
- ¹³⁷ GARDOLINSKI, J. E.; *et al.*, Layered polymer-kaolinite nanocomposites. **J. Mater. Sci.** v. 35, 3113-3119, 2000.
- ¹³⁸ Basell: www.basell.com; Bayer: www.bayer.com; Blackhawk Automotive Plastics: www.blackhawkplastics.com; Foster Corporation: www.fostercomp.com; General Motors: www.gm.com; Gitto Global Corporation: www.gitto-global.com; Honeywell Polymer: www.honeywell.com; Mitsubishi Gas Chemical Company: www.mgc.co.jp; Noble Polymer: www.noblepolymers.com; RTP Company: www.rtpcompany.com; Southern Clay Products: www.nanoclay.com; Toyota Motors: www.toyota.com; Ube: www.ube.com; Unitika: www.unitika.co.jp.
- ¹³⁹ Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA). Disponível em: <http://agencia.cna.org.br/site/desvio.php?origem=490&a=2213> acesso em 19/11/2007
- ¹⁴⁰ http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/PRG_0599.EXE/5271_3.PDF?NrOcoSis=13895&CdLinPrq=pt acesso em 22/11/2007
- ¹⁴¹ Daimler Chrysler do Brasil. Disponível em: <http://www.daimlerchrysler.com.br> , acesso em 09/11/2007.
- ¹⁴² Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia. Disponível em: <http://www.cenargen.embrapa.br/cenargenda/divulgacao2007/agroagenda250607.pdf> , acesso em 08/11/2007.
- ¹⁴³ TEIXEIRA, E. M. **Tese de Doutorado**, Instituto de Química de São Carlos (IQSC), 2007.
- ¹⁴⁴ OYETSUKA, T. S. **Fomento Japonês de Juta no Brasil, IFIBRAM**, p. 2.
- ¹⁴⁵ MONTEIRO, S. N.; TERRONES, L. A. H.; CAMERINI, A. L.; PETRUCCI, L. J. T.; DALMEIDA, J. R. M. **Revista Matéria**, v. 11, 403-411, 2006.
- ¹⁴⁶ Oportunidade de Negócio: Produção de Fibras de Coco – SEBRAE. Disponível em: <http://www.df.sebrae.com.br/downloads/oportunidades/coco.pdf> , acesso em 16/11/2007.
- ¹⁴⁷ Revista UPDATE - Ed. 444, Novembro de 2007. Disponível em: http://www.revistaupdate.com.br/revista/revista2007-11-07a/materia2007-11-08m/pagina2007-11-08o/index_impressao acesso em 21/11/2006



- ¹⁴⁸ Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Disponível em: www.inovacao.unicamp.br/report/noticias/index.php?cod=155. Acesso em 20/11/2007.
- ¹⁴⁹ Geoscience Research Institute, disponível em: http://www.grisda.org/ciencia/66_port=06.pdf Acesso em 25/11/2006
- ¹⁵⁰ Science News. Disponível em www.sciencenews.org/sn_edpik/ps_5.htm. Acesso em 25/11/2006
- ¹⁵¹ <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010160041203>
- ¹⁵² <http://www.biotechbrasil.bio.br/2006/01/17/roubando-a-seda-da-natureza/>
- ¹⁵³ HOLBERY, J. AND HOUSTON, D. The Minerals, Metals & Materials Society. Disponível em: <http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/JOMbyIssue.asp?issue=JOM%5C2006%5CNovember>. Acesso em 25/11/2006.
- ¹⁵⁴ EICHHORN, S. J. *et al.* Review: Current international research into cellulosic fibres and composites **J. Mater. Sci.** , 36, 2107-2131, 2001.
- ¹⁵⁵ OKUBO, K.; FUJII, T.; YAMAMOTO, Y. Development of bamboo-based polymer composites and their mechanical properties **Comp. Part A-Appl. Sci. Manufac.**, 35, 377-383, 2004.
- ¹⁵⁶ TOLEDO FILHO, R.D. *et al* Durability of alkali-sensitive sisal and coconut fibres in cement mortar composites **Cement & Concret Composites**, 22, 127-143, 2000.
- ¹⁵⁷ KALAPRASAD, G.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Theoretical modelling of tensile properties of short sisal fibre-reinforced low-density polyethylene composites **J. Mater. Sci.** , 32, 4261-4267, 1997.
