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

Biopolímeros e Intermediários Químicos

José Geraldo da Cruz Pradella

São Paulo
Março, 2006

Relatório Técnico nº 84 396-205

Centro de Tecnologia de Processos e Produtos

Laboratório de Biotecnologia Industrial- LBI/CTPP

NATUREZA DO TRABALHO**:** Subsídios para Elaboração da Política de Biotecnologia Industrial no Brasil

CLIENTE**:** Centro de Gestão e Estudos Estratégicos - MDIC

SUMÁRIO EXECUTIVO

Os polímeros provenientes do petróleo, cujo desenvolvimento tecnológico tem sido realizado já há muitos décadas, possui hoje um papel relevante na sociedade moderna. Estima-se que a produção mundial de termoplásticos seja hoje da ordem de 180.000.000 t/ano. A expansão de mercados consumidores representados por países densamente habitados como a Índia e a China, antecipa um potencial de crescimento da ordem 5 a 6% ao ano. Por outro lado, a limitação crescente de disponibilidade e as altas sucessivas do preço do petróleo, tem ensejado, cada vez mais, novas pesquisas no desenvolvimento de biopolímeros provenientes de recursos renováveis.

O presente estudo tem como objetivo o levantamento de informações destes novos biopolímeros no que se refere a seus processos de produção, propriedades físicas e químicas e aplicações. O estudo faz também uma análise do mercado destes materiais relativo a seu estado atual e traça um prognóstico de seu crescimento. Examina também a inserção relativa de nosso país em termos de competitividade tecnológica e de custos potenciais de produção destes materiais. Finalmente, hierarquiza quais são os potenciais biopolímeros que possuem melhores chances de ocupação do mercado por empreendimentos estabelecidos no nosso país e propõe iniciativas técnicas para fortalecimento da área de biopolímeros no Brasil.

Biopolímeros

Os biopolímeros são materiais poliméricos classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas. A matéria-prima principal para sua manufatura é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantios comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba; ou um óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa.

Dentre os biopolímeros analisados apresentaram-se como os de maior importância os seguintes: polilactato (PLA), polihidroxialcanoato (PHA), polímeros de amido (PA) e xantana (Xan).

PLA é um poliéster produzidos por síntese química a partir de ácido láctico obtido por fermentação bacteriana de glicose extraído do milho, com uso potencial na confecção de embalagens, itens de descarte rápido e fibras para vestimentas e forrações.

PHA constitui uma ampla família de poliésteres produzidos por bactérias através de biossíntese direta de carboidratos de cana-de-açúcar ou de milho, ou de óleos vegetais extraídos principalmente de soja e palma. Dependendo da composição monomérica, pode ser utilizado na produção de embalagens, itens de descarte rápido e filmes flexíveis.

PA são polissacarídeos, modificados quimicamente ou não, produzidos a partir de amido extraído de milho, batata, trigo ou mandioca. Pode ser utilizado na produção de embalagens e itens de descarte rápido e, em blendas com polímeros sintéticos, na confecção de filmes flexíveis.

Xantana é um exopolissacarídeos produzido por microrganismos a partir de carboidratos extraídos de milho ou cana-de-açúcar, com ampla utilização na área de alimentos e uso potencial na de cosméticos e na exploração de petróleo.

Mercados

O mercado dos biopolímeros, exceto a goma xantana, era da ordem de 60.000 toneladas em 2002 (tabela 1) com preço de comercialização de US$ 4/kg. Este mercado tem taxa de crescimento acima de 20% ao ano e custos de produção decrescente para cerca de US$ 2/kg, antevendo um consumo em 2015 da ordem 1.000.000 t/ano, perfazendo um mercado anual de US$ 2 bilhões.

Tabela 1: Demanda de bioplásticos (t/ano), ano base 2002.

	Estados Unidos	**Europa Ocidental**	**Japão**	**Total**
Produção	17.000	34.000	6.000	57.000
Importação	2.000	3.000	4.000	-
Exportação	6.000	2.000	<0,5	-
Consumo	12.000	35.000	10.000	57.000

Fontes: Chemical Economics Handbook – SRI International, 2004.

Uma análise da evolução do preço destes biopolímeros, levando-se em conta a curva de evolução tecnológia e do preço do petróleo em diversos cenários, demonstrou que os preços de polietileno tereftalato (PET) e bioplásticos convergiriam para cerca de US$ 1/kg no ano de 2020, caso o petróleo subisse de US$ 25 a US$ 50/barril, cenário bastante provável na atual conjuntura.

A xantana tem um mercada atual de cerca de US$ 270 milhões e 40.000 t/ano com taxa de crescimento acima de 5% ao ano, perfazendo em 2015 mercado de US$ 400 milhões e 80.000 t/ano.

Competitividade brasileira

Em relação às matérias-primas disponíveis no Brasil, a cana-de-açúcar possui uma vantagem competitiva bastante grande em face de seu custo de produção ser inferior a de outros países, além do aproveitamento de bagaço e palha para geração de energia que pode ser utilizada na produção de biopolímeros.

Foi realizada uma comparação de custo de produção de biopolímeros em nosso país com diversas regiões do mundo, levando-se em conta preço de matérias primas locais e custo de transporte.

As produções de PLA, PHA e xantana seriam realizadas preferencialmente com cana-de-açúcar e o Brasil apresentaria menor custo de produção para estes polímeros, quando comparados com a Europa e China.

Quando comparado ao mercado americano, o Brasil apresentaria custo menores para PHA e xantana.

Processos de produção do PA que empregam menor quantidade de matéria-prima (possuem maiores valores de rendimento de matéria prima a polímero) e matérias-primas mais baratas, revelaram custos de produção próximos, tornando-os menos competitivos no mercado internacional. Embora os custos do amido no Brasil sejam bastante inferiores ao amido de milho na Europa e EUA, a adição do custo de transporte diminuiria a competitividade do produto no mercado internacional.

Hierarquização

Levando-se em conta a capacitação tecnológica já existente no país, que se traduziria em maior chance de sucesso de desenvolvimento de tecnologia local, e a segmentação de ocupação do mercado futuro para os diversos biopolímeros, concluiu-se o que: a) os biopolímeros com maior chance de sucesso de desenvolvimento de tecnologia local são, em ordem decrescente, PHA semelhante a xantana, PA e PLA; b) os biopolímeros com maior potencial de receitas são, em ordem decrescente, PLA e, praticamente no mesmo nível, PHA, xantana e PA.

Iniciativas técnicas

As iniciativas técnicas gerais são descritas a seguir, sendo que o presente estudo apresenta o detalhamento das ações para cada biopolímero.

Além da continuidade de P&D da produção agrícola das matérias-primas, as principais áreas que devem ser apoiadas são a microbiologia, a engenharia genética, a engenharia bioquímica, com ênfase na engenharia de biorreatores e nas operações unitárias de separação e purificação e a engenharia de materiais, esta última no caso dos biopolímeros PHA, PLA e PA.

Para as capacitações tecnológicas nestas áreas de atuação, há necessidade de sua complementação em termos de recursos humanos e financeiros para desenvolvimento de biopolímeros, desde a fase de bancada de laboratório até escala piloto de demonstração.

Propõe-se a formação de redes multidisciplinares e inter-institucionais entre grupos de pesquisa para o desenvolvimento destas tecnologias. Recomenda-se a participação de empresas privadas na sua constituição, sendo fundamental sua participação na operação e, provavelmente, financiamento da escala piloto de demonstração.

Conclui-se que nosso país tem posição mundial privilegiada por dispor de matérias primas renováveis a baixo custo (fontes de carbono e energia) e por, potencialmente, possuir mão-de-obra qualificada formada pelos diversos grupos

de pesquisa já estabelecidos, oferecendo-se oportunidade para nos tornarmos plataforma mundial produtora e exportadora de biopolímeros, desde que ações concretas de financiamento e de organização das atividades de P&D sejam estabelecidas pelos órgãos públicos, em consonância com os setores produtivos do país.

ÍNDICE

RESUMO..... 11
1.INTRODUÇÃO 12
2.PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIOPLÁSTICOS 16
2.1. POLÍMEROS DE AMIDO 17
2.2. POLILACTATOS (PLA) 19
2.3. POLIHIDROXIALCANOATOS (PHA) 22
2.4. POLIÉSTERES ALIFÁTICOS – AROMÁTICOS (PAA) 26
2.4.1. Poli (trimetileno tereftalato) (PTT) 27
2.4.2. Poli (butileno tereftalato) (PBT) 28
2.4.3. Poli (butileno succinato) (PBS) 29
2.5. POLIURETANAS (PURS) 30
2.6. NYLON 30
3. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE POLISSACARÍDEOS 34
3.1. GOMA XANTANA 35
3.2. DEXTRANA 38
3.3. PULULANA 41
3.4. GELANA 45
4. OPORTUNIDADES PARA BIOTECNOLOGIA INDUSTRIAL NA PRODUÇÃO DE BIOPOLÍMEROS 50
5. MERCADO DE TERMOPLÁSTICOS PETROQUÍMICOS; POSIÇÃO DO BRASIL.....54
6. POTENCIAL DE SUBSTITUIÇÃO DOS POLÍMEROS CONVENCIONAIS POR BIOPLÁSTICOS.....58
7. CAPACIDADE E DEMANDA ATUAL DE BIOPLÁSTICOS 60
8. EVOLUÇÃO DO MERCADO.....66
9. CAPACIDADE E DEMANDA ATUAL DE POLISSACARÍDEOS.....70
10. EVOLUÇÃO DO MERCADO DE POLISSACARÍDEOS.....73
11. UMA AVALIAÇÃO DA POSIÇÃO RELATIVA BRASILEIRA NA ÁREA DE BIOPOLÍMEROS.....75

11.1 PRODUÇÃO DE BIOPOLÍMEROS A PARTIR DA CANA TEM VANTAGENS SIGNIFICATIVAS?.....75

11.2 MATÉRIAS-PRIMAS E CUSTO DE PRODUÇÃO DE BIOPOLÍMEROS.....77

11.3 ESTÁGIO DE DESENVOLVIMENTO RELATIVO DE BIOPOLÍMEROS.....79

12. COMPETÊNCIA TECNOLÓGICAS NO BRASIL PARA PRODUÇÃO DE BIOPOLÍMEROS.....84

13. HIERARQUIZAÇÃO DE OPORTUNIDADES PARA A PRODUÇÃO NACIONAL DE BIOPOLÍMEROS.....87

14. INICIATIVAS TÉCNICAS..... 95

15. CONCLUSÕES.....98

16. LITERATURA CONSULTADA 100

ANEXO.....

RELATÓRIO TÉCNICO Nº. 84 396-205

CLIENTE: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos - MDIC

NATUREZA DO TRABALHO: Subsídios para Elaboração da Política de Biotecnologia Industrial no Brasil

RESUMO

Em face das recorrentes crises de preço do petróleo e do aumento da percepção pública e governamental da necessidade de desenvolvimento de processos e produtos ecologicamente mais amigáveis, o uso de fontes de matérias-primas renováveis e o processamento biotecnológico destas fontes tem se tornado objetos de grande interesse de muitas empresas do setor químico.

O Fórum de Competitividade em Biotecnologia, foi constituído para definir as ações necessárias à inscrição da área de Biotecnologia entre as opções estratégicas da Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior. O GT-6, está avaliando o segmento da "Biotecnologia Industrial e Outras Aplicações", que tem como referência a classificação de Biotecnologia Branca (White Biotechnology), como o setor que aplica recursos naturais para a produção industrial de bioprodutos de interesse comercial.

Este trabalho tem por finalidade gerar subsídios para este grupo de trabalho e tem como pano de fundo a produção de biopolímeros e os intermediários químicos importantes para sua síntese.

Neste relatório apresenta-se o levantamento dos principais processos, produtos e usos de bioplásticos e polissacarídeos produzidos, ou potencialmente produzidos, a partir de matérias primas renováveis.

A partir deste levantamento, o trabalho foi finalizado através da caracterização do potencial de mercado; da identificação dos principais desafios técnicos para viabilizar os produtos nestes mercados e das tendências tecnológicas (produto e processo), propondo-se uma hierarquização de produtos e de temas de P&D para este segmento no contexto da Biotecnologia Industrial.

Palavras chaves: Biotecnologia Industrial, matérias-primas renováveis, biopolímeros

INTRODUÇÃO

O Fórum de Competitividade em Biotecnologia, foi constituído para definir as ações necessárias à inscrição da área de Biotecnologia entre as opções estratégicas da Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior. O GT-6, coordenado pelo Dr. Kurt Politzer, está avaliando o segmento da "Biotecnologia Industrial e Outras Aplicações", que tem como referência a classificação de Biotecnologia Branca (White Biotechnology), como o setor que aplica recursos naturais para a produção industrial de bioprodutos de interesse comercial.

As profundas alterações ocorridas no setor agroindustrial com apropriação de novas tecnologias e a formação de grandes *clusters* de cadeia produtiva das culturas extensivas de soja, cana-de-açúcar e milho (produção de sementes ou mudas, plantio, colheita e beneficiamento) tem impulsionado a discussão sobre um novo modelo de indústria de transformação destas matérias-primas renováveis em produtos químicos intermediários e finais, através de modificações físicas, químicas e biológicas.

Esse modelo pressupõe integração de processos e de fluxos de insumos, otimização das utilidades industriais e da logística de transporte, alto rendimento de conversão, altas produtividades e larga escala de produção, com a finalidade de reduzir custos de produção, diversificação e flexibilidade de produção, para responder às demandas de mercado, modelo similar ao praticado pela indústria petroquímica. Por fazerem uso de matérias-primas de origem biológica e possuírem uma forte componente de transformação biológica, propõe-se o termo "biorrefinaria" para designar os processos ou os arranjos industriais dessa natureza.

As biorrefinarias pertencem à categoria dos agronegócios, devendo ser consideradas uma extensão da cadeia produtiva agrícola e, portanto, integradas fisicamente no processo de plantio, colheita, beneficiamento e transformação desses plantios.

Dentro desta perspectiva, várias categorias de produtos devem ser destacadas como candidatas potenciais para desenvolvimento de *commodities* de larga utilização, excluindo-se aqui a produção de etanol combustível a partir e sacarose, já sobejamente explorada em nosso país.

Técnicas avançadas de Engenharia Bioquímica e de Biologia Molecular devem ser utilizadas para desenvolver processos de produção a partir de matérias primas renováveis, para que sejam economicamente competitivos com os que tradicionalmente utilizam derivados de petróleo e que fazem uso de técnicas usuais da catálise química.

Do ponto de vista do balanço energético, as biorrefinarias podem ser extremamente eficientes, uma vez que os resíduos lignocelulósicos oriundos do cultivo destas matérias primas agrícolas podem ser aproveitados para produção de energia para operação da unidade industrial, gerando também créditos de carbono, passíveis de comercialização.

Por outro lado, as recentes crises de petróleo elevando o preço do barril para mais de US$ 50 com reflexos inequívocos no custo de produção de insumos químicos tem proporcionado oportunidades bastante interessantes para países que possuem custo de produção de matérias primas renováveis competitivos.

A cana-de-açúcar e seus derivados como o açúcar refinado; o melaço e seus resíduos lignocelulósicos como o bagaço e a palha constituem-se fontes de carbono de baixo custo que podem rivalizar em custo de produção com seus sucedâneos advindos de petróleo.

Em particular nosso país, por conta de suas condições edofo-climáticas, extensão territorial e uma longa tradição em pesquisa e desenvolvimento de variedades de cana, técnicas de plantios e métodos eficientes de processamento produz hoje o açúcar refinado (Figura 1) e etanol a custos mais competitivos no mundo.

Um dos principais desafios atuais na área de Biocombustíveis, examinado por outros grupos de estudo deste Fórum de Competitividade é o aumento de rendimento da produção de combustíveis a partir da matéria prima cana-de-açúcar em termos de massa de combustível/área plantada, através de rotas

químicas (por exemplo, BTL) e biotecnológicas (por exemplo, hidrólise enzimática de bagaço e palha e fermentação de hexoses e pentoses resultantes a etanol).

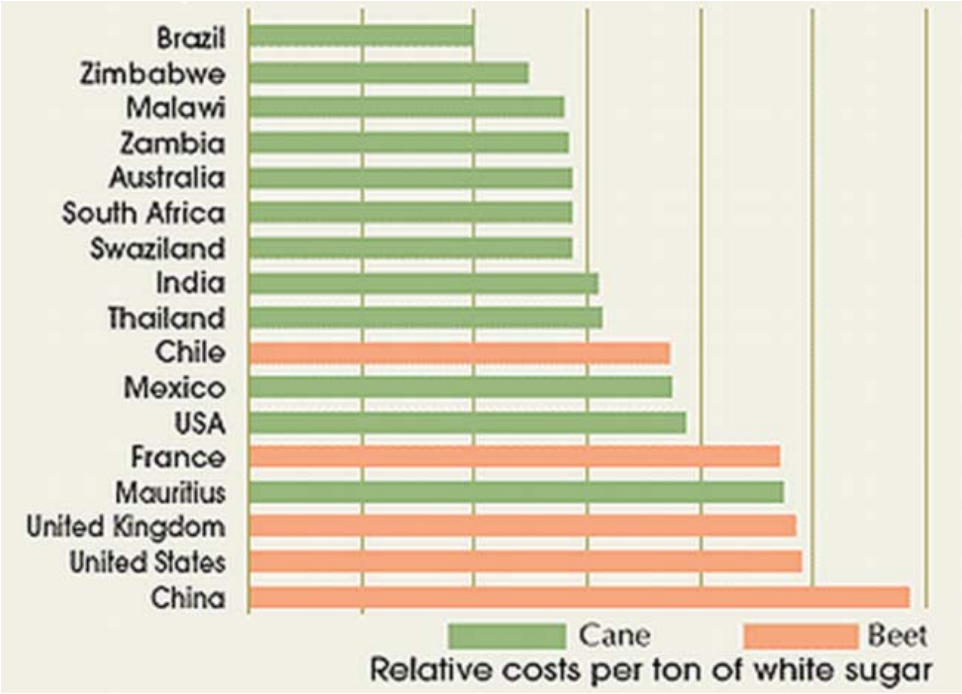


Figura1: Custo relativo de produção de açúcar refinado 2003/2004 (fonte: http://www.illovo.co.za/worldofsugar/internationalSugarStats.htm.

Por outro lado, uma enorme gama de produtos finais e intermediários químicos, com vasta aplicação em outros campos de atividades humanas e que hoje são fundamentalmente originários do petróleo, podem também ser produzidos a partir de matérias primas renováveis ricas em açúcares, como a cana-de-açúcar, milho e mandioca e em ácidos graxos como os óleos de soja, girassol, mamona, palma e outras oleaginosas.

Este trabalho está focalizado no levantamento de dados no que se refere à produção de polímeros a partir de matéria primas renováveis, denominados aqui de *biopolímeros*, em dois amplos campos de aplicações humanas:

- o uso na área de embalagens, artigos de descartes rápidos, filmes de recobrimento, fibras têxteis, entre outras - aplicações estas amplamente cobertas atualmente pelos polímeros convencionais advindos do petróleo

como o polietileno (PE); polietileno tereftalato (PET); polestireno (PS); polipropileno (PP), cloreto de polivinila (PVC) e Nylon;

- e o uso na indústria de alimentos e cosméticos como agentes espessantes, entre outros.

No primeiro caso, tecnologias desenvolvidas principalmente nos últimos 20 anos, tem proporcionado o surgimento de novos materiais plásticos derivados de matérias primas renováveis, denominados *bioplásticos*, com propriedades mecânicas semelhantes aos polímeros convencionais, possibilitando sua substituição por estes novos materiais.

Um benefício adicional que poderá ser relevante nesta decisão é que os bioplásticos são, em sua maioria, biodegradáveis, isto é, em ambientes microbiologicamente ativos, como solos, usinas de compostagem, aterros sanitários, eles se decompõem em dióxido de carbono, metano e água (dependendo do nível de oxigenação do meio) em curto espaço de tempo, mitigando e feito danoso ao meio ambiente produzido pelas resinas convencionais.

No segundo caso, destacam-se os polissacarídeos que já são produzidos tradicionalmente por via microbiológica, onde o custo da fonte de carbono e de energia exercem papel crucial na composição de seu custo de produção.

Em ambos os casos, acredita-se que nosso país tenha possibilidades concretas de ser um *player* mundial importante na produção destes insumos, a julgar pelo o sucedido na produção de etanol por via fermentativa a partir de cana-de-açúcar.

O objetivo deste trabalho é oferecer subsídios aos órgãos governamentais e à comunidade acadêmica e industrial para esta discussão.

2. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIOPLÁSTICOS

Existem hoje descritos na literatura vários materiais que podem ser produzidos, pelo menos em parte, a partir de matérias primas renováveis e que são biodegradáveis, ou parcialmente biodegradáveis, em ambientes microbiologicamente ativos.

Por conta da enorme diversidade destes materiais o presente trabalho se concentrará naqueles que já estão sendo produzidos em escala comercial ou semi-comercial (piloto).

A Tabela 1 é uma tentativa de classificar as principais famílias de bioplásticos atualmente produzidas.

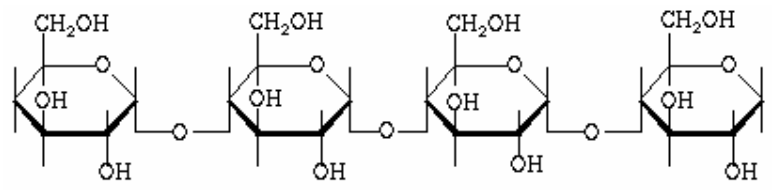
Tabela 1: Principais famílias de bioplásticos.

BIOPLÁSTICO	TIPO DE POLÍMERO	ESTRUTURA/MÉTODO DE PRODUÇÃO
1. Polímeros de amido	Polissacarídeo	Polímero natural modificado
2. Polilactatos (PLA)	Poliéster	Ácido láctico produzido por fermentação seguido de polimerização
3. Polihidroxialcanoatos (PHAs)	Poliéster	Produzido por fermentação direta de fonte de carbono por microrganismos ou em vegetais geneticamente modificados
4. Poliésteres Alifáticos – Aromáticos (PAA)	Poliéster	
Politrimetilenotereftalato (PTT)		1-3 propanodiol produzido por fermentação seguido de copolimerização com AT (ou DMT)
Polibutilenotereftalato (PBT)		1-4 butanodiol produzido por fermentação seguido de copolimerização com AT
Polibutilenosuccinato (PBS)		1-4 butanodiol copolimerizado com ácido succínico, ambos produzidos por fermentação
5. Poliuretanas (PURs)	Poliuretano	Polimerização de poliois obtidos por fermentação ou purificação química com isocianatos petroquímico
6. Nylon	Poligamia	
Nylon 6		Caprolactama produzida por fermentação
Nylon 66		Ácido adípico produzido por fermentação
Nylon 69		Monômero obtido por transformação química do ácido oléico

2.1. POLÍMEROS DE AMIDO

Amido é um polissacarídeo de reserva de plantas superiores e compreende duas frações: amilose que é uma cadeia linear, insolúvel em água, composta de unidades de glicose ligadas por ligações α ,1-4 glicosídicas e amilopectina, composta também de unidades de glicose mas contendo um alto nível de ligações cruzadas 1-6 entre um grupo hidroxila de uma cadeia de glicose e o carbono 6 da glicose de outra cadeia (Figura 2).

(a)



(b)

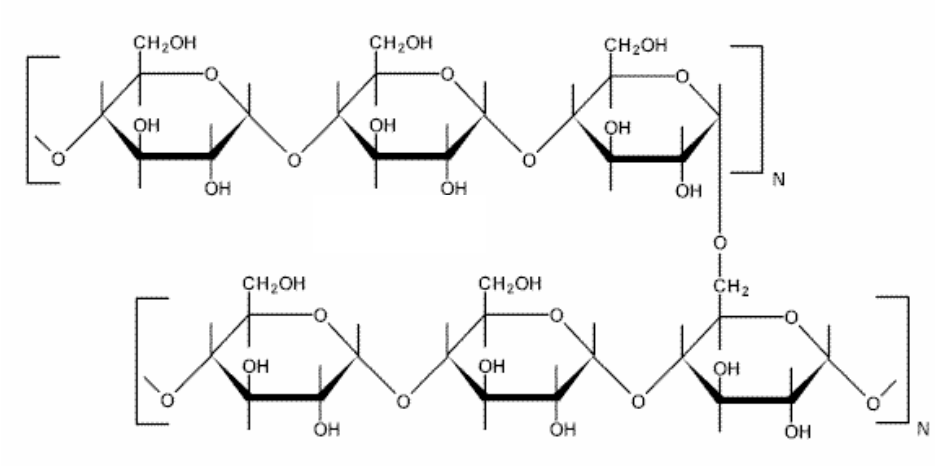


Figura 2: Estrutura de amilose (a) e amilopectina (b) componentes do amido.

O amido se localiza nas células de plantas e é armazenado em formas de grânulos. Esses grânulos do amido nativo possuem propriedades hidrofílicas, mas

seu processamento é prejudicado, pois sua temperatura de fusão é acima de sua temperatura de degradação.

Devido ao seu baixo custo e alta disponibilidade, o amido tem sido bastante estudado no sentido de ser modificado ou misturado com outras substâncias químicas para melhoramento de sua processabilidade, formando uma família bastante versátil de bioplásticos.

O amido tem sido extrudado em extrusoras simples ou de dupla rosca com plastificantes. A temperatura e o cisalhamento imprimidos à massa produzem uma desestruturação das cadeias do amido, um rearranjo intermolecular ocorre, dando origem a um material termoplástico denominado **amido desestruturado ou gelatinizado**.

O amido desestruturado tem sido também blendado com outros polímeros advindos de petróleo, como álcool polivinílico e com a poli-caprolactona, formando o denominado **amido complexado,** através da interação das cadeias de amilose com aquele polímero petroquímico. Blendas de amido com outras substâncias como o acetato de celulose também são descritas na literatura.

Amido também tem sido misturado a outros bioplásticos como poli-3-hidroxibutirato-*co*-3-hidroxivalerato, polilactatos e polibutileno succinato. Revisões da literatura destes sistemas multifásicos baseados no amido desestruturado estão disponíveis na literatura.

Para melhoramento de suas propriedades, amidos também tem sido modificados por métodos químicos, no sentido de se substituir parte das –OH das cadeias de amilose e amilopectina por grupos éter ou éster, produzindo os **amidos modificados**.

A Novamont da Itália é o maior produtor destes tipos de materiais, tendo a capacidade instalada de cerca de 50.000 t/ano, produzindo diversas *grades* de polímeros para vários tipos de aplicações sob o nome comercial Mater-Bi®. Muitas outras pequenas empresas utilizam-se também desta tecnologia oferecendo vários tipos de produtos destacando-se os filmes de recobrimentos

para agricultura, material para enchimento de embalagens e filmes para sacos de lixos.

2.2. POLILACTATOS (PLA)

Polilactatos (Figura 3) são poliésteres alifáticos obtidos por polimerização do ácido lático que pode ser encontrado na forma de dois isômeros ópticos: o L- e D-ácido lático.

Quando produzido pela via petroquímica esse ácido se constitui numa mistura opticamente inativa (50/50) das formas D e L. Diferentemente, o ácido obtido por via biotecnológica é opticamente ativo e dependendo da linhagem microbiana utilizada, pode se obter, especificamente, uma forma ou a outra do ácido lático, resultando em propriedades diferenciadas importantes quando polimerizado.

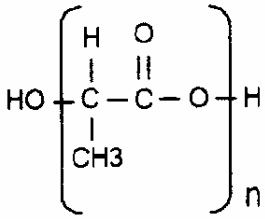


Figura 3: Estrutura molecular de PLA

Os primeiros trabalhos de produção de PLA datam de 1932, sendo que o polímero produzido era de baixo peso molecular e propriedades mecânicas não adequadas. Trabalhos posteriores da empresa DuPont resultaram num polímero com alto peso molecular, patenteado em 1954, porém sua instabilidade em condições úmidas levou a uma descontinuidade de trabalho nessa área. Aplicações na área médica surgiram como a produção de fios de sutura, porém somente no final da década de 80, início de 90 é que esforços foram feitos para se obter PLA em escala de *commodity* pelas empresas DuPont, Coors Brewing (Chronopol) e Cargill. O desenvolvimento de PLA para aplicações em grande escala iniciou-se em 1994 com a Cargill operando sua planta com capacidade de

6000 ton/ano nos Estados Unidos. Em 1997, a Dow Chemical e a Cargill resolvem explorar o mercado potencial de PLA e em 2000 é criada a *joint venture* Cargill Dow LLC com o propósito de produzir PLA em escala comercial e desenvolver o mercado para produtos a base de PLA.

Uma grande variedade de matérias-primas pode ser empregada na produção por via biotecnológica do ácido lático: as hexoses como a glicose, além de um grande número de compostos que podem ser facilmente convertidos a hexoses como açúcares, melaço, caldo de açúcar de beterraba, soro de leite e amido de arroz, trigo e batata. A utilização de hidrolisados lignocelulósicos também é colocada como alternativa mas ainda necessitando de estudos para sua viabilidade.

A produção de polilactato pode ser representada como mostra a Figura 4. A primeira etapa consiste na produção do ácido lático a partir de uma fonte de carbono.

Inicialmente o amido é extraído da biomassa e convertido a açúcar por hidrólise enzimática ou ácida. e o caldo açucarado é fermentado por bactérias. O ácido lático é produzido a partir de piruvato sob condições de limitação de oxigênio, com conversões tipicamente superiores a 95% para carboidratos como substrato. A fermentação pode ser conduzida em batelada ou em processo contínuo e o ácido na maior parte das vezes necessita ser separado do caldo fermentado. O processo de purificação mais comum envolve neutralização seguida de filtração, concentração e acidificação.

A produção por via química a partir de matérias-primas petroquímicas como etileno e acetileno também pode ser realizada, resultando numa mistura racêmica com propriedades amorfas e aplicação possível como adesivos biodegradáveis. Nos últimos anos, a rota microbiológica tem sido a preponderante, dado o aumento de demanda do mercado pelo produto produzido naturalmente.

Duas rotas são descritas para converter ácido lático num polímero de alto peso molecular (Figura 4): uma rota indireta via lactato resultando no polilactato e outra direta pela polimerização por condensação resultando em poli (ácido lático), sendo ambos os produtos denominados como PLA .

PLA possui propriedades comparáveis aos termoplásticos sintéticos, seu peso molecular varia de 100.000 a 300.000, sendo esse intervalo de variação semelhante ao do PET (170.000 a 350.000), apresentam-se desde amorfos até semi-cristalinos/altamente cristalinos com temperaturas de fusão variando entre 130 e 180 ^{o}C. Suas propriedades básicas se situam entre as do poliestireno cristal e o PET. Possui resistência a graxas e óleos, é adequado para embalagens de produtos secos de curto tempo de prateleira, mas não é adequado para embalagem de fermentados e outros líquidos dado sua baixa barreira ao O_2 e CO_2. O PLA é altamente resistente ao ataque de microrganismos no solo ou esgoto em condições ambientes, necessitando aquecimento a temperaturas superiores a 58 ^{o}C para reduzir seu peso molecular e ser biodegradado.

Atualmente, a principal aplicação do PLA produzido é na área de embalagens, cerca de 70%, sendo o restante no setor de fibras e têxtil, agricultura, eletrônicos, aparelhos e aparatos domésticos.

A *joint venture* Cargill Dow produziu no ano de 2003 cerca de 100.000 ton sendo o maior produtor mundial de PLA e, estima para o ano de 2010 uma capacidade de produção de 500.000 ton/ano com a construção de duas novas unidades. Outros produtores podem ser citados, mas todos com capacidades de produção bem menores: a Hycall BV (1.000 ton/ano), Inventa-Fischer GmbH (3.000 ton/ano), Snamprogetti (2.500 ton/ano), Mitsui Chemicals (500 ton/ano), Biomer e a Toyota, sendo que essa última empresa adquiriu a tecnologia da Shimadzu Corporation e em 2004 estava construindo sua unidade (1.000 ton/ano).

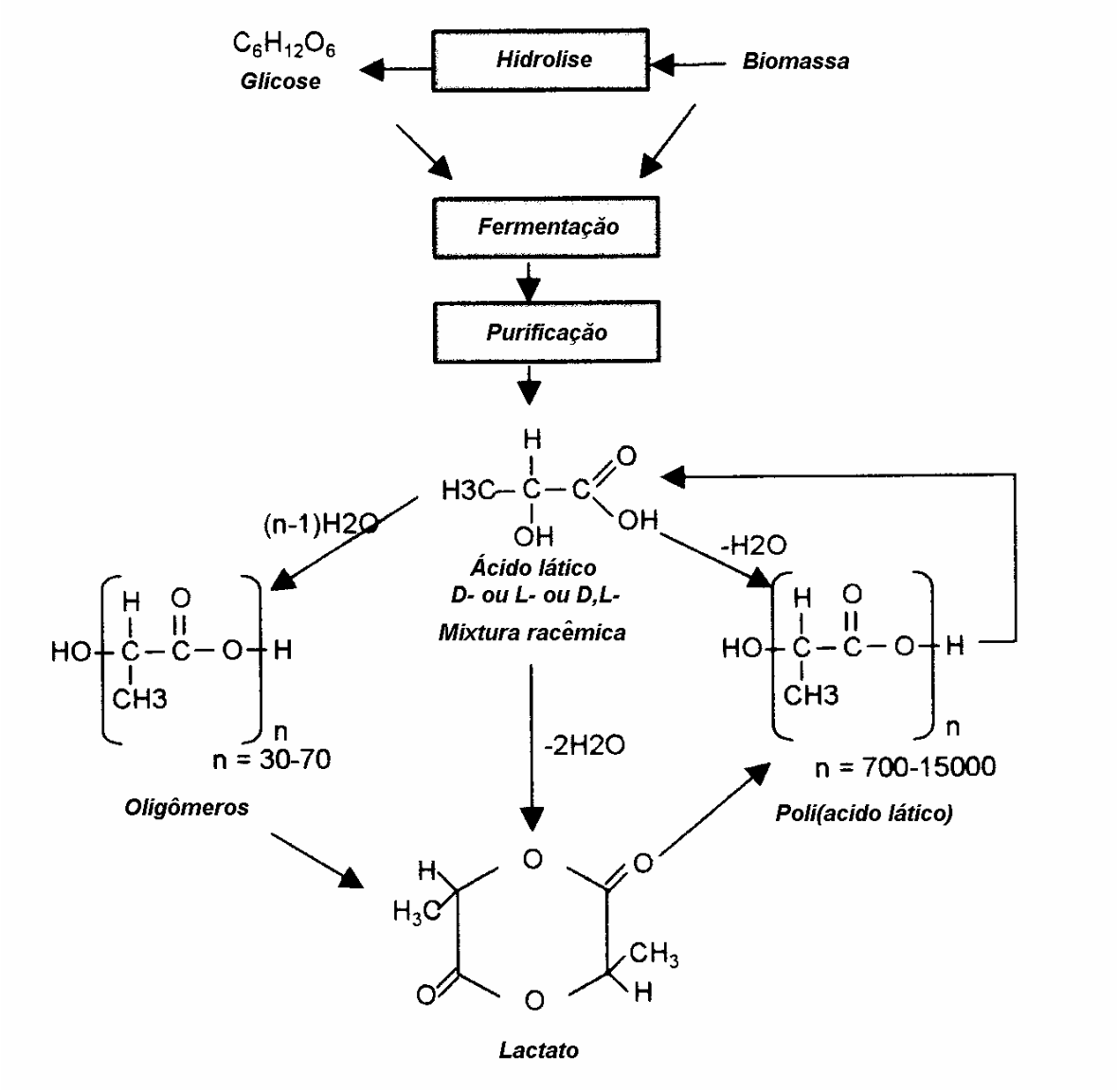


Figura 4: Processo de produção de PLA.

2.3. POLIHIDROXIALCANOATOS (PHA)

Polihidroxialcanoatos (PHA) são poliésteres completamente biodegradáveis em ambientes microbiologicamente ativos, além de serem biocompatíveis, podendo ser biossintetisados por bactérias a partir de diversas fontes de carbono renováveis ou não-renováveis ou por plantas geneticamente modificadas.

O termo PHA é aplicado a uma variada família de poliésteres representada pelo esquema da Figura 5.

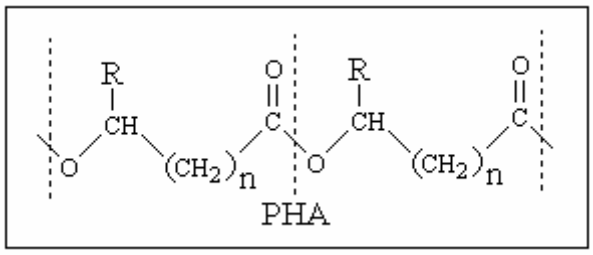


Figura 5: Molécula de PHA

Do ponto de vista industrial, atualmente as bactérias são o sistema de escolha e, as fontes de carbono renováveis as preferidas.

A biossíntese de PHA por bactérias ocorre em biorreatores quando há excesso de fonte de carbono e a limitação de pelo menos um nutriente necessário à multiplicação das células (N, P, Mg, Fe, etc.), quando o polímero é acumulado dentro das células bacterianas em forma de grânulos, atingindo até cerca de 90% de sua massa em base seca. O material é em seguida extraído a quente por solventes, filtrado para remoção dos restos celulares, precipitado, dessolventizado e seco. Posteriormente, é convenientemente formulado para vários tipos de aplicações. Uma rota alternativa é a extração do polímero através do uso de enzimas. Neste caso, a biomassa produzida é tratada com enzimas hidrolíticas para remoção da porção não PHA da célula. Liberando desta maneira os grânulos do polímero. Este material é então precipitado e seco.

Suas propriedades físicas permitem que sejam utilizados como substitutos dos plásticos convencionais de origem petroquímica na sua grande maioria de aplicações como peças feitas por termoformagem e injeção em moldes, filmes extrudados, fios, entre outros. Além disso, por ser biocompatível, encontra na área médica aplicações como fios de sutura, moldes para engenharia de tecidos e matriz para liberação controlada de fármacos. As propriedades físicas de PHA, bem como suas aplicações, dependem em grande medida de sua composição monomérica e do tamanho da cadeia.

Por outro lado, a composição de PHA e sua massa molar, dependem da natureza química da matéria-prima oferecida como fonte de carbono, das condições ambientas de operação do biorreator e do tipo da bactéria empregada. Desta maneira, as características do polímero podem ser racionalmente moduladas no biorreator de produção.

Os PHA possuem propriedades físicas que se assemelham aos polímeros convencionais, podendo, portanto, substituí-los potencialmente em diversas aplicações (Tabela 2).

Tabela 2 : Propriedades físicas de vários PHA em comparação com plásticos convencionais.

Material	T_m (°C)	T_g (°C)	Tensão de cisalhamento (MPa)	Elongamento na ruptura (%)
PHB	177	4	43	5
P(HB-*co*-10% HV)	150	-	25	20
P(HB-*co*-20% HV)	135	-	20	100
P(HB-*co*-17% HHx)	127	-1	21	400
P(HB-*co*-17% HHx)	120	-2	20	850
Polipropileno	170	-	34	400
Poliestireno	110	-	50	-

HB: 3-hidroxibutirato; HV: 3-hidroxivalerato; HHx: 3-hidroxihexanoato.

Do ponto de vista comercial, os polímeros da família dos PHA mais estudados até o presente momento são os seguintes (vide Figura 5 para explicação):

- homopolímero poli(3-hidroxibutirato) **(PHB)**, composto de unidades monoméricas de 4 carbonos; R = CH3 e n=1;

- copolímero de poli(3-hidroxibutirato) e 3-hidroxivalerato **(PHB/HV)**, compostos de unidades monoméricas e 4 carbonos (R = CH3 -) e 5 carbonos (R = CH3-CH2 -) e n = 1;

- copolímero de poli(3-hidroxibutirato) e 3-hidroxihexanoato **(PHB/HHx)**, compostos de unidades monoméricas e 4 carbonos (R = CH3 -) e 6 carbonos (R = CH3-CH2 – CH2 -) e n = 1.

O PHB foi o primeiro destes polímeros explorados comercialmente pelas empresas W.R. Grace e Chimie Linz. Esta última foi sucedida pela atual Biomer, localizada na Alemanha, que produz atualmente este homopolímero por bactérias em biorreatores de pequena escala a partir de sacarose.

Atualmente, a Mitsubishi no Japão produz PHB a partir de metanol, com o nome de Biogreen®. No Brasil, a PHB Industrial produz e comercializa este material a partir de sacarose extraída de cana-de-açúcar com o nome de Biocycle®.

Ambas as empresas possuem pequenas unidades de produção (menor que 100 t/ano), mas possuem planos de expansão de capacidade para os próximos anos.

A empresa Zeneca Bioproducts (antiga ICI) realizou no passado (1980-1990) um programa de desenvolvimento e comercialização de PHA denominado Biopol®. Biopol® é a família de copolímeros de PHB/HV produzido por bactérias a partir de uma mistura de glicose e ácido propiônico. Naquele período, a Zeneca iniciou o desenvolvimento do processo de produção de PHB e PHB/HV em plantas transgênicas. Esta empresa foi incorporada pela Monsanto em 1996 que continuou o desenvolvimento destes polímeros em plantas.

Entretanto em 2001, a Monsanto descontinuou seu negócio Biopol®, vendendo-o para a Metabolix dos EUA, empresa *spin off* criada a partir do MIT. Atualmente a Metabolix possui um acordo com a Archer Daniels Midland Co (ADM), para produção deste insumo em biorreator de escala industrial.