- ¹⁵⁸ BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres **Prog. Polym. Sci.**, 24, 221-236, 1999.
- ¹⁵⁹ ROE, P.J. and ANSELL, M.P. Jute-Reinforced Polyester Composites. **J. Mater. Sci.** , 20, 4015-4026, 1985.
- ¹⁶⁰ CHAWLA, K.K. **Composite Materials Science and Engineering**. 2^{ed} New York, Springer-Verlag, 1998, 483p.
- ¹⁶¹ BEAUDOIN, J.J. **Handbook of fiber-reinforced concret: principles, properties and applications**. 1ed New Jersey, Noyes Publications, 1990, 332p.
- ¹⁶² BISANDA, E.T.N. and ANSELL, M.P. Properties of Sisal-CNSL Composites. **J. Mater. Sci.** , 27, 1690-1699, 1992.
- ¹⁶³ FREDERICK, T.W.; NORMAN, W. **Natural fibers plastics and composites**. New York, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- ¹⁶⁴ CABRADILLA, K.E.; ZERONIAN, S.H. Factors Influencing Tensile Properties of Ramie **J. Appl. Polym. Sci.**, 19, 503-517, 1975.
- ¹⁶⁵ SWAMY, R.N. **Natural fibres Reinforced Cement and Concrete**. 1st ED, Vol. 5, Glasgow, Blackie & Sons Ltd, 1988, 62p.
- ¹⁶⁶ FORDOS, Z. and TRAM, B. Natural fibers as reinforced in cement-based composites. In: 3th **International Symposium on Developments in Fibers Reinforced Cement and Concrete**, 1986.
- ¹⁶⁷ KULKARNI, A.G.; SATYANARAYANA, K.G. Mechanical-Properties of Banana Fibers_(MUSA-SEPIENTUM). **J. Mater. Sci.**, 18, 2290-2296, 1983.
- ¹⁶⁸ GOMES, A. *et al.* Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites **Compos. Part A - Appl. Sci. Manufact.** 2007, 38, 1811-1820
- ¹⁶⁹ FERBER, E. **Cimarron**. Grosset & Dunlap, ISBN 1-199-73350-4, 1929.
- ¹⁷⁰ http://www.riosvivos.org.br/canal.php?canal=34&mat_id=4982

- ¹⁷¹ http://www.usp.br/agenciausp/bols/1998_2001/rede849.htm
- ¹⁷² http://www.abiquim.org.br/pdfs/ele_50_impexp_2006.pdf
- ¹⁷³ Dados de 2006. Fonte: Relatório de Sustentabilidade 2007, Instituto Brasileiro de Metalurgia, disponível em <http://www.ibs.org.br/publicacoes.asp>, acesso em 25/11/07.
- ¹⁷⁴ Revista Pesquisa Fapesp, 71, 2002, disponível em <http://www.revistapesquisa.fapesp.br/index.php?art=1650&bd=1&pg=1&lq=>, acesso em 25/11/07.
- ¹⁷⁵ Revista Inovação Uniemp, Julho – Agosto de 2007, disponível em <http://www.revistainovacao.uniemp.br/materia.php?id=34>, acesso em 25/11/07.
- ¹⁷⁶ Dados de 2005. Fonte: site da Associação Brasileira do Alumínio, disponível em http://www.abal.org.br/industria/estatisticas_recicla_total.asp?canal=8, acesso em 25/11/07.
- ¹⁷⁷ Alumínio para Futuras Gerações: A Indústria Brasileira do Alumínio e o Desenvolvimento Sustentável, Associação Brasileira do Alumínio, disponível em http://www.abal.org.br/servicos/biblioteca/futuras_geracoes_2000.asp, acesso em 25/11/07.
- ¹⁷⁸ LI, L. Y., A study of iron mineral transformation to reduce red mud tailings. **Waste Management**, v. 21, 525–534, 2001.
- ¹⁷⁹ SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, v. 12, 322 – 338, 2007.
- ¹⁸⁰ KUMAR, S., KUMAR, R., BANDOPADHYAY, A., Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 48, 301–314. 2006.
- ¹⁸¹ Alcoa – Sustainability Highlights 2006, disponível em http://www.alcoa.com/global/en/about_alcoa/sustainability/pdfs/sustain_highlights06.pdf, acesso em 25/11/07.