Outro PHA que, segundo o detentor da tecnologia - a Procter & Gamble dos EUA (P&G) - emerge como um polímero com propriedades físicas superiores ao PHB e PHB/HV, é a família de copolímeros de PHB com 3-hidroxihexanoato, (PHB/HHx) denominada Nodax®. Este material é produzido por bactérias em biorreatores a

partir de glicose e óleos vegetais, sobretudo óleo de palma. A P&G licenciou a empresa japonesa Kaneka Co para produção de Nodax® em escala industrial.

Dependendo de sua composição, estes materiais podem substituir em grande medida, os polímeros convencionais PP, PE de alta e baixa densidade e PS.

PLA já utilizado comercialmente na área médica, potencialmente pode ser substituído por PHB, PHB/HV e PHB/HHx.

2.4. POLIÉSTERES ALIFÁTICOS – AROMÁTICOS (PAA)

Este grupo de produtos caracteriza-se pelo fato dos monômeros serem produzidos atualmente via síntese química a partir de matérias primas petrolíferas, embora exista um grande esforço da utilização de técnicas de DNA recombinante e de Engenharia Bioquímica para produzi-los a partir de matérias primas renováveis.

Em todos os casos o material é produzido a partir de um diol copolimerizado com um ou mais ácidos dicarboxílicos.

Neste ponto gostaríamos de enfatizar que os polímeros desta família apresentam uma excelente oportunidade para a Biotecnologia Industrial pois muitos dos diais e diácidos utilizados para síntese química destes polímeros podem ser produzidos a partir de matéria primas renováveis, a exemplo de outras famílias de bioplásticos. Alguns dos exemplos mais significativos destes polímeros e as empresas produtoras são apresentados na Tabela 3. Uma lista mais completa destes bioplásticos pode ser encontrada no site http://www.bpsweb.net/02_english/03_new_e/mark_syouhin/mark_shouhin.htm.

Tabela 3: Principais produtos e produtores de copolímeros alifáticos-aromáticos.

Empresa	Marca	Tipo		Monômeros potencialmente MPR	Monômeros petroquímicos
DuPont	Sorona®	Poli(trimetil tereftalato)	PTT	PDO	AT e DMT
Shell	Corterra®	Poli(trimetil tereftalato)	PTT	PDO	AT e DMT
Vários	Vários	Poli(butileno tereftalato)	PBT	BDO	AT
Showa	Bionolle 1000®	Poli(butileno succinato)o	PBS	BDO e AS	
Showa	Bionolle 3000®	Poli(butileno succinato adipato)	PBSA	BDO, AS e AA	
DuPont	Biomax®	Poli(butileno succinato tereftalato)	PBST	BDO, AS	AT
Eastar	EastarBio®	Poli(butileno succinato tereftalato)	PBST	BDO, AS	AT
BASF	Ecoflex®	Poli(butileno adipato tereftalato)	PBAT	BDO, AS	AT

MPR: matéria prima renovável

AT: ácido tereftálico

AA: ácido adípico

PDO: 1,3 propanodiol-

BDO: 1,4 butanodiol

A seguir, são descritas as principais famílias destes materiais.

2.4.1. Poli (trimetileno tereftalato) (PTT)

PTT é produzido pela polimerizaçao de 1-3 propanodiol (PDO) com ácido tereftálico (AT) ou dimetil tereftalato (DMT) pela DuPont sob o nome comercial de Sorona®. O diálcool PDO é produzido por via fermentativa a partir de glicose proveniente do amido de milho. AT ou DMT, entretanto, são produzidos via síntese química a partir de intermediários pretroquímicos. Glicose é convertida a glicerol e a seguir a 1–3 propanodiol por *E. coli* geneticamente modificada. O produto é separado e purifcado e levado à planta de polimerização. A polimerização se dá em processo contínuo e é similar à produção de polietileno tereftalato, (PET), podendo ser usada as próprias unidades industriais de PET já instaladas para produção de PTT. A polimerização é realizada com excesso de PDO e remoção de água proveniente da esterificação com AT (ou metanol da reação de transesterificação no caso de se usar DMT). O crescimento da cadeia

ocorre com a retirada de PDO em excesso e a água remanescente. Um esquema do processo de produção está mostrado na Figura 6.

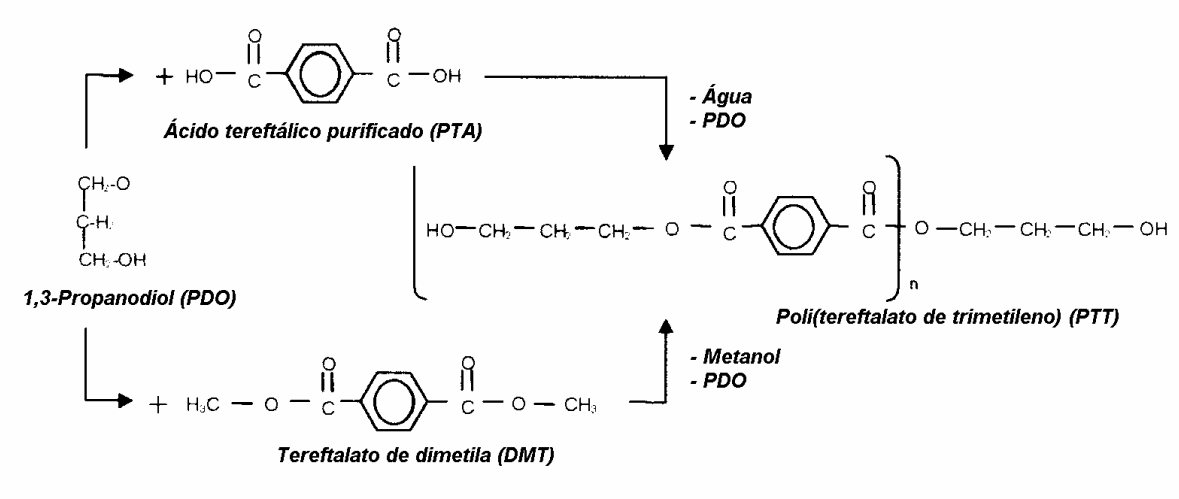


Figura 6: Processo de produção de PTT a partir de PDO e AT.

Este polímero tem potencial de substituição de aplicações que utilizam Nylon (fibras para confecções e carpetes) e PET (principalmente frascos e garrafas), embora a DuPont esteja focando o primeiro mercado.

2.4.2. Poli (butileno tereftalato) (PBT)

PBT é um copoliéster linear sintetizado pela reação de transesterificação e policondensação do diálcool 1-4 butanodiol (BDO) e de dimetiltereftalato (DMT), embora também possa ser utilizado AT ao invés de DMT.

O esquema de reação é semelhante ao apresentado para PTT (Figura 6), somente com a substituição de PDO por BDO.

Diferente de PTT, entretanto, não há rota biotecnológica estabelecida para produção do diálcool, como acontece com o produto da DuPont, embora seja importante salientar que a possibilidade de se utilizar ferramentas de DNA recombinante e Engenharia Bioquímica para suprir microrganismos com vias metabólicas adequadas para produção de BDO.

Seu potencial de substituição por polímeros convencionais são parecidos com os do PTT (Nylon e PET) e suas aplicações correspondentes. Por seu alto custo, quase o dobro de PET, PBT pode se utilizado em ligas com outros polímeros convencionais, por exemplo, policarbonato para aplicações como plástico de engenharia nas áreas automobilística e eletrônica.

2.4.3. Poli (butileno succinato) (PBS)

PBS é um poliéster linear alifático produzido pela esterificação de BDO com ácido succínico (AS). AS é produzido atualmente pela hidrogenação catalítica de ácido maléico. AS é um intermediário químico chave porque a partir dele é possível a produção do próprio BDO, assim como outras substâncias químicas como tetrahidrofurano, gama-butirolactona e ácido adípico, este último usado na produção de Nylon e do próprio polímero da BASF, o Ecoflex®.

Esforços tem sido feitos para produção de AS a partir de carboidratos por via fermentativa e a Mitisubishi, em conjunto com a Ajinomoto, indicam possuír tecnologia para produção industrial economicamente viável deste intermediário.

PBS possui características físicas muito semelhantes aos polímeros convencionais e seus diferentes tipos possibilitam aplicações produzidas por injeção, extrusão e sopro. Segundo a Showa Highpolymer, dos vários *grades* de Bionolle®, incluindo aquele copolimerizado com ácido adípico, poli(butileno succinato adipato) (PBSA), Tabela 3, atualmente 25% do material produzido vai para a área de embalagens, esperando-se que este valor suba para cerca de 60% no futuro, denotando uma competitividade bastante grande deste material na área de *commodities* no setor de plásticos. Suas propriedades físicas e a possibilidade de diminuição do custo de produção pelo uso de matérias primas renováveis para biossíntese dos monômeros BDO e AS, torna o PBS uma alternativa futura bastante forte na competição com o PLA, bioplástico com maior escala de produção atual.

Os materiais da DuPont e da Eastar, Biomax® e EastarBio®, possuem propriedades físicas e aplicações semelhantes ao descrito para outros polímeros desta família.

2.5. POLIURETANAS (PURS)

A descrição dos métodos de produção destes materiais bem estabelecidos e descritos na literatura não faz parte do escopo deste trabalho e só serão aqui abordados no sentido de se explicitar a oportunidade para o setor de Biotecnologia Industrial, no que se refere à produção dos monômeros constituintes destes polímeros.

PURs são produtos que genericamente podem ser descritos como materiais poliméricos resultantes da reação de polióis com isocianatos, sendo que os primeiros usualmente são originários de óleos vegetais (mamona, soja, girassol, etc) enquanto os isocianatos, dos quais os mais utilizados são o tolueno diisocianato e o metileno difenil diisocianto, provêem exclusivamente de uma fonte petroquímica.

Os polióis como os poliésteres utilizados na síntese de PURs, entretanto, podem potencialmente ser sintetizados a partir de diálcoois e diácidos que, por sua vez podem ser biossintetizados a partir de carboidratos e outras fontes de carbono de matérias-primas renováveis. Entre eles podemos citar os ácidos dicarboxílicos, adípico e succínico, já referidos anteriormente, e os álcoois di ou tri funcionais 1-2 e 2-3 propanodiol, 1-4 butanodiol, 1-6 hexanodiol e glicerol.

2.6. NYLON

Nylon é o nome genérico que se dá para poliamidas que possuem em sua estrutura grupos funcionais amida (-CO-NH-).

A literatura cita duas possibilidades de produção de Nylon utilizando-se, ao menos em parte, matérias primas renováveis:

- Nylon 6: produzido pela condensação de caprolactama;
- Nylon 66: produzido pela condensação de hexametilenodiamina (HMD) e ácido adípico.

O processo de produção do monômero caprolactama por via fermentativa foi descrito por pesquisadores da empresa química DSM. Glicose é consumida por um microrganismo não especificado, e posteriormente o caldo é submetido a filtração e ultrafiltração. Os sais remanescentes são reciclados para o biorreator e o produto em contato com um precursor reage para produzir a caprolactama. Após a purificação, a caprolactama é polimerizada para a obtenção do Nylon 6.

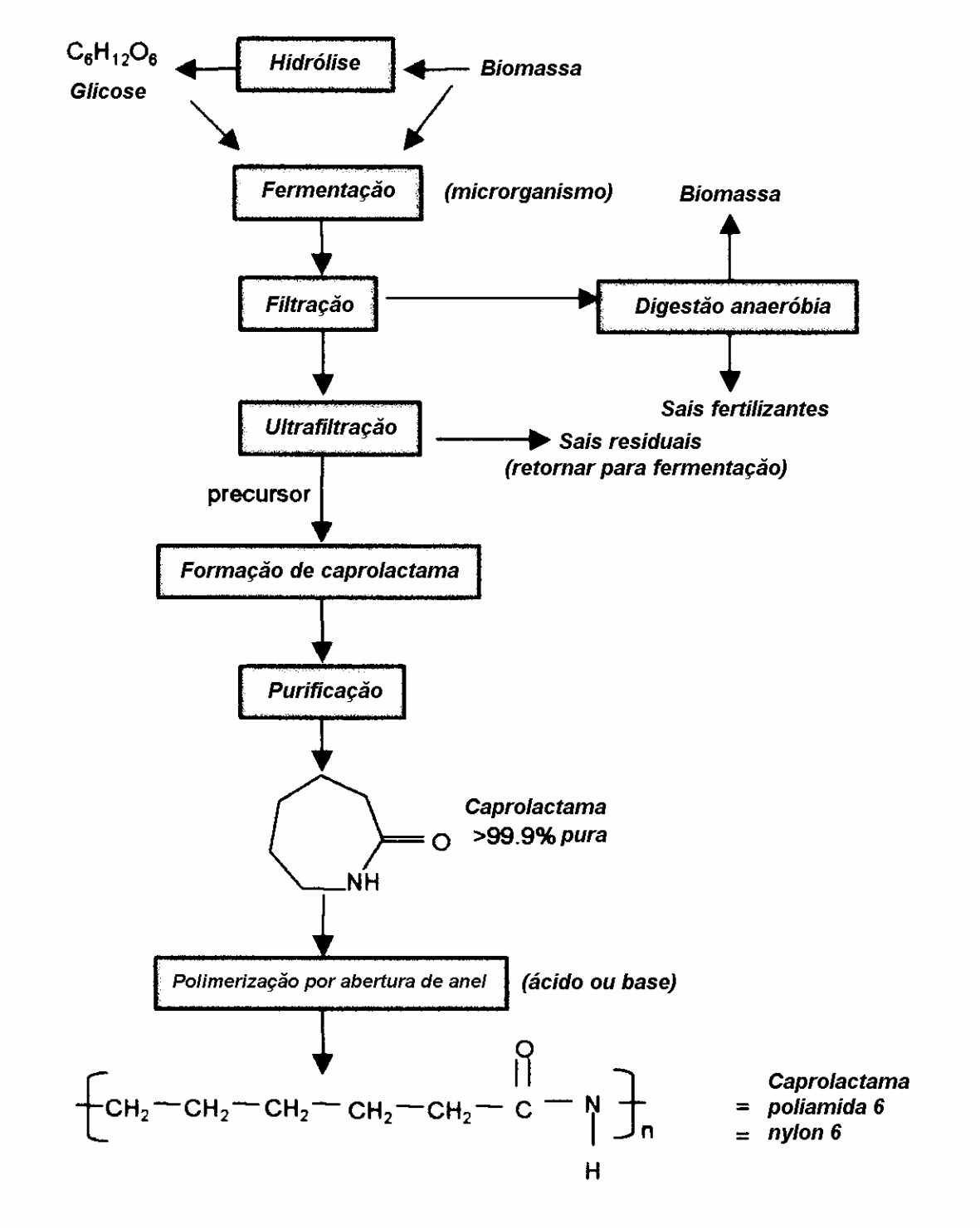


Figura 7: Produção de caprolactama por via fermentativa a partir de glicose.

Uma rota biotecnológica para produção do intermediário ácido adípico constitui-se na fermentação seqüencial de glicose por *E. coli* modificada geneticamente até ácido 3-hidroxishiquímico e depois a *cis, cis* ácido mucônico. O produto é então

hidrogenado cataliticamente a alta pressão, produzindo assim ácido adípico (AA). Em seqüência, AA é polimerizado com HMD para dar Nylon 66.

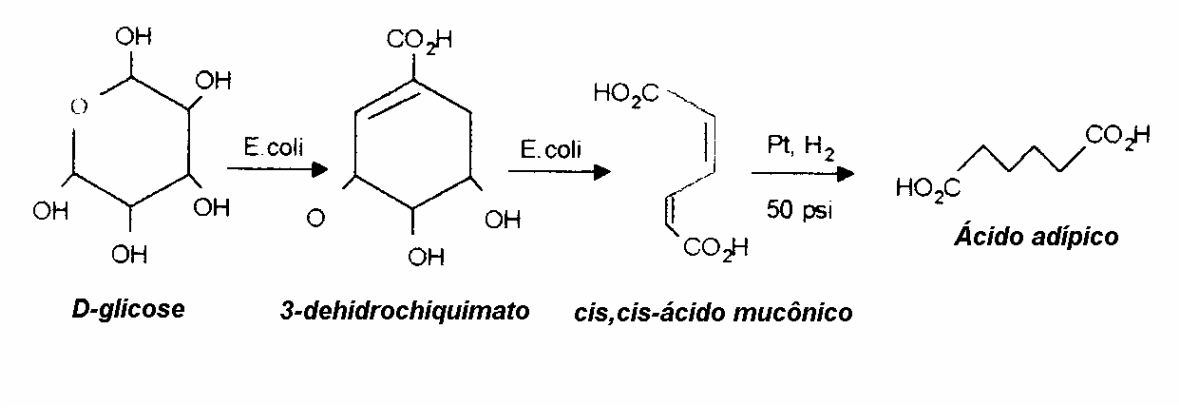


Figura 8: Produção de ácido adípico por via fermentativa a partir e glicose.

3. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE POLISSACARÍDEOS

Para um biopolímero microbiano ter uma boa aplicabilidade, este deve possuir propriedades reológicas interessantes e contínuas durante mudanças em temperatura, pH e força iônica. Além disso, deve ter composição química compatível com o metabolismo humano e aprovação prévia dos órgãos competentes, por meio de um rigoroso controle de qualidade, para ser utilizado em produtos para consumo humano, como alimentos, fármacos e cosméticos.

Os biopolímeros microbianos variam muito em sua composição e, consequentemente, em suas propriedades físicas e químicas. Por isso, modificações na composição química dos biopolímeros microbianos alteram as suas propriedades reológicas.

A produção de biopolímeros microbianos fornece uma alternativa válida para substituição das gomas comumente usadas na indústria de alimentos, como o amido e outros, por meio do desenvolvimento de produtos com propriedades praticamente idênticas ou com melhores características reológicas, que podem ser usados para novas aplicações. Isso é conseqüência da variedade de polissacarídeos sintetizados por microrganismos. Embora a composição desses polímeros seja limitada a um pequeno número de monossacarídeos, outros componentes também são encontrados, como fosfato, acetato e piruvato. Além disso, a produção industrial dos biopolímeros microbianos não é vulnerável a problemas na colheita, condições climáticas ou poluição marinha.

A estrutura de muitos polissacarídeos produzidos por bactérias Gram-negativas é relativamente simples, compreendendo homopolissacarídeos que, geralmente, são polímeros compostos de D-glicose, ou heteropolissacarídeos, normalmente compostos de unidades repetitivas compostas de dois a quatro tipos de monossacarídeos e ácido glicurônico, radicais de acetato, piruvato, hidroxibutirato e succinato.

3.1. GOMA XANTANA

A xantana é um polímero do tipo poli-β-(1→4)-D-glicopiranose, assemelhando-se à celulose, mas com ramificações alternadas nas posições C-3, constituídas por três açúcares. O peso molecular da xantana varia de 2 a $12x10^6$ Da, dependendo da preparação da amostra e do método utilizado na análise.

É produzida pelo cultivo de *Xanthomonas campestris* em meio contendo carboidratos e recebeu permissão de uso em alimentos pelo "Food and Drug Administration"- FDA em 1969. No Brasil, a adição de xantana é permitida desde 1965, pelo Decreto Lei nº 55.871, da Legislação Brasileira de Alimentos.

As moléculas de goma xantana que adotam uma conformação helicoidal (simples ou dupla-hélice) podem ser descritas como hastes rígidas sem tendência para associar-se resultando num comportamento de um espessante. Como as mais importantes propriedades são devido ao estado ordenado da macromolécula, a goma xantana pode sempre ser usada na presença de eletrólitos. Embora não seja um agente de geleificação, a goma xantana pode formar gel elástico e termorreversível quando combinado com a goma locusta. Altas viscosidades são encontradas quando combinadas com a goma guar. A goma xantana é completamente solúvel em água gelada ou quente, produz altas viscosidades a baixas concentrações e apresenta excelente estabilidade ao calor e variações do valor de pH. A viscosidade permanece inalterada variando a temperatura de 0 a 100ºC e em valores de pH entre 1 a 13.

A presença de cadeias laterais e o caráter iônico nas moléculas de xantana aumentam a sua hidratação. Mas devido às interações com íons de cálcio, um longo tempo de agitação é necessário para dissolver a goma xantana em meios lácteos. A goma xantana tem sido usada como estabilizante em substitutos de clara de ovos, elaborados com proteína de soro e gelatina, que geralmente são usados em merengues, "nougat" e doces. A goma também funciona como estabilizante em sorvetes e adiciona corpo e previne aderência em géis de frutas. Molhos de tomate para pizza são formulados com goma xantana para obter alta viscosidade, mantendo o molho na superfície e inibindo a absorção pela massa.

Níveis especiais de goma são adequados para o uso com derivados de celulose e para aplicações específicas.

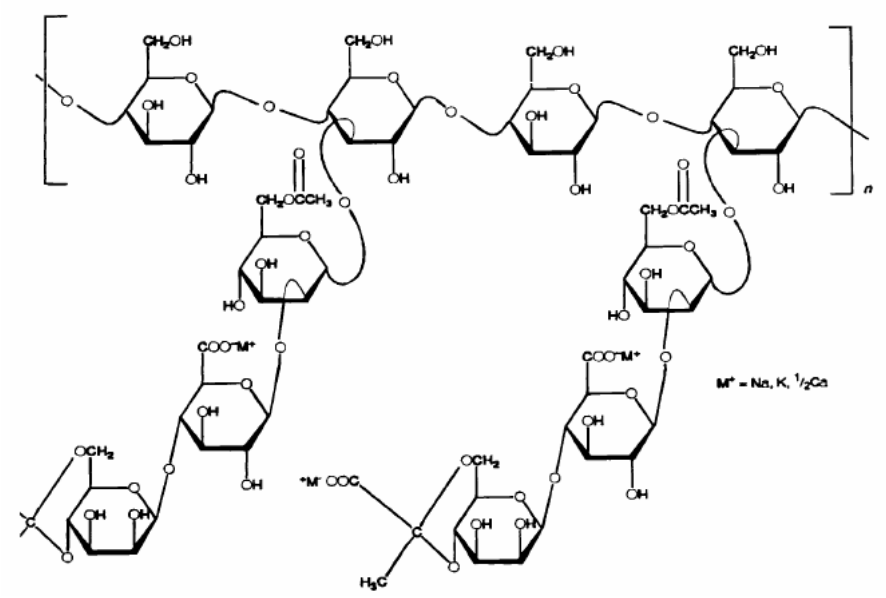


Figura 9: Estrutura molecular da goma xantana.

A produção industrial de xantana é realizada em batelada (duração aproximada de 80 horas), utilizando-se altas aerações e agitações. O meio de cultivo é elaborado com uma fonte de carbono (glicose ou sacarose), uma fonte de nitrogênio (extrato de levedura, peptona, nitrato de amônia ou uréia) e sais. O pH de cultivo é próximo da neutralidade e a temperatura é mantida em torno de 28ºC. Quando a fermentação termina, o caldo é esterilizado e a goma xantana é recuperada por precipitação com álcool isopropílico (Figura 10).

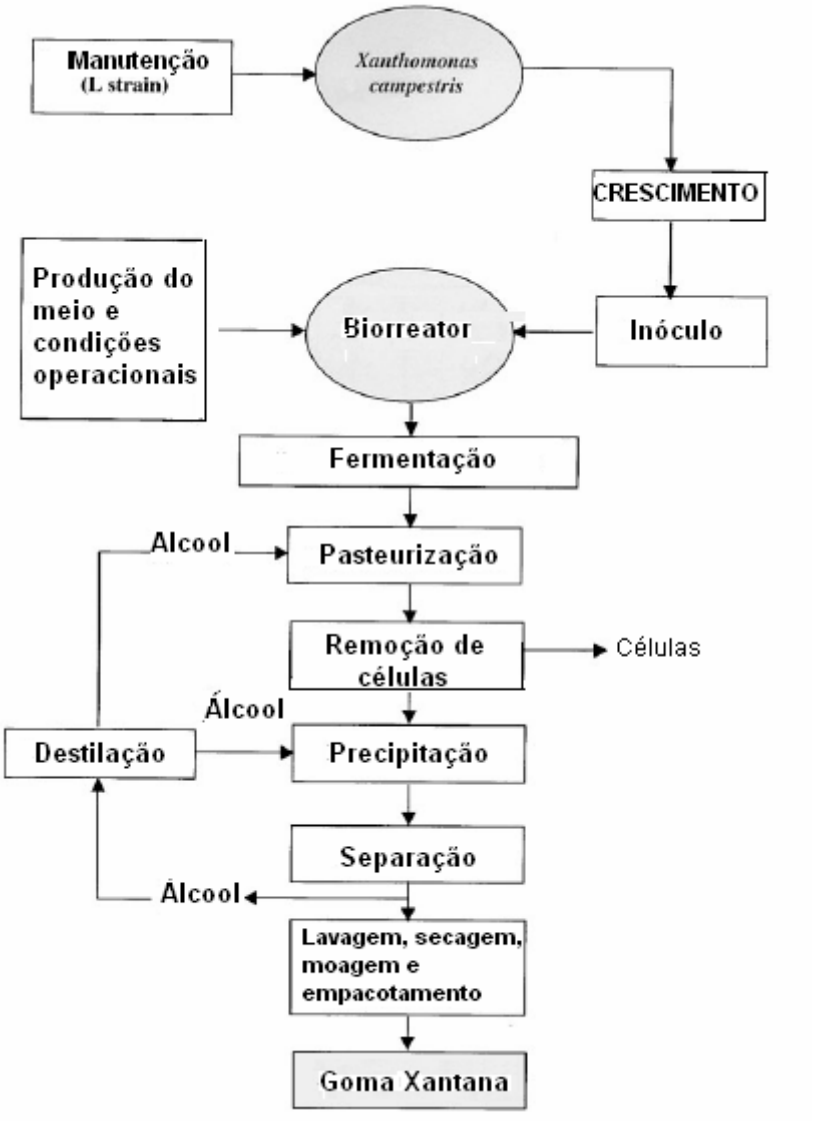


Figura 10: Esquema do processo de produção de goma xantana.

O custo do meio de fermentação representa um fator crítico na produção comercial de xantana e o uso de substratos alternativos mais baratos pode resultar em menor custo do produto final. Um problema importante relacionado com a produção de xantana deve-se à instabilidade das linhagens de *X. campestris,* resultando numa variação de peso molecular do polissacarídeo, assim como no grau de piruvilação e acetilação. Assim, a construção da *X. campestris* geneticamente modificada capaz de utilizar meios de fermentação mais baratos tem sido objeto de estudo.

Do ponto de vista comercial, a goma xantana é o polissacarídeo microbiano mais importante, com uma produção mundial de cerca de 30.000 toneladas por ano, movimentando um mercado de aproximadamente 408 milhões de dólares. As principais indústrias produtoras de xantana são Kelco (EUA), Rhône-Poulenc (França), Pfizer (EUA) e Mero-Rousselot-Santia (França).

3.2. DEXTRANA

O termo dextrana coletivamente descreve uma grande classe de homopolissacarídeos bacterianos extracelulares, constituindo de unidades de α-D-glucopiranosil polimerizadas predominantemente por ligações do tipo α-(1→6). A síntese da dextrana ocorre extracelularmente, sendo o substrato transformado em polissacarídeo sem penetrar no interior da célula. Isso é possível graças a uma enzima denominada dextrana-sacarose (α-1,6-glucana 6-α-D-glucosiltransferase). Esta enzima é excretada pelo microrganismo no meio de cultura, na presença de sacarose. Ela atua na molécula de sacarose, liberando a frutose e transferindo a molécula de glicose a uma molécula receptora, no caso moléculas de dextrana em expansão. As dextranas são, portanto, polímeros de glicose, contendo grandes quantidades de ligações α-D-glucopiranosil, principalmente α (1→6), com ramificações encontradas em α (1→2), α (1→3) e α (1→4).

Muitos microrganismos sintetizam dextrana a partir da sacarose. No entanto, as estruturas das moléculas diferem entre si, dependendo do microrganismo produtor. Várias bactérias, especialmente *Leuconostoc mesenteroides*, são comercialmente importantes.

Sua estrutura primária é composta de resíduos de D-glicose e apresenta ligações glicosídicas que levam a cadeias que podem ser descritas como flexíveis.

Dextrana pode ser utilizada num grande número de aplicações no campo biomédico e farmacêutico, como modificadores de viscosidade, matrizes para a imobilização de enzimas e drogas, e materiais para suportes em cromatografia

hidrofóbica. Tem a vantagem de ser metabolizada naturalmente, não ser tóxica, nem provocar reações no organismo.

Dentre as aplicações mais bem sucedidas de dextrana, destacam-se: a) Indústria farmacêutica, como expansor volumétrico do plasma sanguíneo e dextrana ferro utilizado no tratamento de anemia; b) Indústria de petróleo, utilizado para compor a lama de perfuração e também na recuperação secundária de petróleo; c) Indústria de alimentos, como espessante, gelificante, inibidor de cristalização, invólucros etc; d) indústria química, na fabricação do Sephadex, muito utilizado em cromatografia. O crescente interesse por novas aplicaçôes da dextrana e seus derivados pode ser parcialmente creditado pelas características que este polímero apresenta, como hidrofobicidade, estabilidade e capacidade de formar soluções claras e estáveis, além de ser derivado de fontes renováveis. As dextranas de alto peso molecular (de 1000 a 2.000.000 daltons) são utilizadas como estabilizantes e agentes de viscosidade na indústria de alimentos, filmes protetores para sementes, floculantes, estabilizantes, agregados de solos, recuperação secundária de petróleo e processos metalúrgicos. A indústria fotográfica emprega igualmente dextranas, incorporando-as e em emulsões e reduzindo o consumo de prata.

Novos mercados para as oligodextranas tem surgidos, como uso de cosméticos (ótimo substrato para flora epidérmica benéfica) ou como açúcar dietético e probióticos, cuja assimilação pelo organismo humano se dá pela flora intestinal.

A produção industrial de dextrana é feita a partir de uma única linhagem *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B-512(F), que possui 95% de ligações α (1→6) e 5% de α (1→3), como ilustra a Figura11.

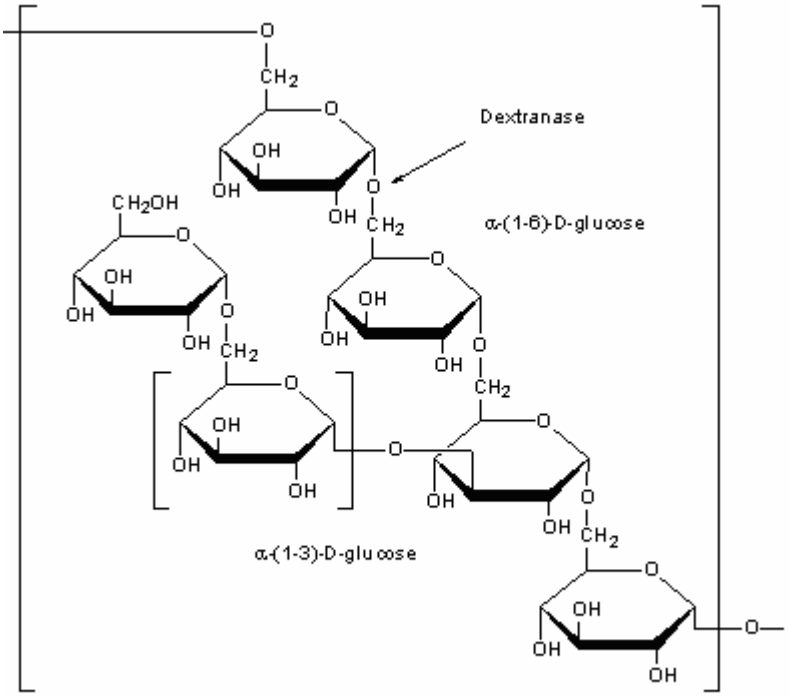


Figura 11: Estrutura molecular da Dextrana.

A dextrana é um polímero de glicose que apresenta uma ampla aplicabilidade. É produzido durante o crescimento de *Leuconostoc mesenteroides*, sendo que a enzima responsável pela síntese é denominada dextrana-sacarase. A dextrana-sacarase é uma enzima extracelular que possui a propriedade de atuar sobre a molécula de sacarose, liberando a frutose e transferindo molécula de glicose a uma molécula receptora, no caso moléculas de dextrana em expansão. A reação catalisada pela enzima dextrana-sacarase tem a seguinte forma:

$$(1,6\text{-}\alpha\text{-D-glucopiranosil})_n + \text{sacarose} \xrightarrow{\text{dextrana-sacarase}} (1,6\text{-}\alpha\text{-D-glucopiranosil})_{n+1} + \text{frutose}$$

A dextrana é comercializada na forma convencional “in vivo”, ou “ in vitro”. A forma convencional compreende 3 etapas simultâneas: crescimento do

microrganismo, síntese e excreção da enzima dextrana-sacarase e síntese da dextrana pela ação da enzima. A sacarose é a fonte de carbono e energia para o microrganismo, o indutor e o substrato da enzima. Além da sacarose, o meio de fermentação também contém fosfato inorgânico e uma fonte de nitrogênio orgânica. Terminada a fermentação (processo em batelada), a dextrana é precipitada com metanol ou etanol, com eliminação prévia das células. A dextrana assim obtida tem alto peso molecular (2 a 40 milhões de dáltons). O esquema da produção de dextrana assemelha-se ao utilizado pela xantana (Figura 10).

Com o objetivo de se alcançar melhores rendimentos no processo de produção de dextrana estão em estudo processos de fermentação contínua e descontínua-alimentada utilizando células livres e técnicas de células imobilizadas.

O maior produtor mundial de dextrana e soluções de dextrana é a Pharmacia (Suécia); outros produtores são: Fisons (Reino Unido), Meito (Japão), Pfeiffer & Langen e UEB Sermwerke (Alemanha) e Polfa (Polônia). Alguns produtores de dextrana clínica são: Pharmacia (EUA e Suécia), Knoll/Schiwa (Alemanha), Abbott (EUA), Travenol (EUA) e Fisons (Reino Unido).

3.3. PULULANA

Pululana é um polissacarídeo extracelular excretado por diversos fungos presentes na natureza, não tóxicos e não patogênicos, principalmente pelo fungo *Aureobasidium pullulan* (Figura 12).

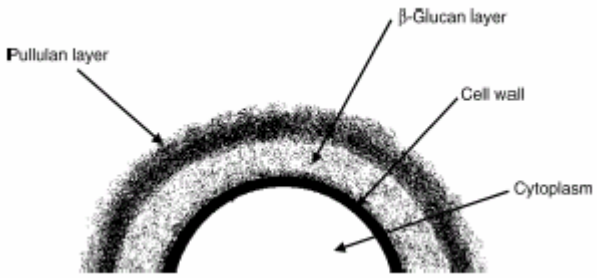


Figura 12: Camada de pululana sintetizada pelo fungo *A. pullulan*

É uma α-D-glucana consistindo predominantemente de repetidas maltotrioses unidas por ligações α-1,6- glicosídicas, Figura 13(a), formando uma estrutura do tipo degrau, Figura 13(b).

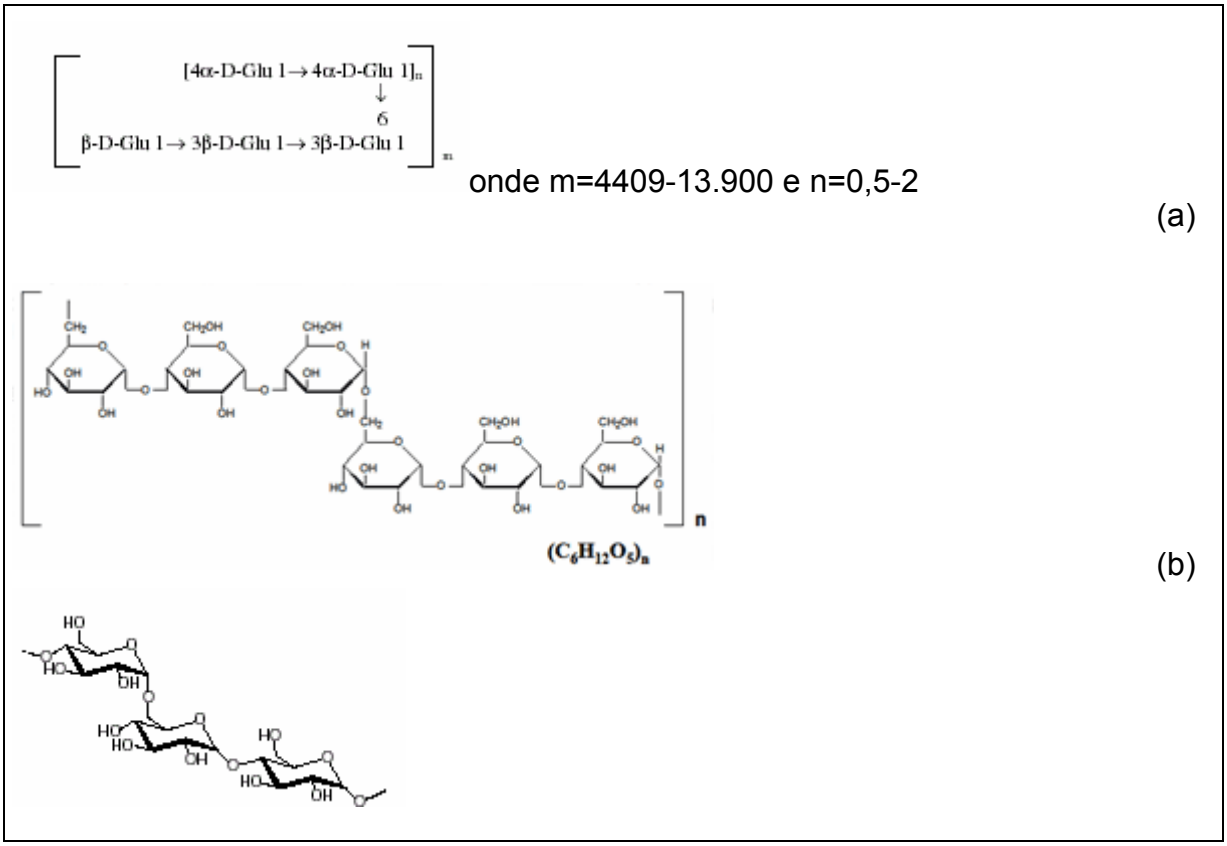


Figura 13(a)e(b): Fórmula estrutural da pululana.

A pululana é um polissacarídeo sem odor, sem sabor e não tóxico. Seu peso molecular varia entre 8.000 a 2.000.000 Da dependendo das condições de cultivo.

Comercialmente existem 3 tipos de pululana: grau industrial, grau alimentício e grau médico. Os produtos com grau alimentício tem peso molecular médio igual a 100.000 Da.

Pululana é solúvel em água e geralmente insolúvel em solventes. Sua solubilidade e propriedades térmicas podem ser modificadas quimicamente, originando soluções aquosas estáveis, viscosas e sem formação de géis. A viscosidade da solução depende do peso molecular da pululana. Tem propriedade

não higroscópica e não redutora e se decompõe de 250 a 280°C, sem a emissão de gases tóxicos.

O filme de pululana é termicamente estável, anti estático e elástico. Tem propriedades adesivas e sob umidade e calor é diretamente compressível. Comprimido e moldado, sem o auxílio de plastificantes, origina filmes biodegradáveis não poluentes, comestíveis e impermeáveis à passagem de oxigênio.

As aplicações da pululana podem ser divididas em pululana em pó e filme. A pululana em pó poder ser empregada como excipiente em comprimidos, promove maior aderência e brilho quando usado como revestimento de chocolates, gomas de mascar e balas, sem nenhum poder calórico. É superior à goma arábica em aderência. Quando empregado como revestimento externo em alimentos, resulta em maior elasticidade e menor possibilidade de perdas, evitando a quebra da película formada.

É bastante empregada na indústria de molhos de saladas e de alimentos pré-cozidos pela capacidade em reter o molho na superfície dos alimentos, sem aumentar a viscosidade. Na indústria do plástico, pode substituir o poliestireno ou o cloreto de polivinila em transparência, dureza, rugosidade e brilho.

O filme de pululana é empregado como fixador de ingredientes que dão cor e sabor aos alimentos. Devido à sua propriedade em formar uma barreira à passagem do oxigênio, .permite o seu emprego como revestimento nos alimentos, melhorando e mantendo a aparência do produto, evitando manchas e aumentando o tempo de armazenamento.

O filme de pululana é bastante resistente e não apresenta distorções quando empregado para impressão, possibilitando boa qualidade de imagem quando impressa em diferentes produtos. Essa propriedade permite infinitas aplicações na decoração de alimentos.

A pululana pode ser moldada em cápsulas para embalar produtos farmacêuticos e suplementos alimentar, com as vantagens de ser comestível e ampliar o tempo de armazenamento.

Na condução do processo de produção da pululana, a especificação do meio para o crescimento do microrganismo vai depender do peso molecular requerido. As matérias primas empregadas devem ter grau alimentício.

A pululana é produzida em bioreatores a partir do cultivo do fungo *A. pulullans* em processo batelada, condições mesofílicas e adição de hidrolisado de amido (xarope de dextrose 40-50% ou 10-15%) como fonte de carbono. O meio ainda inclui peptona, fosfato e sais em quantidades basais. O pH inicial é de 6,5 e diminui para 3,5 após 24 horas de processo. O máximo crescimento do microrganismo ocorre em torno de 75 horas e o rendimento ótimo é obtido em 100 horas de cultivo. O cultivo é agitado e aerado e permanece a temperatura constante de 30°C.