- ¹⁸² Sustainability of the European Aluminum Industry 2006, disponível em http://www.eaa.net/eea/downloads/SDI_brochure2007.pdf, acesso em 25/11/07.
- ¹⁸³ http://www.alcoa.com/australia/en/news/releases/20070429_carboncapture.asp, acesso em 25/11/07.
- ¹⁸⁴ CORTEZ, L.A.B., LORA, E.S. **Biomassa para Energia**. Editora da UNICAMP, 2007, disponível em <http://www.feagri.unicamp.br/energia/biomassaenergia/> acesso em 25/11/07.
- ¹⁸⁵ EZEQUIEL, J.M.B. *et al* Desempenho e características de carcaça de bovinos Nelore em confinamento alimentados com bagaço de cana-de-açúcar e diferentes fontes energéticas. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 35, 2050-2057, 2006.
- ¹⁸⁶ **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel**, disponível em <http://www.biodiesel.gov.br> acesso em 25/11/07.
- ¹⁸⁷ **Sebo bovino**, informações da empresa Campestre Ind. Com. de Óleos Vegetais Ltda, disponível em http://www.campestre.com.br/sebo_bovino.shtml, acesso em 22/11/07.
- ¹⁸⁸ BOUÇAS, C., **Cresce a demanda por sebo bovino para a produção de biocombustível**, Eletrosul, Gestor Digital de Informações, disponível em http://www.eletrosul.gov.br/gdi/gdi/index.php?pg=cl_abre&cd=omhagY08%5BXkj, acesso em 22/11/07.
- ¹⁸⁹ PEDROZO, S.A., **Matéria-prima pode inviabilizar energia limpa**, Site Terra Combustíveis, 15/07/07, disponível em <http://invertia.terra.com.br/carbono/interna/0..Ol1690686-EI8935.00.html>, acesso em 22/11/07.
- ¹⁹⁰ **Biodiesel: O sebo que produz energia**, Revista Frigorífico, ed. 140, março 2007, disponível em http://www.revistafirorifico.com.br/revista/edicao_140_Biodiesel.html, acesso em 22/11/07.
- ¹⁹¹ **Bertin inaugura na terça usina de biodiesel em Lins**, Site Biodieselbr.com, em 14/08/07, disponível em <http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/bertin-constroi-usina-biodiesel-lins-12-08-06.htm>, acesso em 22/11/07.



- ¹⁹² <http://agenciact.mct.gov.br/index.php/content/view/43160.html> acesso em 24/11/07.
- ¹⁹³ http://www.abiove.com.br/cotacoes_br.html , acesso em 24/11/07.
- ¹⁹⁴ LAUFENBERG, G., KUNZ, B., NYSTROEM, M. Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. **Bioresource Technology** v. 87, 167–198, 2003 .
- ¹⁹⁵ PELIZER, L.H., PONTIERI, M.H., MORAES, I.O. Utilização de resíduos agro-industriais em processos biotecnológicos como perspectiva de redução do impacto ambiental. **Journal of technology management & innovation**, v. 2 , 118 – 127, 2007 .
- ¹⁹⁶ http://en.wikipedia.org/wiki/Industrial_fermentation , acesso em 24/11/07.
- ¹⁹⁷ PINTO, G.A.S. *et al.* **Fermentação em Estado Sólido: Uma Alternativa para o Aproveitamento e Valorização de Resíduos Agroindustriais Tropicais**. Embrapa – Comunicado Técnico Online 102, Agosto de 2005, disponível em www.cnpat.embrapa.br/home/down/index.php?pub/cot_102.pdf , acesso em 27/11/07.
- ¹⁹⁸ PANDEY, A. Solid-state fermentation. **Biochemical Engineering Journal**, v. 13, 81–84, 2003.
- ¹⁹⁹ PANDEY, A., *et al.* Solid state fermentation for the production of industrial enzymes. **Current Science**, 77: 149-162, 1999.
- ²⁰⁰ http://www.fujiwara-jp.com/top_e.html, acesso em 24/11/07.
- ²⁰¹ Levantamento no portal Web of Science, com os termos “solid state fermentation” (Topic) e “Brazil” (Address), entre os anos de 1999 e 2007, contabilizou 174 publicações.