Completada a reação, a cultura é microfiltrada para remoção das células do fungo. O filtrado é então esterilizado com vapor, impedindo a continuidade da reação. O filtrado passa pela remoção da coloração, devido aos pigmentos de melanina presentes, e filtrado novamente, para a remoção de outras substâncias. Esse filtrado é resfriado e mandado para colunas de resinas de troca iônica para remoção de cloretos, proteínas e pigmentos. O filtrado é evaporado até 12% de sólidos, encaminhado para remoção da cor e novamente filtrado. Segue uma segunda evaporação até 30% de sólidos, onde é secado e pulverizado e classificado com o auxílio de peneiras de 1,0 mm de diâmetro. O diagrama pode ser representado como mostra a Figura 15.

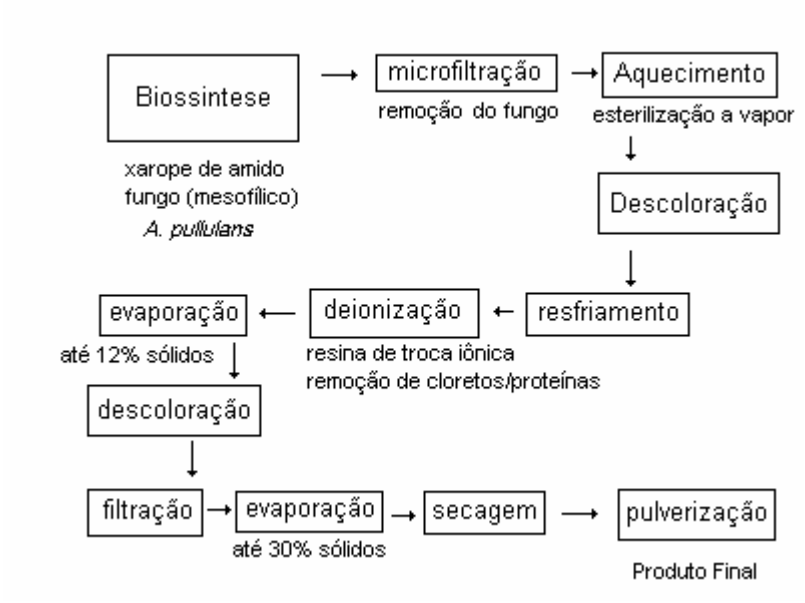


Figura 15: Processo de produção de pululana empregando o fungo *A. pullulans*

A produção e comercialização da pululana é feita pela Hayashibara Biochemical Laboratories, cuja produção é de 300 toneladas por ano e preços que variam de acordo com as especificações do produto final. A pululana de grau alimentício (PF-20) é comercializada a $20/kg e a pululana de grau médico (deionizado, PI-20) a $25/kg.

O consumo interno médio de pululana no Japão é de 9,4 gramas/pessoa/dia (g/p/d). O FDA (Food and Drug Administration) especifica que o consumo de pululana de grau alimentício não deve ultrapassar a média de 10 g/p/d.

3.4. GELANA

Gelana é um polissacarídeo complexo cuja estrutura molecular é baseada em repetidas unidades de (β-1,3-D-glicose, β-1,4-D-ácido glucorônico, β-1,3-D-glicose, α-1,4-L-raminose) e dois grupos acetil, acetato e glicerato ligados ao resíduo de glicose adjacente ao ácido glucorônico. É produzida pela bactéria *Sphingomonas paucimobilis* antes *Pseudomonas elodea*, gram-negativa, aeróbia, de pigmentação amarela.

A gelana é comercializada de duas formas: a forma nativa (Figura 16) e a forma desacetilada, onde os grupos acetil são completamente retirados (Figura 17). A presença do grupo acetil tem uma grande influência na característica do gel: enquanto a forma nativa implica em géis macios, elásticos e sem brilho, a forma desacetilada implica em géis firmes, duros, não elásticos e com alto brilho.

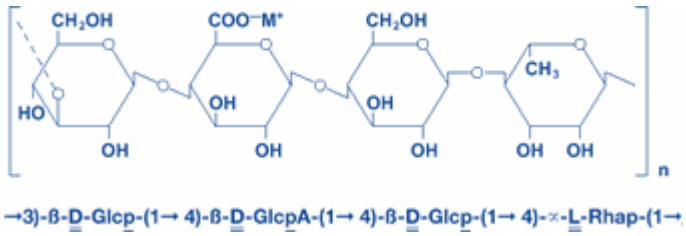


Figura 16: Forma estrutural nativa da molécula da gelana.

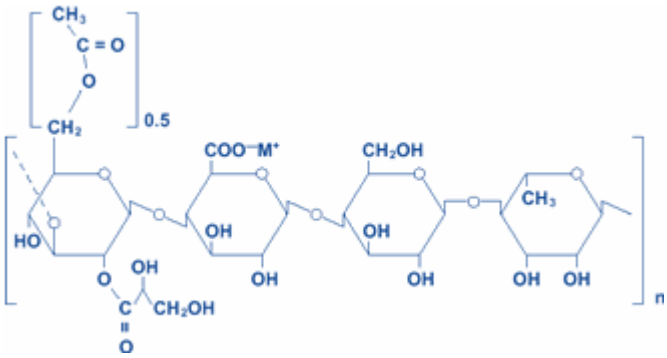


Figura 17: Forma estrutural da molécula da gelana após desacetilação.

A goma gelana é vista como o mais novo membro dos polissacarídeos desenvolvidos comercialmente. É o substituto do ágar, pela propriedade em produzir um gel termo-reversível, porém mais versátil nas suas aplicações.

Suas propriedades mais conhecidas são a ação gelificante, maleabilidade, excelente estabilidade, processamento flexível e tolerante, possibilidade de largas faixas de textura e alta eficiência.

Tem a propriedade de formar géis na forma sólida em concentrações muito baixas, menores que 0,1%. Isso é possível pela adição de um eletrólito (sal, ácido ou um surfactante aniônico) a uma solução quente de gelana e posterior resfriamento.

O emprego conjunto das duas formas de gelana, nativa e desacetilada, variando-se as proporções, possibilita uma larga variedade de texturas.

Na indústria alimentícia se concentra a grande diversidade das aplicações: retenção da umidade e estabilidade ao calor em sorvetes de máquina; excelente capacidade de dilatação em alimentos congelados; estabilidade e resistência em geléias, gelatinas, doces de frutas, iogurtes e sucos de frutas.

Como a gelana exibe boa estabilidade em uma ampla faixa de pH (3,5-8,0), sua estabilidade em pH ácido é uma vantagem distinta em produtos à base de frutas.

As soluções quentes de gelana sempre formam géis ao serem resfriadas. Quando em baixas concentrações podem sofrer cisalhamento e serem transformadas em géis fluidos, cujas propriedades de formação de suspensão são extremamente eficientes. São empregados em emulsões com óleos, ervas, polpas de frutas, cacau, laticínios e molhos. Aplicações potenciais desses géis na higiene pessoal e na indústria farmacêutica tem sido testadas.

A produção de gelana é diretamente proporcional ao crescimento do microrganismo.

As fermentações são conduzidas a temperatura de 30°C, pH entre 6,0 e 7,0 durante períodos de 30 a 60 horas. A agitação e aeração são variáveis importantes para contornar problemas com a viscosidade do meio.

Após a biossíntese, a dificuldade em separar o polímero da célula exige consideráveis diluições. Essas diluições são acompanhadas de centrifugações para separar a biomassa.

Diversas etapas de lavagem e centrifugação são necessárias devido à baixa concentração do polissacarídeo no sobrenadante. Isopropanol ou etanol são empregados para precipitar o produto.

Como a quantidade de solvente para precipitar depende do volume do filtrado e não da concentração de gelana, algumas técnicas para diminuir a quantidade de solventes tem sido propostas, como ultrafiltração seguida de precipitação com cloreto de potássio.

Outro método de extração empregado é a adição de um surfactante (iônico ou não) sem agitação na solução e conseqüente separação das fases, recuperando o polissacarídeo praticamente puro no sobrenadante. Outra forma de precipitar o polímero dissolvido na solução é o emprego de solventes não aquosos como o metanol, dioxano ou tetrahidrofurano.

A etapa posterior à separação do produto é a secagem, que tem a duração de uma hora, a 55°C (Figura 17).

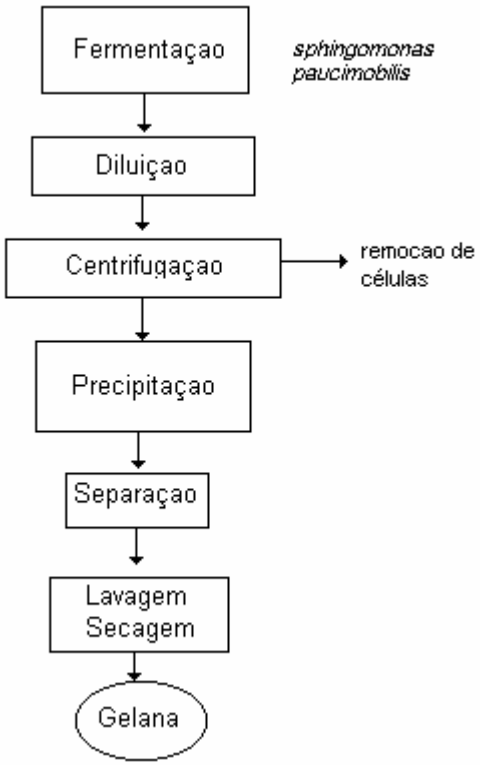


Figura 17: Processo de produção de gelana empregando a bactéria *S. paucimobilis.*

Desenvolvido e produzido pela Kelco, divisão da Merck, é comercializado pelo nome de Gelrite ou Kelcogel com o preço aproximado de $5/lb.

4. OPORTUNIDADES PARA BIOTECNOLOGIA INDUSTRIAL NA PRODUÇÃO DE BIOPOLÍMEROS

Sem prejuízo de uma análise mais pormenorizada realizada a seguir, do exposto até aqui depreende-se que existem várias oportunidades de processamento microbiológico e matérias primas renováveis tanto para biossíntese direta de polímeros quanto para biossíntese de monômeros para posterior (co) polimerização.

No primeiro caso, deve-se destacar os esforços realizados para levar os polihidroxialcanoatos ao nível de um produto comercial. Um longo caminho tem sido percorrido desde as primeiras observações de P3HB realizadas por Lemoigne em 1926, passando pelos trabalhos desenvolvidos pela Imperial Chemistry Industry (ICI) nas décadas de 70 e 80 do século passado e o lançamento do copolímero PHB/HV sob o nome comercial de Biopol®, até os recentes avanços empreendidos pela Metabolix, P&G, Mitsubishi e, em nosso país, a partir dos trabalhos desenvolvidos pelo IPT e pelo Centro de Tecnologia Copersucar, a PHB Industrial S.A.

Em todos estes desenvolvimentos, o binômio preço e qualidade do produto esteve sempre presente.

O desafio atual para os PHA, que também é comum para todos os outros bioplásticos, é a redução dos custos ao mesmo nível dos congêneres produzidos a partir de petróleo.

A expectativa inicial que se tinha nos anos 90 de que o mercado pagaria um prêmio extra pelo produto por conta de suas características de biodegradabilidade não tem se cumprido e, em grande parte, a adesão voluntária ao produto se daria em uma pequena camada da sociedade preocupada com as questões ambientais, parecendo mais eficientes as legislações restritivas e as políticas públicas de incentivo ao uso de novos materiais.

PHA, assim como outros bioplásticos, tem sido comercializados atualmente ao preço médio da ordem de US$ 4,00 / kg, muito menor que os US$ 10 a US$15/kg

praticados nas décadas de 80 e 90, mas ainda assim, superior a, por exemplo, o polipropileno comercializado hoje a cerca de US$ 1,5/kg.

Muitas companhias (por exemplo Cargill, Mitsubishi, Metabolix, PHB Industrial) que almejam a entrada no mercado de embalagens, projetam para a próxima década uma diminuição substancial dos custos de produção para algo em torno de US$ 1,8 a 2,00 / kg, valor que, acreditam, seja competitivo com os polímeros de petróleo.

Para tanto, **ganhos de escala de produção, rotas tecnológicas otimizadas e a intensificação do uso de fontes renováveis de matérias primas e energia de baixo custo** tem atraído a atenção dos atuais desenvolvimentos dos bioplásticos.

Do ponto de vista da biotecnologia industrial, estas iniciativas abrem um leque de possibilidades que, acreditamos, deva ser explorada pelas IES e empresas privadas.

Em uma análise preliminar, complementada a seguir neste relatório, podemos citar algum dos temas onde a Biotecnologia industrial pode intervir, seja otimizando processos de produção, seja intensificando o uso de matérias primas renováveis.

PHA e PLA

Estas duas classes de bioplásticos são produzidas por rotas tecnológicas diferentes.

Na produção de PHA os eventos síntese e polimerização dos monômeros são realizados dentro das células microbianas. Na produção de PLA os monômeros são produzidos e excretados para fora das células microbianas e posteriormente polimerizados em reator químico convencional.

Os processos atuais utilizam com fonte de carbono carboidratos simples (sacarose, glicose e frutose) que são extraídos, dependendo da situação

geográfica e do preço/disponibilidade, preferencialmente de cana-de-açúcar, milho, beterraba e batata.

Adicionalmente, os copolímeros de PHA - que possuem propriedades físicas superiores ao homopolímero PHB - tem necessidade de uma fonte suplementar de carbono, geralmente um ácido carboxílico de número ímpar de carbono, proveniente hoje de síntese química, ou um ácido graxo oriundo de óleo vegetal.

É com o uso destes co-substratos aliados a linhagens microbianas selecionadas e condições controladas no biorreator que se modula a composição monomérica dos PHA, obtendo-se, assim, novos polímeros com propriedades físicas superiores.

O custo destas matérias-primas representam importante papel no custo de produção destes bioplásticos.

A obtenção de novos copolímeros é interessante para melhorar suas propriedades físicas, possibilitando o aumento da abrangência de aplicação dos materiais, implicando no aumento de mercado e por conseguinte ganhos de escala de produção.

Neste sentido, os seguintes objetivos devem ser perseguidos:

- aumento dos fatores de conversão das fontes de carbono a bioplásticos;
- uso de resíduos (municipais agrícolas, indústrias) de baixo custo como fontes de carbono.
- modulação da composição dos polímeros para ampliação de suas aplicações.

O uso das técnicas de DNA recombinante e de engenharia bioquímica associadas devem ser exploradas para se atingir estes objetivos.

PAA e Nylon

Devido às suas excelentes propriedades físicas e à grande variedade de materiais que pode ser obtida pela variação de composição dos monômeros dióis e ácidos dicarboxílicos, os poliésteres alifáticos-aromáticos (PAA) tem sido objeto de intensa pesquisa e desenvolvimento por grandes *players* mundiais da área química (DuPont, Shell, Basf, entre outras).

Nestes casos os monômeros provenientes da petroquímica também são produzidos e copolimerizados separadamente.

Alem da melhoria da produtividade destes processos, objetiva-se substituição da rota química de produção de dióis e ácidos dicarboxílicos por rotas que utilizem matérias primas renováveis (tabela 4).

As poliamidas, denominadas genericamente como Nylon, também oferecem oportunidades interessantes para a Biotecnologia Industrial. A síntese de caprolactama para produção de Nylon 6 e de ácido adípico, co-monômero da síntese de Nylon 66 são exemplos importantes (tabela 4).

Também nestes casos, o uso das técnicas de DNA recombinante e de engenharia bioquímica associadas devem ser exploradas para se atingir estes objetivos.

Tabela 4: Oportunidades para biotecnologia industrial na produção de monômeros.

Monômeros	Rotas de Produção	Polímeros	Empresas
Ácido succínico	*E.coli* modificada ou *Anaerobiospirillum succiniciproducens*	PBS, PBST	Mitsubishi, Ajinomoto
Ácido málico	Controle do Ciclo de Krebs para excreção do intermediário	Novos PAA, PBS a partir de interconversão até ácido succínico	n.d.
Ácido fumárico	Fermentação direta de açúcar por *Rhizopus*	Novos PAA, PBS a partir de interconversão até ácido succínico	n.d.
Ácido adípico	Fermentação direta de glicose por *E. coli* até ácido mucônico e conversão química até ácido adípico	Nylon 6, PBAT	n.d.
1-3 propanodiol	Fermentação direta de glicose por *E. coli* geneticamente modificada	PTT, PURs	Genencor, DuPont, Shell
1-4 butanodiol	Rota em estudo não divulgada	PBS, PBST, PBAT, PURs	n.d
Caprolactama	Fermentação direta de glicose por microrganismo não divulgado até Intermediário, seguido de síntese química	Nylon 66	DSM

Polissacarídeos

Os exopolissacarídeos podem ser divididos em dois grupos; os homopolissacarídeos (dextrana e pululana) e os heteropolissacarídeos (gelana e xantana). Esses polissacarídeos biosintetizados ainda representam uma pequena fração do mercado de biopolímeros.

Os polissacarídeos extraídos de plantas e algas, também denominados de hidrocolóides, ainda dominam o mercado de gomas devido ao baixo custo de produção (Tabela 5).

A indústria de hidrocolóides é dividida em três segmentos: os naturais, cujo mercado abrange 90% do total de hidrocolóides, os semi-sintéticos e os sintéticos, cujos mercados correspondentes são de 5% cada.

Os hidrocolóides naturais, que são originários de algas marinhas, cascas de frutas e ossos de animais, embora dominem o mercado, possuem a característica de serem sazonais, com flutuações nos preços e na oferta. Alguns fatores climáticos tem incentivado essas substituições: excesso de chuva na Índia e Paquistão, que diminuíram a oferta da goma guar, extraída da semente da leguminosa *Cyamopsis tetragonolobus*; aumento da temperatura na região do Saara, região produtora da goma arábica, oriunda da seiva de plantas do gênero acácia; verão drástico na costa do mediterrâneo, região produtora da goma locusta, extraída da semente da árvore carob, *Ceratonia siliqua*.

Visando esse mercado crescente dos polissacarídeos biossintetizados, o aumento da produção está sendo alcançado através da manipulação genética, seleção de microrganismos e controle da fisiologia microbiana.

Tabela 5: Características dos diferentes polissacarídeos.

	Origem	Estrutura	Efeito	Reologia	Aplicação
Xantana	bactéria *Xanthomonas campestris*	glicose, aranose e resíduos de ácido glucorônico	espessante	pseudoplástico Gel aderente	molhos e xaropes, pasta de dente, pães, cosméticos, produtos agrícolas, tintas, perfuração de petróleo
Gelana	bactéria *Sphingomonas elodea*	glicose, ácido glicorônico e raminose	gelificante, espessante	gel fluido	doces, geléias, gelatinas, bebidas lácteas
Dextrana	Bactéria *Leuconostoc mesenteroides*	glicose, unidades de α- D-glicopiranosil	gelificante, espessante, estabilizante	pseudoplástico	modificadores de viscosidade, indústria fotográfica, açúcar dietético
Pululana	fungo *Aureobaidium pullulan*	α- D- glucana Maltotrioses	Filme adesivo	Filme aderente	excipiente em comprimidos, revestimento na indústria alimentícia
Ágar-ágar	algas vermelhas	Mistura de agarose e agaropectina	gelificante, espessante	gelante	doces de massa, geléias, ingrediente para cultura microbiana
Goma Tara	semente do fruto da árvore peruana *Caesalpinea spinosa*	1galactose: 3manose	espessante, estabilizante	pseudoplástico, gelante	confeitos, cobertura, molhos, bebidas, panificação

5. MERCADO DE TERMOPLÁSTICOS PETROQUÍMICOS; POSIÇÃO DO BRASIL

Segundo a consultoria Chemical Market Associates Inc (CMAI), a demanda mundial pelos maiores grupos de plásticos - polipropileno, PVC, polietilenos,

poliestireno e PET - chegou a 136 milhões de toneladas em 2001 e, até 2006, deverá aproximar-se dos 180 milhões de toneladas. A Basell, maior produtora mundial de PP, estima que, entre 2002 e 2007, a demanda tanto de polietilenos quanto de PP subirá entre 4% e 5% na Europa e de 5% a 6% na área do Acordo de Livre Comércio da América do Norte (Alca). No mesmo período, prevê que a demanda asiática, incluindo a China e a Índia aumentará entre 6.5% e 8%.

A capacidade instalada das resinas mais comuns em nosso país perfaz cerca de 4.400.000 t/ano(tabela 6) e o consumo aparente é de cerca de 4.200.000 t/ano.

Tabela 6: Resinas Termoplásticas mais comuns produzidas no Brasil.

Segmento		**Oferta (2003)**			**Demanda (2003)**	
		empresa, UF	**Capacidade**			
			t/ano	**%**		
Poliolefinas	**Polietileno de alta densidade (PEAD / HDPE)**	Riopol, RJ	(1)	-	Filme	40%
		Ipiranga Petroq., RS (2)	550,000	46%	Sopro	35%
		Politeno,BA (2)	210,000	18%	Injeção	12%
		Braskem, BA	200,000	17%	Extrusão	8%
		Polialden, BA	150,000	13%	Rotomoldagem	4%
		Solvay, SP	82,000	7%	Ráfia	1%
		Total	1,192,000	100%	Total	100%
	Polietileno de baixa densidade (PEBD / LDPE)	Braskem, RS	210,000	26%	Filme	82%
		Triunfo, RS (3)	160,000	20%	Extrusão	6%
		Politeno,BA (3)	150,000	19%	Injeção	4%
		Dow Brasil, SP	144,000	18%	Coating	4%
		Polietilenos União, SP (3)	130,000	16%	Sopro	4%
					Prensagem	1%
					Moagem	0%
		Total	794,000	100%	Total	100%
	Polietileno de baixa Densidade linear (PEBDL/LLDPE)	Riopol, RJ	(1)	-	Filmes	96%
		Braskem, RS	300,000	45%	Injeção	2%
		Politeno,BA (4)	210,000	32%	Extrusão	1%
		Ipiranga Petroq., RS (4)	150,000	23%	Coating	0%
		Total	660,000	100%	Total	100%

Tabela 6 (continuação)

Segmento		Oferta (2003)			Demanda (2003)	
		empresa, UF	Capacidade t/ano	%		
	Polipropileno (PP)	Polibrasil Resinas, SP/BA/RS	625,000	47%	Injeção	33%
		Braskem, RS	550,000	42%	Filmes	23%
		Ipiranga Petroq., RS	150,000	11%	Fibra	14%
					Extrusão	13%
					Sopro	8%
					Ráfia	8%
		Total	1,190,000	100%	Total	100%
Outros	**Policloreto de Vinila (PVC)**	Trikem, BA/AL/SP	475,000	67%	Tubos e conexões	46%
		Solvay Indupa, SP	236,000	33%	Laminados	13%
					Perfis	12%
					Calçados	9%
					Fios e cabos	7%
					Embalagens	3%
					Mangueiras	2%
					Filmes	2%
					Brinquedos	1%
					Outras	7%
		Total	711,000	100%	Total	100%
Outros	**Compostos de PVC**	Dacarto Benvic, SP/BA	200,000	55%	Fios e cabos	57%
		Karina,SP (5)	72,000	20%	Calçados	22%
		Ramón, SP	38,000	11%	Automobilístico	9%
		Rionil, RJ	20,000	6%	Embalagens	6%
		Cycian, SP/RS (6)	18,000	5%	Mangueiras	2%
		Ibirá, SP (6)	7,000	2%	Peças técnicas	2%
		Polyblu, SC	6,600	2%	Tubos e conexões	1.1%
					Outras	1.3%
		Total	361,600	100%	Total	100.0%
	Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila (EVA)	Polietilenos União, SP	160,000	36%	Prensagem	57%
		Politeno,BA	150,000	34%	Filme	23%
		Triunfo, RS	130,000	30%	Hot Melt	6%
					Extrusão	6%
					Moagem	3%
					Compostos	2%
					Injeção	2%
					Coating	1%
					Sopro	1%
		Total	440,000	100%	Total	100%
	Poliestireno (PS)	Basf, SP	190,000	31%	Embalagens	32%
		EDN-Sul, SP	190,000	31%	Eletrodomésticos	30%
		Innova,RS	120,000	19%	Descartáveis	9%
		Videolar, AM	120,000	19%	Construção civil	2%
		Resinor, SP	1,620	0%	Calçados	0%
					Brinquedos	0%
					Outras	27%
		Total	621,620	100%	Total	100%

Tabela 6 (continuação)

Segmento		Oferta (2003)			Demanda (2003)	
		empresa, UF	Capacidade			
			t/ano	%		
	Poliestireno expansível (isopor®)(7)	Basf, SP (6)	41,000	71%		
		Resinor, SP	8,400	15%		
		Maqstyro, SP	7,200	13%	Não informado	
		Engefril, MG	1,000	2%		
		Termotécnica, SC (6)	n.d	-		
		Total	57,600	100%		
	Polietileno Tereftalato (PET)	Rhodia-Ster, MG/PE	290,000	74%	Vasilhames	74%
		Braskem, BA	70,000	18%	Fibras sintéticas	26%
		Vicunha Têxtil, BA	24,000	6%		
		Ledervin, SP (6)	9,000	2%		
		Total	393,000	100%	Total	100%

(1) iniciará a produção em 2005 (capacidade: 540,000 t/ano); (2) Inclui unidade multipropósito com PEBDL

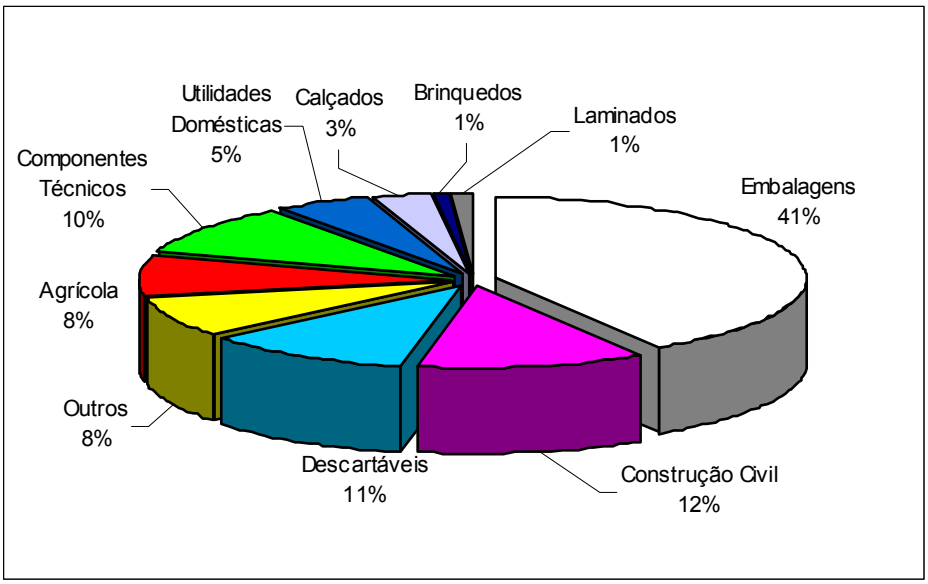
(3) unidade multipropósito com EVA; (4) unidade multipropósito com PEAD; (5) multipropósito

(6) não informou dados de produção e vendas

Fonte: Abiquim

Na segmentação da demanda de polímeros convencionais, representada na figura 18, destacam-se as área de embalagens (41%), descartáveis (11%) e construção civil (12%). Esta segmentação é semelhante ao que ocorre em nível mundial.

As áreas de embalagens e descartáveis são cobertas principalmente por PE, PP e, em destaque, PET para os vasilhames. A área de construção civil é coberta em grande parte por PVC e seus compostos na confecção de tubos, conexões e revestimentos para cabos elétricos.



Fonte: Abiplast

Figura 18: Segmentação do mercado de polímeros no Brasil.

Estes são os mercados de polímeros que potencialmente podem ser substituídos por bioplásticos.

6. POTENCIAL DE SUBSTITUIÇÃO DOS POLÍMEROS CONVENCIONAIS POR BIOPLÁSTICOS

O potencial de substituição dos polímeros convencionais pelos bioplásticos é indicada pela literatura e mostrado na tabela 7.

Exemplos de aplicações correntes e em desenvolvimento para os bioplásticos estão reunidos na tabela 8. Dentre estas substituições destacam-se as áreas de embalagens, descartáveis e fibras têxteis, mercados dominantes no consumo de termoplásticos.

Tabela 7: Potencial de substituição dos polímeros convencionais pelos bioplásticos (PRO-Bip, 2004).

Materiais	PVC	PE-HD	PE-LD	PP	PS	PMMA	PA	PET		PC
Polímeros de amido	-	+	+	+	+	-	-	-		-
PLA	-	+	-	+	+	-	+	+		-
PTT	-	-	-	+	-	-	++	++		+
PBT	-	-	-	++	-	-	+	++		+
PHB	-	+	-	++	+	-	-	-		-
PHB/HHx	+	++	++	++	+	-	-	+		-

++ substituição completa;
+ substituição parcial;
- não substituição.
PVC: cloreto de polivinila
PE-HD: polietileno de alta densidade
PE-LD: polietileno de baixa densidade
PBT: polibutileno tereftalato
PP: polipropileno
PS: poliestireno
PMMA: polimetil metacrilato
PA: poliamida
PET: polietileno tereftalato
PC: policarbonato

Tabela 8: Aplicações de bioplásticos

Polímero	Aplicações
Amido modificado e Amido-PCL	**Embalagens:** sacos; bandejas; talheres; filme para embrulhar. **Agricultura:** filme de recobrimento; vasos para mudas; encapsulação e agente de liberação de agroquímicos. **Outros:** uso na composição de pneus como enchimento (*filler*)
PLA	**Embalagens:** alimentos, óleos e produtos gordurosos. **Fibras e tecidos:** uso em interiores de automóveis; tapetes, carpetes, tecidos para roupas.
PTT	**Embalagens:** Fibras e filmes para embalagens; cordas. **Fibras e tecidos:** uso em interiores de automóveis; tapetes, carpetes, tecidos para roupas. **Outros:** fitas magnéticas; pisos de recobrimento; corpos de equipamentos eletrônicos.
PBT	**Elétrico-eletrônico:** isolamento em eletrodomésticos e relays; cabos de conecção; componentes para chaves e tomadas.
PBS e PBSA	**Embalagens:** sacos; frascos; filme para embrulhar. **Agricultura:** filme de recobrimento. **Outros**: plastificante para PVC.
PHB; PHB/HV e PHB/HHx	**Embalagens:** frascos para alimentos e produtos aquosos e gordurosos; artigos de descarte rápido; filmes para recobrimento de cartões. **Agricultura:** vasos para mudas; encapsulação e agente de liberação de agroquímicos. **Outros:** microcápsulas para liberação controlada de ativos; moldes para engenharia de tecidos; partes de fraldas e absorventes íntimos.

7. CAPACIDADE E DEMANDA ATUAL DE BIOPLÁSTICOS

Os principais produtores, tipos de bioplásticos bem como os preços praticados atualmente no mundo estão apresentados nas tabelas 9 a 13 a seguir.

Tabela 9: Polímeros de amido [1; 2; 3]

Empresa	Capacida(t/ ano)	Nome comercial / tipo
Rodenberg Biopolymers (Holanda)	40.000	Solanyl®.
Novamont (Itália)	32.000	Máster-Bi®
BIOP Biopolymer Technologies (Alemanha)	10.000	BIOPar®
National Starch and Chemical Co. (EUA)	7.000	Espuma de amido.
Uni-Star Industries (EUA)	5.000	Star Kore™
Complas Packaging (França e Irlanda)	n.i	Espuma de amido.
Biotech GmbH – E. Khashoggi Industries (Alemanha)	2.000	A base de amido.
Hubert Loik AG (Alemanha)	n.i.	Espuma a base de amido.
Japan Cornstarch Co. (Japão)	Piloto	Cornpol®, amido modificado.
FP International U.K. (Reino Unido)	n.i.	Espuma de amido.
Green Light Products (Reino Unido)	n.i.	Eco-Foam®
Nihon Shokuhin Kako Co. (Japão)	Piloto	Placorn®,
Storopack Germany GmbH (Alemanha)	n.i.	Espuma a base de amido.
Preços praticados segundo diversas fontes: US$ 3,3 /kg (EUA), US$ 2,3 –4,54 /kg (Europa); US$ 2,4 –3,2 /kg (Japão) [1]; US$ 3 - 3,6/kg (Europa)[3].		

Fontes: [1]Chemical Economics Handbook – SRI International, 2004;
[2]Agriculture and Agri-food, Canada, 2003; [3]Techno-economic feasibility of large scale production of bio-based polymers in Europe (Pro-BIP), 2004.

Tabela 10: Polilactato[1; 2; 3]

Empresa	Capacidade(t/ ano)	Nome comercial
Cargill (EUA)	140.000	Nature Works™
Hycail BV (Bélgica)	Piloto	Hycail HM®
Dainippon Ink & Chem (Japão)	Piloto	Plamate®
Mitsui Chemicals (Japão)	1.000	Lacea®
Toyota Motor Corporation (Japão)	Piloto	n.i.
Preços praticados segundo diversas fontes: US$ 1,65 – 3,3 /kg (EUA), US$ 2,3 /kg (Europa); US$ 3,2 – 4,0 /kg(Japão)[1]; US$ 2,6 – 4,1/kg (Europa)[3]		

Fontes: [1]Chemical Economics Handbook – SRI International, 2004;
[2]Agriculture and Agri-food, Canada, 2003; [3]Techno-economic feasibility of large scale production of bio-based polymers in Europe (Pro-BIP), 2004.

Tabela 11: Polihidroxialcanoatos

Empresa	Capacidade (t/ano)	Nome comercial / tipo
Metabolix (EUA)	1.100 [a]	Biopol® / PHB/HV
Procter & Gamble (EUA)	n.i. [b]	Nodax® / PHB/HHx
PHB Industrial (Brasil)	0,5[c]	Biocycle™ / PHB.
Biomer (Alemanha)	n.i.[d]	Biomer® / PHB
Mitsubishi Gás Chemical Company (Japão)	Piloto	Biogreen® / PHB.
Preços praticados segundo diversas fontes: US$ 14 – 22/kg[2]; US$ 12 – 24/kg[3]; US$ 3 – 5/kg [4]		

Fontes: [1]Chemical Economics Handbook – SRI International, 2004;
[2]Agriculture and Agri-food, Canada, 2003; [3]Techno-economic feasibility of large scale production of bio-based polymers in Europe (Pro-BIP), 2004.

(a): Acordo com a ADM dos EUA para construção e operação comercial de planta de 50.000 t/ano.
(b): Acordo com a Kaneka Corp. do Japão para implantação de operação comercial de 30.000 t/ano.
(c): Início de operação de planta de 5.000 t/ano previsto para 2008.
(d): Operação em pequena escala comercial.

PHB: polihidroxibutirato
PHB/HV: polihidroxibutirato hidroxivalerato
PHB/Hx: polihidroxibutirato hidroxihexanoato

Tabela 12: Poliésteres aromáticos - alifáticos

Empresa	Capacidade (t/no)	Nome comercial / tipo
Vários (Fuji, Celanese, Basf, Toray; DuPont; GE)	200.000	Ultradur®; Toraycon®; Duranex®; Crastin®; Valox® / PBT
DuPont (EUA)	n.i.	Biomax®, / PET modificado
Eastman Chemical Company (EUA)	15.000	Eastar Bio
Basf (Alemanha)	10.000	Ecoflex® / PBSA
Mitsubishi Gas Chemical Company (Japão)	400	Iupec® / poliéster carbonato
Nippon Shokobai Co. (Japão)	Piloto	LunareSE® / PES
Showa High Polymer Company (Japão)	3.000	Bionolle® / PBS e PBSA
DuPont	n.i.	Sorona® / PTT
Shell		Corterra® / PTT
Daicel Chemical Industries (Japão)	1.000	CelGreen PH® / PCL; CelGreen CBS® / PCL e PBS.
Preços praticados Segundo diversas fontes: US$ 3,3 – 4,4 /kg (EUA), US$ 3 /kg (Europa); US$ 3,2 -3,6 /kg (Japão) (1); US$ 2,4 – 4,2/kg (Europa)(3)		

Fontes: [1]Chemical Economics Handbook – SRI International, 2004;
[3]Techno-economic feasibility of large scale production of bio-based polymers in Europe (Pro-BIP), 2004.

PCL: policaprolactona
PET: polietileno tereftalato
PES: polietileno succinato
PBS: polibutileno succinato
PBT: polibutileno tereftalato
PBSA: polibutileno succinato adipato
PTT: politrimetileno tereftalato

Tabela 13: Outros bioplásticos

Empresa	Capacidade (t/ano)	Nome comercial / tipo
DuPont (EUA)	n.i.	Biomax® / PET modificado
Dow Chemical (EUA)	5.000	TONE® / PCL.
Solvay Interox	n.i.	CAPA® série 600 / PCL.
Planet Polymer Technologies (EUA)	450	EnviroPlastic® / ligas de engenharia.
Aicello Chemical Co. (Japão)	Piloto	CelGreen PCA® / acetato de celulose.
Kureha Chemical Industry Co. (Japão)	Piloto	Ácido poliglicólico.
Preços praticados Segundo com diversas fontes: US$ 4 – 4,4 /kg para PCL no Japão (1); não identificado para os demais produtos.		

Fontes: [1]Chemical Economics Handbook – SRI International, 2004; [2]Agriculture and Agri-food, Canada, 2003; [3]Techno-economic feasibility oflarge scal e production of bio-based polymers in Europe (Pro-BIP), 2004.
PCL: policaprolactona

A capacidade total instalada é da ordem de 273.000 t/ano (tabela 14) destacando-se dois tipos de bioplásticos:

- os Polímeros de Amido, com cerca de 96.000 t/ano representados principalmente pelos produtores Novamont na Itália e Rodemberg Biopolymers da Holanda, existindo outros pequenos produtores na Europa, EUA e Japão;

- o PLA produzido por um consórcio formado pela Cargill e a Dow Chemistry, com sua principal unidade instalada nos EUA, de 140.000 t/ano.

Os poliésteres alifáticos – aromáticos (PAA) possuem capacidade instalada de cerca de 30.000 t/ano destacando-se os polímeros da Basf (Ecoflex); Showa (Bionolle) e Eastman (Eastar Bio).

O PAA polibutileno tereftalato, embora possua relativamente uma grande capacidade instalada (200.000 t/ano), é produzido atualmente a partir de intermediários petroquímicos. Esforços estão sendo realizados para o

desenvolvimento de rota biotecnológica para produção de um destes intermediários, o 1-4 butanodiol.

Da mesma maneira, deve ser destacado o trabalho desenvolvido pela DuPont em parceria com a Genencor para o desenvolvimento de PTT a partir de 1-3 propanodiol, produzido a partir de glicose de milho por via biotecnológica.

Os polihidroxialcanoatos (PHA), embora atualmente com pequena escala de produção, possuem enorme potencial de substituição dos polímeros convencionais e tendência à expansão de produção a curto / médio prazo com as inciativas da Metabolix com a ADM dos EUA para construção e operação comercial de planta de 50.000 t/ano, da P&G com a Kaneka Corp. do Japão para implantação de operação comercial de 30.000 t/ano. e da PHB Industrial de nosso país com a construção de uma planta de 5.000 t/ano com início de operação previsto para 2008.

Tabela 14: Capacidade instalada de bioplásticos (t/ano)

Tipo	**Estados Unidos**	**Europa Ocidental**	**Japão**	**Outros**	**Total**
PA	12.000	84.000	n.i.		96.000
PLA	140.000	n.i.	1.000		141.000
PAA (*)	15.000	10.000	4.400		29.400
PHA	1.100	100 (**)	100 (**)	50(***)	1.350
Outros	5.450				5450
Totais	**173.550**	**94.100**	**5.500**		**273.150**

Fontes: Chemical Economics Handbook – SRI International, 2004; Agriculture and Agri-food, Canada, 2003; Techno-economic feasibility oflarge scal eproduction of bio-based polymers in Europe (Pro-BIP), 2004.

(*) Excluindo a produção de polibutileno tereftalato (PBT) de cerca de 200.000 t/ano.
(**) Valores estimados.
(***) Produção no Brasil.

O preço de venda médio de bioplástico atual é da ordem de US$ 4/kg. Este preço é cerca de 3 a 4 vezes superior aos polímeros convencionais de petróleo,

refletindo sua (ainda) pequena escala de produção (273.000 t/ano)em comparação com a escala dos polímeros petroquímicos (180.000.000 t/ano).

A expectativa de pagamento de um preço mais elevado pela característica de biodagradabilidade e seu consequente menor impacto ambiental não tem sensibilizado o consumidor, mesmo nos países mais desenvolvidos.

Em conseqüência a demanda pelos bioplásticos (tabela 15) se manteve abaixo da capacidade instalada (tabela 14), a não ser para o Japão que importou 5.000 t de bioplásticos em 2002 para suprir sua demanda de cerca de 10.000 t.

Tabela 15: Demanda de bioplásticos (t/ano), ano base 2002.

	Estados Unidos	**Europa Ocidental**	**Japão**	**Total**
Produção	17.000	34.000	6.000	57.000
Importação	2.000	3.000	4.000	-
Exportação	6.000	2.000	<0,5	-
Consumo	12.000	35.000	10.000	57.000

Fontes: Chemical Economics Handbook – SRI International, 2004.