- ²⁰² SURYANARAYAN, S. Current industrial practice in solid state fermentations for secondary metabolite production: the Biocon India experience. **Biochemical Engineering Journal**, v.13 189–195, 2003.
- ²⁰³ http://www.biocon.com/biocon_manufacture_pla.asp , acesso em 24/11/07.
- ²⁰⁴ SOCCOL, C.R., VANDENBERGHE, L.P.S. Overview of applied solid-state fermentation in Brazil. **Biochemical Engineering Journal**, v. 13, 205–218, 2003.
- ²⁰⁵ RAMACHANDRANA, S. *et al* Oil cakes and their biotechnological applications – A review. **Bioresource Technology**, v. 98, 2000–2009, 2007.
- ²⁰⁶ HOLKER, U.; LENZ, J. Solid-state fermentation — are there any biotechnological advantages? **Current Opinion in Microbiology**, v. 8, 301–306, 2005
- ²⁰⁷ DURAND, A. Bioreactor designs for solid state fermentation. **Biochemical Engineering Journal**, v. 13, 113–125, 2003.
- ²⁰⁸ Grupo Vidros e Cerâmicas, Universidade Estadual Paulista. Disponível em: www.dfq.feis.unesp.br/gvc/linhas.html. Acesso em 19-09-07.
- ²⁰⁹ Linhas de Pesquisa de Mestrado em Engenharia de Materiais, UDESC, disponível em: www.joinville.udesc.br/portal/ensino/pos_graduacao/mestrado/eng_materiais. Acesso em 19-09-07.
- ²¹⁰ Projetos de Pesquisa do Laboratório de Química do Estado Sólido, UNICAMP. Disponível em: qes.iqm.unicamp.br. Acesso em 22-09-07.
- ²¹¹ GALEMBECK, F.; Áreas de Interesse e Pesquisa, site do IQ-UNICAMP. Disponível em: www.fgq.iqm.unicamp.br. Acesso em 22-09-07.
- ²¹² Geology Faculty, University of California Davis. Disponível em : www-geology.ucdavis.edu/department/facilities.html. Acesso em 26-11-07.
- ²¹³ HUSSAIN, F. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing and Application: an Overview, **Journal of Composite Materials**, v. 40, 1511-1575, 2006.

- ²¹⁴ SANTOS, M.C.; NÓBREGA, J.A. Slurry Nebulization in Plasmas for Analysis of Inorganic Materials, **Appl. Spectr. Reviews**, v. 41, 427-448, 2006.
- ²¹⁵ GOPINATH, T.R.; CRUZ, V.C.A.; FREIRE, J.A. Estudo Comparativo da Composição Química e as Variedades de Argilas Bentoníticas da Região de Boa Vista, Paraíba, **Revista de Geologia**, v. 16, 35-48, 2003.
- ²¹⁶ SOUZA, G.P.; SANCHEZ, R.; HOLANDA, J.N.F. Thermal and Structural Characterization of Brazilian South-Eastern Kaolinitic Clays, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 17, 293-305, 2003.
- ²¹⁷ FINKLER, M. *et al.* Compósitos de HDPE com Resíduos de Fibras Têxteis. Parte I: Caracterização Mecânica, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, 171-175, 2005.
- ²¹⁸ ALMEIDA, A.E.F.S.; FERREIRA, O.P. Poliuretana Derivada de Óleos Vegetais Exposta ao Intemperismo Artificial, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, 252-256, 2006.
- ²¹⁹ NAPOLITANO, B.A. *et al.* Compósitos de Borracha Natural ou Policloropreno e Celulose II: Influência do Tamanho de Partícula, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, 223-229, 2004.
- ²²⁰ AYARI, F. *et al.* Characterization of Bentonitic Clays and Their Use as Adsorbent, **Desalination**, v. 185, 391-397, 2005.
- ²²¹ Pesquisa - Espalhamento de Raio-X FUNDEP. Disponível em: www.fundep.ufmg.br/homepage/cases/551.asp. Acesso em 19-09-07.
- ²²² BRAGANÇA, F.C. *et al.* Counterion Effect on the Morphological and Mechanical Properties of Polymer – Clay Nanocomposites Prepared in an Aqueous Medium. **Chem. Mater.**, v. 19, 3334-3342, 2007.