8. EVOLUÇÃO DO MERCADO

É consenso entre as fontes consultadas que o preço de venda do produto é o obstáculo principal para sua entrada no mercado, apontando-se um preço teto de cerca de US$ 2/kg, ou seja cerca de até 50% superior aos preços de comercialização das resinas sintéticas mais comuns (PE, PP, PET). Não obstante, entre os anos 1990 e 2002 houve duplicação da demanda de bioplásticos a cada 2 anos (tabela 16). Projeções de mercado de consumo destes materiais tem sido feitas por vários organismo independentes, sumarizadas na tabela 16.

A figura 19 foi construída com estes dados e aponta um consumo de cerca de 60.000 t/ano em 2002 aumentando para cerca de 2.200.000 t/ano no ano de 2020, com duplicação de demanda a cada 4 anos, taxa mais conservadora do que a observada no período de 1990-2002.

Tabela 16: Previsão da evolução do consumo de bioplásticos segundo diferentes fontes (milhares t /ano).

Ano	Anônimo (2004)	SRI (2004)	IBAW (2002)	PRO-BIP (2004)
1990			0,35	
1995			13,2	
1996		13		
1998		21		
2000			26	
2002	101	59		140
2003			226	
2005			460	
2007		210		
2010				1275
2020				2200

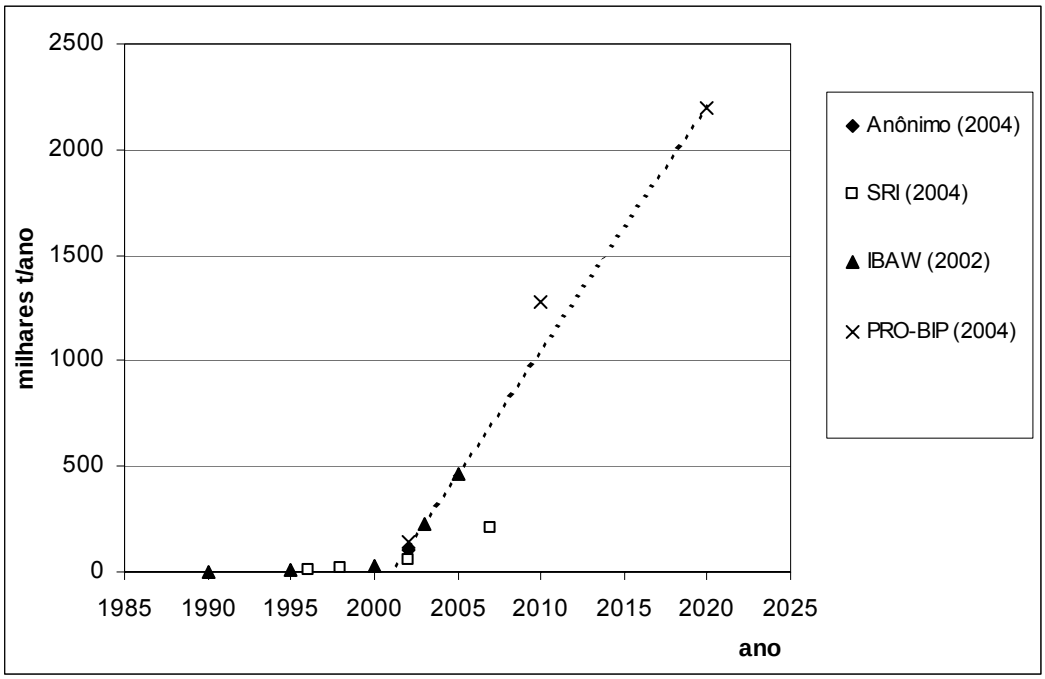


Figura 19: Previsão de evolução do consumo de bioplásticos segundo diferentes fontes.

Segundo estas fontes, as previsões de evolução de consumo de bioplásticos estão fortemente relacionadas com os seguintes fatores

- evolução do preço do barril de petróleo, já que o custo de produção destes polímeros estão intimamente relacionados com o custo de insumos petroquímicos;
- evolução do custo de produção dos bioplásticos;
- estabelecimento de políticas governamentais (incentivos fiscais e/ou legislação compulsória) para o consumo de bioplásticos.

Com relação aos dois primeiros itens, é importante salientar que o preço relativo dos bioplásticos para os plásticos convencionais vem caindo ao longo do tempo, seja pela melhoria da tecnologia de produção dos bioplásticos, seja pelo aumento do custo do barril de petróleo que se verificou nos últimos anos. Uma projeção realizada recentemente leva em conta estes dois fatores e a figura 20 resume os

principais resultados. Em sua construção levaram-se em conta três cenários de evolução de custo de barril de petróleo entre o período 2000 – 2020:

a) preço de PET com custo de referência de petróleo, US$ 25-30/barril no período 2000 - 2020;

b) preço de PET com baixo custo de petróleo, US$ 25-35/barril no período 2000 - 2020;

c) preço de PET com alto custo de petróleo, US$ 25-35/barril no período 2000 – 2020.

Para o cálculo do custo de produção de bioplásticos levaram-se em conta curvas de aprendizado de produção com diferentes razões de evolução ; 81% e 93%.

Esta parâmetro está relacionado com o melhoramento da tecnologia obtida ao longo do tempo em uma dada planta industrial e mede o abaixamento do preço do produto por conta deste melhoramento incremental. É interessante observar que este preço pode diminuir com o tempo mesmo em um cenário de aumento do valor da matéria-prima (figura 20).

Por esta análise concluiu-se que para pelo menos dois cenários, cenários a) e c) e gráu de progresso de 81% os preços de PET e bioplásticos convergiriam para cerca de US$ 1/kg no ano de 2020.

Não mostrado nesta figura, mas salientado no texto daquela fonte, se o preço do barril de petróleo possuir uma evolução de US$ 25 a 100/barril no período de 2000 a 2020 o preço de PET subiria para cerca de US$ 1,7 /kg.

É desnecessário dizer que neste cenário (cada vez mais realista a julgar pela escalada do valor do barril do petróleo) a demanda pelos bioplásticos pode ser substancialmente mais alta que os valores previstos na figura 19.

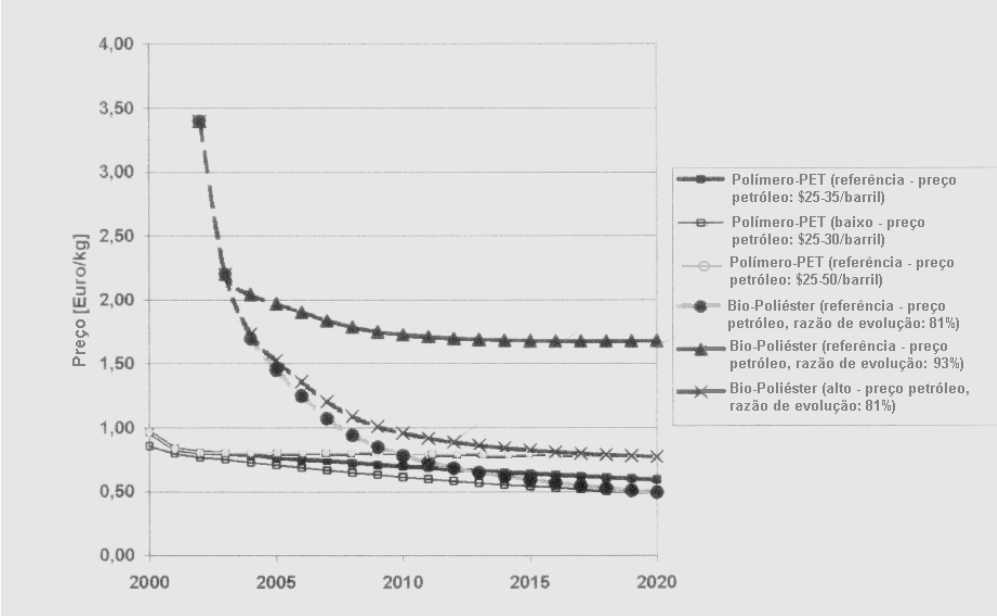


Figura 20: Previsão de evolução dos preços de biopásticos (adaptado de PRO-Bip, 2004).

9. CAPACIDADE E DEMANDA ATUAL DE POLISSACARÍDEOS

Xantana

A goma Xantana é considerada um polissacarídeo de referência, por ser relativamente barato devido à alta conversão do substrato em polímero (60 a 70%) e devido a sua aplicabilidade industrial, sendo as principais áreas a alimentícia, a farmacêutica e a industrial.

O mercado atual de xantana é da ordem de US$ 270 milhões /ano com produção de cerca de 40.000 a 50.000t/ano de produto. O crescimento da demanda da goma xantana no mercado mundial está estimada a uma taxa contínua de 5 a 10% ao ano.

Novos produtos e expansão do mercado dependerão das aplicações e propriedades biológicas únicas deste exopolissacarídeo (EPS). A tendência é encontrar aplicações para esses novos produtos nas áreas de cosmética e toalete, e não para substituir os produtos já existentes na área alimentícia.

Pululana

A pululana é uma α-glucana produzida pelo fungo *Aureobasidium pullulans*, resistente ao óleo e daí sua aplicação em poços de petróleo. Este EPS forma filmes solúveis em água com baixa permeabilidade ao oxigênio, sendo utilizado para revestir alimentos pois retém o sabor e a aparência. Soluções deste EPS podem também ser usadas para formar coberturas, sem odor e sabor, sobre materiais alimentícios. A aplicação da pululana e de seus derivados tem sido proposta e patenteada, principalmente pelos japoneses que a comparam aos polímeros sintéticos de álcool polivinílico nas propriedades de transparência, brilho, maciez e elasticidade. A pululana é um bom adesivo e pode ser usada na preparação de algumas fibras, como um componente de sistemas aquosos bifásicos, como padrões de massa molecular de baixa dispersão para calibrar HPLC. Uma nova particularidade do uso da pululana é como pré-biótico para

promover seletivamente o crescimento de *Bifidobacterium spp* no intestino humano, seguindo sua incorporação sobre alimentos de dieta especializada.

O filme de pululana é formado a partir da secagem de uma solução de 5-10% de pululana, com espessura que varia de 5 a 60 µm.

A produção comercial de pululana teve início em 1976 no Laboratório Hayashibara e hoje essa produção é de aproximadamente 300 toneladas por ano. A pululana de grau alimentício é vendida por aproximadamente US$20/Kg e a pululana deionizada, de grau farmacêutico, é vendida aproximadamente por US$25/Kg.

O interesse e as aplicações da pululana tem-se modificado ao longo dos anos. As primeiras patentes da pululana empregada industrialmente foram feitas em 1967. Suas aplicações eram como agente floculante na produção de papel e tinta ou como substituto biodegradável da fibra de nylon e rayon, poliestireno ou álcool de polivinila.

Em todas as aplicações industriais, a restrição da pululana recai no preço, aproximadamente três vezes maior que a xantana ou dextrana. É essa a principal razão, nos últimos anos, da aplicação da pululana estar voltada aos produtos farmacêuticos e alimentícios.

A pululana tem uma história de utilização segura como ingrediente alimentar no Japão, principalmente como agente de revestimento, e é utilizada nos EUA numa variada gama de aplicações estando-lhe oficialmente atribuída o estatuto GRAS (Substância Geralmente Reconhecida como Segura).

Os usos propostos para a pululana são a inclusão em suplementos alimentares especificamente para o revestimento de cápsulas ou comprimidos e como matriz de películas ou filmes aromatizados utilizados nos produtos refrescantes de hálito.

Inovações tecnológicas como a seleção de linhagens melhor produtoras e a engenharia genética visando a redução do custo e uma demanda crescente podem justificar a expansão da produção, resultando num novo nicho para esse biopolímero.

Gelana

Marcas comerciais de nome Kelcogel e Gelrite foram aprovadas nos Estados Unidos e União Européia.

Gelrite pode substituir o agar em todas os empregos, incluindo meio de cultura microbiana.

Em concentrações menores que 0,75%, a gelana tem a propriedade de formar um gel bastante resistente. Assim, em produtos de toalete e de higiene bucal, a gelana tem grande potencial de substituição da goma carragena, usualmente empregada.

10. EVOLUÇÃO DO MERCADO DE POLISSACARÍDEOS

As aplicações existentes para polissacarídeos são tão numerosas e diversas, que juntas, constituem um mercado substancial e em crescimento.

Uma lista mais abrangente destas aplicações seria semelhante a um catálogo das necessidades de uma sociedade economicamente desenvolvida e orientada para as necessidades do consumidor - variando de alimentos, bebidas, cosméticos, detergentes (e todas as embalagens necessárias) até materiais de construção, tintas, têxteis, produtos para a indústria automobilística e muitos outros produtos industriais. Assim, quanto mais as nações evoluírem em direção a maiores desenvolvimentos econômicos e sociais, maiores serão as necessidades destes produtos - e seus constituintes.

Essa nova tendência tem como caso exemplar a evolução do mercado de alimentos na China. Esse mercado aumentou cerca de quatro vezes nos últimos dez anos. Enquanto as vendas deste segmento alcançavam 12,5 bilhões de dólares em 1991, em 2001 este mercado foi de 50 bilhões de dólares. O aumento do poder de compra e gradual mudança de hábito alimentar de uma população de 1,3 bilhão de habitantes incentiva novos investimentos.

Desta maneira, em 2003 a Danisco ampliou seus investimentos na China, se associando a uma firma local produtora de xantana. Segundo a Danisco, um dos objetivos era desenvolver a sua habilidade em encontrar soluções aos consumidores asiáticos.

Em março de 2004 a Danisco adquiriru o negócio de xantana da Rhodia e no final de 2004 a empresa americana JM Huber comprou parte da CP Kelco, líder mundial deste polissacarídeo. No final do ano passado, o movimento em direção ao enorme mercado da China continuou com a aquisição pela CP Kelco da Gold Milliet, segunda maior produtora de xantana daquele país.

Os números e evolução do mercado não são muito precisos mas estima-se que a sua taxa de crescimentos seja de cerca de 5% a 10% ao ano, prevendo-se mercado para 2015 de 80.000 t/ano e US$ 400 milhões /ano. A grande

competitividade do mercado tem produzido porém uma queda do preço de comercialização deste insumo.

Áreas de grande potencial de utilização, bastante conhecidas, mas ainda pouco exploradas, como a recuperação de petróleo, pode ser importante no futuro com o aumento do custo de exploração de óleo e abaixamento do preço deste polissacarídeo.

Os outros polissacarídeos possuem mercados ainda muito pequenos e evolução pouco expressiva.

11. Uma avaliação da posição relativa brasileira na área de biopolímeros

Na presente avaliação foram considerados os biopolímeros PA, PLA, PHA , xantana e pululana. Os polímeros alifáticos-aromáticos (PAA), embora constituam uma família bastante interessante do ponto de vista de sua propriedades físicas, devendo ocupar no futuro uma posição importante no market share dos biopolímeros, representam, na visão do grupo de trabalho, desafio tecnológico importante, com pouco chance de êxito no horizonte de 5 anos.

Não obstante, sugestões para desenvolvimento tecnológico desta família em nosso país, são feitas no item 14, Iniciativas técnicas, do presente relatório.

11.1 Produção de biopolímeros a partir da cana tem vantagens significativas?

Dentre as matérias-primas disponíveis, a cana-de-açúcar possui um dos melhores perfis para aproveitamento como fonte de carbono em relação a, por exemplo, beterraba e ao óleo de soja.

A cana-de-açúcar alcança valores superiores a 60 t /ha, resultando em 7,2 t açúcar/ha, enquanto o rendimento da beterraba é cerca de 32 t/ beterraba/ha, resultando em 3,5 t açúcar/hectare. O rendimento do óleo de soja, por outro lado, pode atingir valores de 0,6 t de óleo /ha A mandioca e o milho, dois materiais amiláceos, também possuem boa rentabilidade agrícola da ordem de 20 t mandioca/ha e 6 t milho/ha.

Entretanto, a quantidade de fibras lignocelulósicas encontradas na cana-de-açúcar representada pelo bagaço e pela palha, dão a ela uma vantagem competitiva inigualável em relação às outras fontes de carbono, uma vez que este resíduo pode ser utilizado para geração de energia que será utilizada na operação da planta de produção.

Levando-se em conta estes dois parâmetros, a tabela 17 mostra um ranqueamento de matérias-primas para diferentes regiões do mundo para

produção dos diferentes biopolímeros. Esta classificação indica que os polímeros de amido PA podem ser produzidos em nosso país utilizando preferencialmente mandioca e fora dele utilizando matérias-primas amiláceas, como batata e milho. Por outro lado, as produções de PLA, PHA, xantana e pululana seriam realizadas preferencialmente com cana-de-açúcar, sendo que o Brasil possuiria uma vantagem competitiva bastante grande em face de seu custo de produção ser inferior aos outros países (Item 11.2).

Tabela 17: Grau de preferência de matérias-primas renováveis na produção de biopolímeros.

	Brasil			Fora do Brasil				Ambos
	Cana	Mandioca	Soja	Milho	Beterraba	Batata	Trigo	Soro de queijo
PA		***		***		***	**	
PLA	***	**		***	*	*		***
PHA	***	**	***	**	**	*	*	**
XAN	***	**		**	**			**
PUL	***	**		**	**			

*** - preferência máxima
** - preferência intermediária
*....- preferência mínima
espaços não preenchidos significam impossibilidade ou dificuldade técnica de produção.

11.2 Matérias-primas e custo de produção de biopolímeros

O custo de produção do açúcar da cana no Brasil tem um valor médio em torno US$ 200/ton atingindo US$ 150/ton na região centro-sul. Na China esse valor atinge US$ 700/ton.

Para o açúcar de beterraba na Europa, o custo de produção é de US$ 1000/ton, enquanto o custo de produção da glicose a partir do amido de milho nos EUA gira em torno de US$ 450.

O amido de mandioca no Brasil, empregado na síntese de PA, tem custo de produção de US$ 262/ton, enquanto que o amido de milho nos EUA oscila em torno de US$ 478/ton.

A partir desses valores, e conhecendo os fatores de conversão da matéria-prima no produto de interesse, a tabela 18 mostra o custo de produção de biopolímeros para diferentes matérias primas. A figura 21 representa os dados da tabela 18.

Tabela 18: Custo de produção de biopolímeros a partir de diferentes matérias-primas.

	PA	PLA	PHA	Xantana	Pululana
Local / M. P	US$ / tonelada produto				
Brasil Sacarose	NA	222	667	286	333
Brasil Amido Mandioca	291	NA	NA	NA	NA
EUA Glicose milho	NA	500	1500	643	750
China Sacarose	NA	778	2333	1000	1167
Europa Glicose Beet	541	1112	3336	1430	1668
Europa Amido milho	531	NA	NA	NA	NA

$Y_{PHA\ /\ sacarose\ ou\ glicose}$ = 0.3 g/g; $Y_{pulul\ /\ sacarose}$ = 0.6 g/g $Y_{PA\ /\ amido}$ = 0.9 g/g
$Y_{xant\ /\ sacarose}$ = 0.7 g/g $Y_{PLA\ /\ sacarose}$ = 0.9 g/g NA = Não se aplica

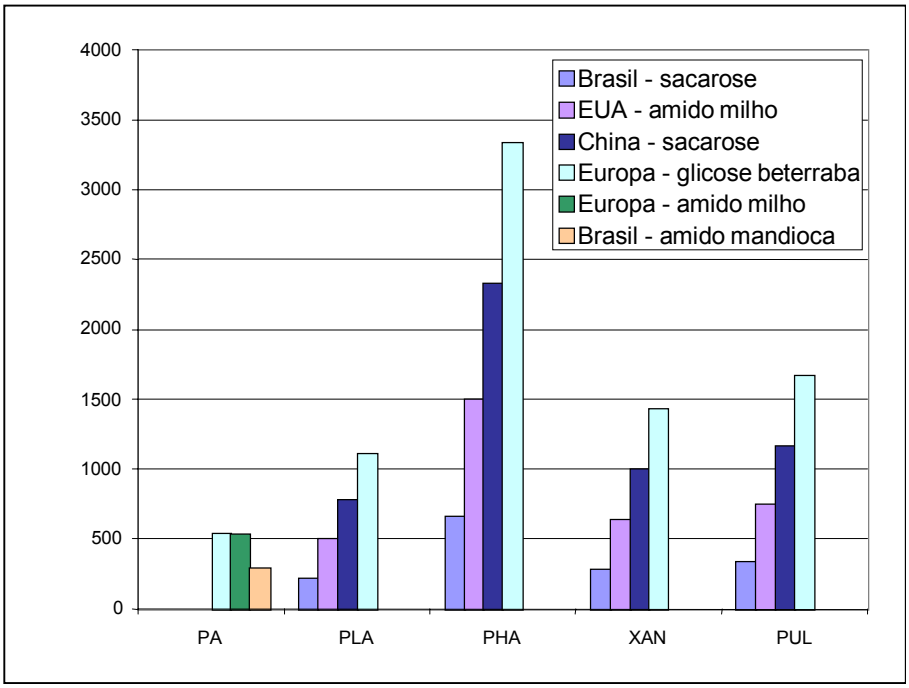


Figura 21: Custo de produção para diferentes matérias-primas e biopolímeros (US$/t produto).