- ²²³ TEIXEIRA, S.R.; SOUZA, S.A.; MOURA, C.A.I. Mineralogical Characterization of Clays used in the Structural Ceramic Industry in West of S. Paulo State, Brazil, **Cerâmica**, v. 47, 204-207, 2001.
- ²²⁴ VILLEGAS, R.A.S. *et al.* Characterization of Natural Brazilian Clays and Their Utilization as Catalysts in the Coidination of Alkenes with Water and Alcohols, **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 16, 565-570, 2005.
- ²²⁵ RONG, M. Z. *et al.* The Effect of Fiber Treatment on the Mechanical Properties of Unidirectional Sisal-reinforced Epoxy Composites, **Composites Science and Technology**, v. 61, 1437–1447, 2001.
- ²²⁶ MOHANTY, S.; NAYAK, S.K. Mechanical and Rheological Characterization of Treated Jute-HDPE Composites with a Different Morphology, **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 25, 1419-1439, 2006.
- ²²⁷ MOHANTY, S.; NAYAK, S.K. Rheological Characterization of HDPE/Sisal Fiber Composites, **Polym. Eng. Sci.**, v. 47, 1634-1642, 2007.
- ²²⁸ YIN, Y. *et al.* Synthesis and Dynamic Mechanical Behavior of Crosslinked Copolymers and IPNs from Vegetable Oils, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, 1840-1842, 2003.
- ²²⁹ DALLÁNTONIA, A.C. *et al.* Avaliação de Clones de Borracha Natural Crua por Ensaios Padrão e Análise Dinâmico-Mecânica, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, 239-245, 2006.
- ²³⁰ OLIVEIRA, M.G. e VIRGOLINO, M.H. Caracterização das Propriedades Reológicas e Dinâmicas de Composições de Borracha Natural com Resíduo de EVA, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, 301-306, 2004.
- ²³¹ SCURACCHIO, C.H. *et al.* Caracterização Térmica e Reológica de Borracha de Pneu Desvulcanizada por Microondas, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, 46-52, 2006.
- ²³² AHMAD, I. *et al.* Effects of Fiber Composition and Graft-copoly(ethylene/maleic anhydride) on Thermoplastic Natural Rubber Composites Reinforced by Aramid Fiber, **Polym. Compos.**, v. 27, 395-401, 2006.
- ²³³ SUI, G. *et al.* Processing and Material Characteristics of a Carbon-nanotube-Reinforced Natural Rubber, **Macromol. Mater. Eng.**, v. 292, 1020-1026, 2007.
- ²³⁴ KOBORI, C.N.; JORGE, N. Caracterização dos Óleos de Algumas Sementes de Frutas como Aproveitamento de Resíduos Industriais, **Ciênc. Agrotec.**, v. 29, 1008-10014, 2005.

- ²³⁵ Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Óleos Vegetais Refinados. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/servlet/VisualizarAnexo?id=12484>
Acesso em 22-10-07.
- ²³⁶ GRAMOSA, N.V.; SILVEIRA, E.R. Volatile Constituents of *Copaifera langsdorffii* from the Brazilian Northeast, **J. Essent. Oil Res.**, 17, 130-132, 2005.
- ²³⁷ SILVA, A.C. M. *et al.* Essential Oil Composition of *Peperonia serpens* (Sw.) Loud, **J. Essent. Oil Res.**, v. 18, 269-271, 2006.
- ²³⁸ COUTINHO, D.F. *et al.* Composition and Molluscicidal Activity of the Essential Oil from the Stem Bark of *Ocotea bracteosa* (Meisn.) Mez., **J. Essent. Oil Res.**, v. 19, 482-484, 2007.
- ²³⁹ AMVRAZI, E.G.; ALBANIS, T.A. Multiresidue Method for Determination of 35 Pesticides in Virgin Olive Oil by Using Liquid-liquid Extraction Techniques Coupled with Solid-phase Extraction Clean up and Gas Chromatography with Nitrogen Phosphorus Detection and Electron Capture Detection, **J. Agric. Food Chem.**, v. 54, 9642-9651, 2006.
- ²⁴⁰ FRENICH, A.G. *et al.* Application of Gas Chromatography Coupled to Triple Quadrupole Mass Spectrometry for the Multiresidue Analysis of Pesticides in Olive Oil, **J. Agric. Food Chem.**, v. 55, 8346-8352, 2007.
- ²⁴¹ MENEZES, R.R.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C. Mapeamento de Argilas do estado da Paraíba, **Cerâmica**, v. 47, 77-81, 2001.
- ²⁴² COELHO, A.E. *et al.* Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – Uma Revisão, **Química Nova**, v. 30, 1282-1294, 2007.
- ²⁴³ Site do IBGE. Disponível em www.ibge.gov.br/home/geociencias/default_prod.shtm#USO. Acesso em 5-11-07.
- ²⁴⁴ BORGES *et al.* Chemical Composition of UMBU Seeds. **Química Nova**, v. 30, 49-52, 2007.
- ²⁴⁵ VASCONCELOS, Y. Sementes Mais Produtivas, **Pesquisa Fapesp**, v. 140, 70-71, 2007. Disponível em: www.revistapesquisa.fapesp.br/?art=3368&bd=1&pg=1&lg= Acesso em 05-11-07.
- ²⁴⁶ Site da empresa de instrumentação Shimadzu. Disponível em: www.shimadzu.com.br/analitica/aplicacoes/espectrometros/raios-x/eds/edx-aplic-2.aspx. Acesso em 06-11-07.
- ²⁴⁷ Site da empresa de instrumentação Shimadzu. Disponível em: www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/espectrometros/oes/pmi-master-sort.aspx. Acesso em 06-11-07.
- ²⁴⁸ PASQUINI, C. *et al.* Laser Induced Breakdown Spectroscopy, **J. Braz. Chem. Soc.**, v.18, 463-512, 2007.
- ²⁴⁹ BORTOLETO, G.G.; PATACA, L.C.M.; BUENO, M.I.M.S. A New Application of X-ray Scattering Using Principal Component Analysis – Classification of Vegetable Oils, **Analytica Chimica Acta**, v. 539, 283-287, 2005.
- ²⁵⁰ BORTOLETO, G.G.; BORGES, S.S.O.; BUENO, M.I.M.S. X-ray Scattering and Multivariate Analysis for Classification of Organic Samples: a Comparative Study Using Rh Tube and Synchrotron Radiation, **Analytica Chimica Acta**, v. 595, 38-42, 2007.
- ²⁵¹ SEVERINO, L.V. O Que Sabemos Sobre a Torta de Mamona, EMBRAPA ALGODÃO, 2005. Disponível em www.cnpa.embrapa.br/publicacoes/2005/DOC134.pdf. Acesso em 20-11-07.
- ²⁵² FERREIRA, T. Características Físicas dos Óleos da Amazônia São Pesquisadas na UFPA. Disponível em www.Ufpa.br/beiradorio/arquivo/Beira23/noticias/noticia3.htm. Acesso em 21-11-07.
- ²⁵³ Segundo Pawel Krumholz, por volta de 1968, “no Brasil todo mundo sabe onde estão os depósitos minerais de urânio, exceto o governo federal”. Comunicação verbal a Fernando Galembeck. Na época, os documentos oficiais não registravam ocorrências importantes destes minerais, no Brasil.
- ²⁵⁴ Comunicação pessoal feita por I. Rico (Toulouse) a F. Galembeck, em 16/11/2007.



²⁵⁵ Relato pessoal confidencial feito a Fernando Galembeck, em 1995.

²⁵⁶ GALEMBECK, F.; BRITO, J. De., U.S. Pat. Appl. Publ. (2006), 22pp., Cont.-in-part of U.S. Ser. No. 215,312, Aluminum phosphate, polyphosphate and metaphosphate particles and their use as pigments in paints and method of making same. US 2006211798

²⁵⁷ GALEMBECK, F. *et al* Fabrication of nanocomposites based on thermoplastics or elastomers with intercalated or exfoliated clays. Braz. Pedido PI (2004), 18 pp. BR 2003001193

²⁵⁸ GALEMBECK, F.; da SILVA, M.C.V.M.; ROSSETO, R., A plasticidade dos amorfos: fazendo pigmentos brancos com fosfato de alumínio, **Química Nova**, v. 30, 745-748, 2007.

²⁵⁹ Informação restrita recebida por Fernando Galembeck em outubro de 2007.