O custo do transporte marítimo do produto de São Paulo para o mercado europeu é da ordem de US$0,20/Kg, acrescido de 1% para a taxa de seguro e US$0,10/Kg de tarifa de alfândega (Engo. Lucas Britto, Politeno, comunicação pessoal). O resultado do acréscimo desse custo para o produto fabricado no Brasil e transportado para a Europa é mostrado na figura 22.

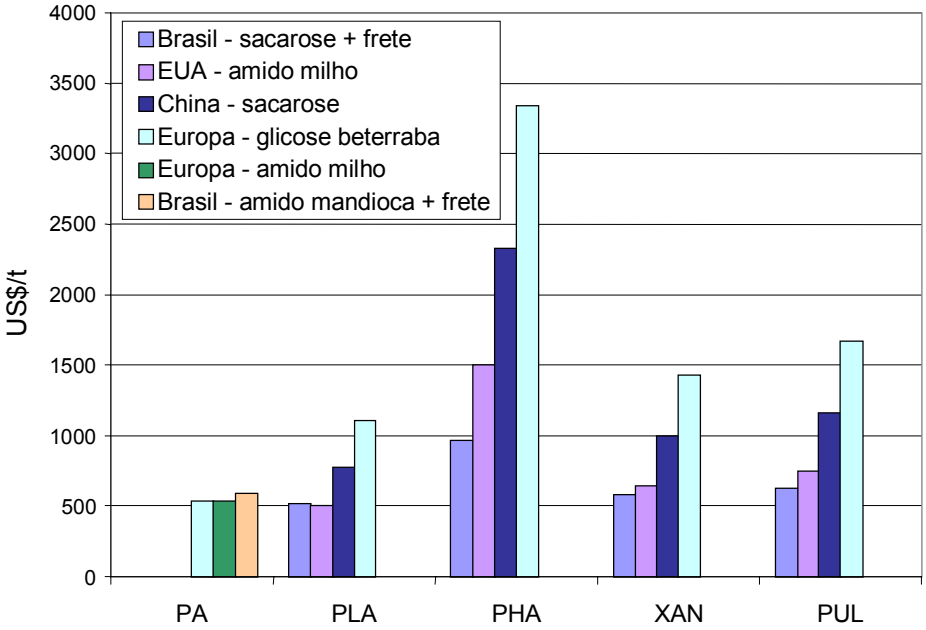


Figura 22: Custo de produção de biopolímeros para diferentes matérias-primas incluindo custo de transporte (US$/t produto).

A figura 22 mostra que a somatória dos custos principais, matéria-prima e transporte, mantém o Brasil na liderança do menor custo para os polímeros PLA, PHA, xantana e pululana, quando comparado a Europa e China. A vantagem mostra-se diretamente proporcional ao rendimento do processo e ao preço da matéria-prima. Processos de produção do PA e do PLA que empregam menor quantidade de matéria-prima (maiores valores de rendimento substrato/polímero) e matérias-primas mais baratas, tem custos de produção próximos e menores, tornando-os menos competitivos no mercado internacional.

Quando comparado ao mercado americano, o Brasil lidera no custo do PHA, e da Xantana e pululana em menor grau. Embora os custos do amido no Brasil sejam bastante inferiores ao amido de milho na Europa e EUA, a adição do custo de transporte diminui a competitividade do produto.

As figuras 21 e 22 indicam que produtos obtidos a partir de sacarose no Brasil são bastante competitivos no mercado internacional, pois a obtenção da sacarose ou de seus substitutos, como a glicose e frutose, fora do Brasil, encarece o produto.

11.3 Estágio de desenvolvimento relativo de biopolímeros

As diferenças nas escalas de produção entre as famílias de bioplásticos são reflexos dos diferentes estágios tecnológicos em que elas se encontram (tabela 19).

Assim, os polímeros de amidos (PA) e o polilactato (PLA) possuem um grande desenvolvimento tecnológico decorrente dos trabalhos de pesquisas recentes desenvolvidos por várias universidades e institutos de pesquisas e empresas.

No caso dos PA destacam-se as empresas National Starch and Chemical Co., Novamont e Rodenburg Biopolymers. Em se tratando do PLA podemos citar o consórcio Dow Chemical e a Cargill que desenvolveram tecnologia e implantaram a maior planta industrial de produção de um bioplástico na região de Blair, Nebraska nos EUA, com capacidade de produção de 140.000 t/ano de PLA.

Em nosso país existem esforços realizados por grupos de pesquisa da UNESP de Botucatu, S.P. e pela UNICAMP no sentido de se produzir amidos e amidos modificados utilizados na produção de materiais a base de amido de mandioca e de milho, estando, como informadas algumas destas tecnologias, prontas para entrar em operação em unidade de demonstração em escala piloto.

Da mesma forma, os polihidroxialcanoatos representados pelo PHB, PHB/HV PHB/HHx também possuem origem em matérias-primas renováveis, como a glicose de milho, sacarose de cana e óleo de palma, embora ainda estejam em escala de desenvolvimento piloto. Planos de ampliação para escala industrial foram recentemente anunciados pela Metabolix e a P&G dos EUA.

Em nosso país deve-se destacar os esforços realizados pela PHB Industrial, uma *joint venture* formada pelos grupos do setor sucroalcooleiros Balbo e Biaggi na operação de planta piloto com tecnologia desenvolvida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT e pelo Centro de Tecnologia Copersucar, atual Centro de Tecnologia Canavieira, em conjunto com o Instituto de Ciências Biomédicas da USP. Este grupo recentemente anunciou sua intenção em levar o processo a uma planta industrial com capacidade de 5.000 t/ano para produção de PHB e PHB e suas blendas, com previsão de início de operação para 2008.

Tabela 19: Atual estágio de desenvolvimento dos biopolímeros e perspectiva de produção.

	Brasil	EUA	Europa	Ásia	t/ano	US$/ano
	2005	2005	2005	2005	2015	Milhões 2015
PA	P&D	Comercial	Comercial	Piloto	400000	800
PLA	P&D	Comercial	Piloto	Comercial	400000	800
PHA	Piloto	Piloto	Comercial *	Piloto	100000	200
PAA	-	P&D	P&D	P&D	100000	200
XAN	Piloto	Comercial	Comercial	Comercial	80000	400
PUL	-	-	-	Comercial	1200	24

* Escala de produção menor que 5 t/ano.

A DuPont também tem intenção de produzir a curto prazo um dos monômeros para síntese de PTT (1-3 propanodiol) por rota biotecnológica a partir de glicose de milho.

Em escala de bancada, pesquisas e atividades têm sido realizadas também no sentido da substituição dos monômeros de origem petroquímica por monômeros advindos de fontes de carbono renováveis. Assim, estudos têm sido realizados para estabelecimento de rotas biotecnológicas para produção de 1-4 butanodiol e de ácido succínico na produção de PBT, PBS e PBSA e dos monômeros caprolactama e ácido adípico para produção de poliamidas da família do Nylon.

Deve-se mencionar que existe um grande esforço verificado na literatura consultada no sentido do melhoramento das propriedades mecânicas e de biogradabilidade através da mistura destes bioplásticos entre si assim como com os melhoradores de propriedades como agentes plastificantes e outras substâncias comumente empregadas no processamento dos polímeros convencionais.

No caso da goma xantana, sua produção é feita pela bactéria *Xanthomonas campestris*, como proteção contra a desidratação, e foi descoberta no final dos anos 50, nos EUA.

No Brasil, a sua pesquisa em escala bancada foi iniciada nos anos 80 por pesquisadores da USP, cujo processo de produção não foi considerado viável pela baixa demanda por causa das aplicações restritas da xantana.

Nos anos 90, pesquisadores da UNICAMP iniciaram o desenvolvimento da produção da goma a partir da sacarose em bancada, cuja escala piloto opera há seis anos. Essa goma obtida a partir da sacarose, além de resultar num menor custo de produção quando comparado à goma de glicose de milho, apresenta maior viscosidade.

A patente dessa tecnologia foi negociada com a Policam-Campos Biotecnologia Ltda., que está construindo uma fábrica em Campos de Goytacazes para a produção de duas mil toneladas por ano. Instalada próxima aos poços de petróleo de Campos, a fábrica fornecerá a goma xantana inicialmente para a lubrificação de brocas e recuperação de petróleo em poços desativados. Com o aperfeiçoamento da tecnologia, o objetivo é aumentar a produção para atender também aos mercados alimentício e farmacêutico.

A produção comercial de pululana teve início em 1976 no Laboratório Hayashibara e hoje essa produção é de aproximadamente 300 toneladas por ano. A pululana de grau alimentício é vendida por aproximadamente US$20/Kg e a pululana deionizada, de grau farmacêutico, é vendida aproximadamente por US25/Kg.

Algumas propriedades físicas da pululana como a aderência, capacidade de formar fibras e filmes flexíveis fortemente impermeáveis ao oxigênio, tornam a pululana um biopolímero único.

O filme de pululana é formado a partir da secagem de uma solução de 5-10% de pululana, com espessura que varia de 5 a 60 µm.

O interesse e as aplicações da pululana tem-se modificado ao longo dos anos. As primeiras patentes da pululana empregada industrialmente foram feitas em 1967. Suas aplicações eram como agente floculante na produção de papel e tinta ou como substituto biodegradável da fibra de nylon e rayon, poliestireno ou álcool de polivinila.

Em todas as aplicações industriais, a restrição da pululana recai no preço, aproximadamente três vezes maior que a xantana ou dextrana.

É essa a principal razão, nos últimos anos, da aplicação da pululana estar voltada aos produtos farmacêuticos e alimentícios. Suas aplicações mais recentes estão nos produtos de higiene bucal, Listerine, e cápsulas para medicamentos farmacêuticos e suplementos alimentares,

Inovações tecnológicas como a seleção de linhagens melhor produtoras e a engenharia genética visando a redução do custo e uma demanda crescente podem justificar a expansão da produção, resultando num novo nicho para esse biopolímero.

Devemos destacar neste ponto que nosso país, assim, possui um grande de inserção no que se refere ao desenvolvimento de tecnologia destes bioprodutos. Fruto de esforços de grupos de pesquisa de universidades e institutos de pesquisas públicos e privados com forte apoio governamental, logrou-se nestes

últimos 10 a 15 anos o desenvolvimento de processos de biopolímeros onde se destacam a produção de PHB e de xantana a partir de sacarose e de polímeros de amido.

12. COMPETÊNCIA TECNOLÓGICAS NO BRASIL PARA PRODUÇÃO DE BIOPOLÍMEROS

As tecnologias de produção de biopolímeros são essencialmente multidisciplinares. Do ponto de vista das matérias-primas renováveis, como cana-de-açúcar, soja, milho e mandioca, o Brasil possui grupos de pesquisa ligados a instituições públicas e privadas, que o coloca na linha de frente da tecnologia de produção destes insumos.

Além da produção agrícola das matérias-primas as principais áreas importantes para seu processamento são a microbiologia a engenharia genética, a engenharia de bioquímica e a engenharia de materiais, no caso específico dos bioplásticos.

A tabela 20 é um sumário das capacitações tecnológicas existentes nestas áreas de atuação, bem como uma proposta para sua complementação em termos de recursos humanos e financeiros para desenvolvimento de biopolímeros de diferentes famílias, desde a bancada de laboratório até escala piloto de demonstração. Esta tabela foi construída em grande parte baseado na experiência do LBI no desenvolvimento da tecnologia de produção de PHB a partir de cana-de-açúcar, licenciada para a PHB Industrial de nosso país que está em via de ampliação de escala das atuais 50 t/ano para 5000 t/ano.

Os números 1C, 2C, etc, representam o número de centros ou grupos de pesquisa que possuem atividades correntes nas diversas áreas de pesquisa sobre biopolímeros em nosso país. O número de doutores, marcado na tabela como PhD, é uma referência de constituição de grupo de pesquisa, podendo haver associados a eles mestres e estudantes em nível de pós-graduação e de graduação. Os valores em dólares representam a necessidade de aporte de recursos públicos e privados para o desenvolvimento da tecnologia.

Em um arranjo ideal imagina-se a formação de redes multidisciplinares e interinstitucionais entre estes grupos de pesquisa para o desenvolvimento destas tecnologias até a escala de bancada. A participação da empresa privada também é possível e desejável nesta fase, sendo fundamental, entretanto, na implantação e operação da escala piloto de demonstração.

A nosso julgamento, os principais desafios tecnológicos que devem ser superados para o estabelecimento de tecnologias competitivas de biopolímeros no atual estágio de desenvolvimento de nosso país estão resumidas na tabela 21.

Tabela 20: Competências tecnológicas existentes e complementares para produção de bioplásticos no Brasil.

	Competências							
	Existentes				Complementares			
	Engenharia Genética	Processo Laboratório	Engenharia Materiais	Processo Piloto	Engenharia Genética	Processo Laboratório	Engenharia Materiais	Processo Piloto
PA	4 C 10 PHD	2 C 2 PHD	NA	Zero	- $2.000.000	4 PHD $2.000.000		2 PHD $5.000.000
PLA	1 C 2 PHD	?	2 C 2 PHD	Zero	4 PHD $1.000.000	6 PHD $2.000.000	4 PHD $2.000.000	2 PHD $5.000.000
PHA	3 C 4 PHD	3 C 5 PHD	3 C 4 PHD	Zero	2 PHD $1.000.000	3 PHD $2.000.000	4 PHD $2.000.000	2 PHD $5.000.000
PAA	Zero	Zero	Zero	Zero	4 PHD $2.000.000	3 PHD $3.000.000	4 PHD $2.000.000	2 PHD $5.000.000
Xantana	Zero	1 C 2 PHD	NA	1 C 2 PHD	3 PHD $2.000.000	5 PHD $2.000.000	0	2 PHD $5.000.000
Pululana	Zero	Zero	Zero	Zero	2 PHD $2.000.000	4 PHD $1.000.000	2 PHD $2.000.000	2 PHD $5.000.000

NA= Não se Aplica

Tabela 21 : Principais desafios tecnológicos para o desenvolvimento de biopolímeros.

Desafios técnicos					
	Engenharia Genética	**Processo Laboratório**	**Engenharia Materiais**	**Piloto**	**Prazo para demonstração**
PA	Ok, poderia melhorar no futuro	Dominado	Blendas para filme; outra ok	Recurso para piloto	Imediato (filme) 3 anos
PLA		Purificação e polimerização	Blendas para produtos com alta biodegradabilidade	Recurso para Piloto	> 5 anos
PHA	Seleção de microrganismo	PHB Ok; outros não	Engenharia de produção	Recurso para outros	Imediato para PHB outros 3 anos
Xantana	Seleção de microrganismo	Desenvolvimento processos	-	Recurso p/ Piloto	≅ 5 anos

Como já observado, o Brasil já tem desenvolvido até escala piloto, prestes a entrar em escala comercial, dois biopolímeros a saber, o bioplástico PHB proveniente de sacarose de cana-de-açúcar e ao polissacarídeo xantana, também proveniente desta matéria-prima.

Estas competências devem ser identificadas, complementadas, se possível organizadas em redes e utilizadas como base para novos projetos de desenvolvimento e pólos de irradiação de conhecimentos para alavancagem e formação de outros centros.

13. Hierarquização de oportunidades para a produção nacional de biopolímeros

A Tabela 19 mostra uma projeção para 2015 do mercado de biopolímeros e o faturamento anual correspondente, empregando o preço do produto comercializado no futuro.

Uma vez adotado que o custo final do produto é basicamente dependente do custo da matéria-prima e do transporte, podemos estimar para 2015 a lucratividade do produto, subtraindo o custo do produto (matéria-prima e frete) do faturamento total do produto.

Para analisar a competitividade do produto brasileiro no mercado internacional, o custo do frete foi adicionado apenas no produto nacional.

A figura 23 mostra a lucratividade para os biopolímeros produzidos em locais distintos a partir de diferentes matérias-primas. Os diferentes níveis correspondem a diferentes porcentagens do mercado (0, 10, 50 e 100% do mercado global).

As figuras 24 a 28 mostram a lucratividade projetada para 2015 para cada biopolímero.

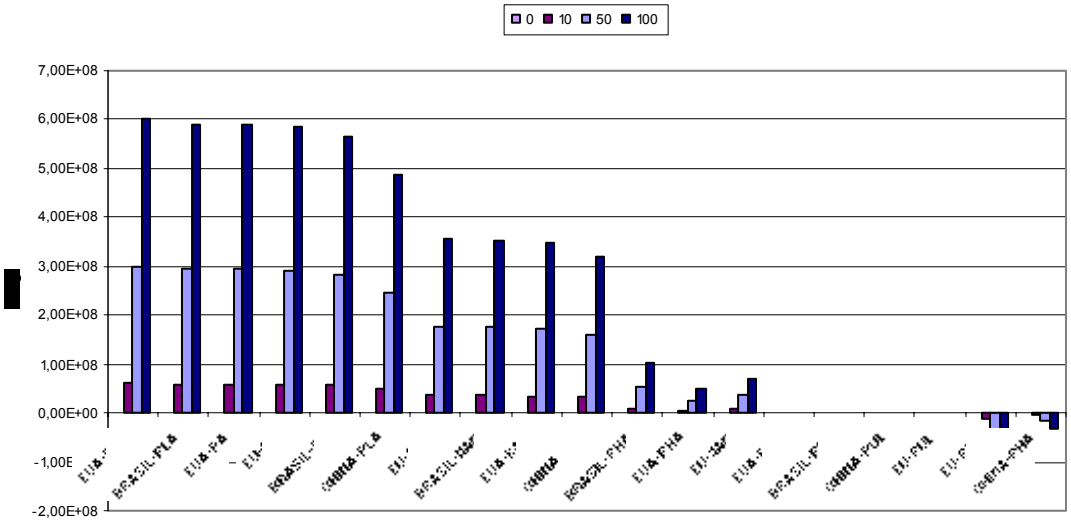


Figura 23. Lucratividade global projetada para 2015 para diferentes biopolímeros.

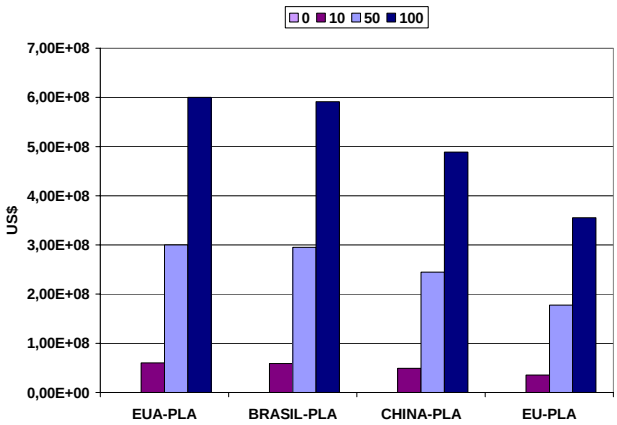


Figura 24: Lucratividade de PLA para 2015.

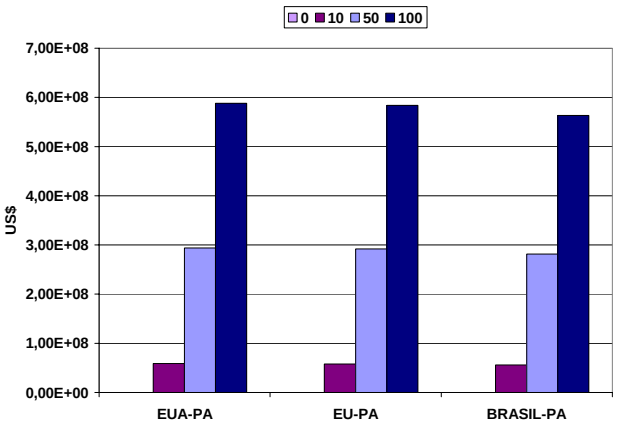


Figura 25. Lucratividade de PA para 2015.

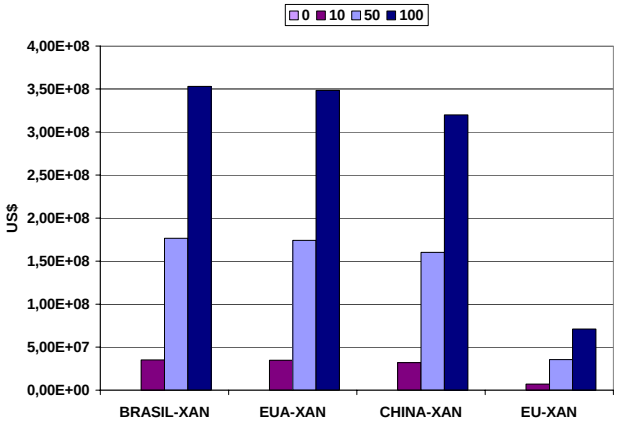


Figura 26. Lucratividade de xantana para 2015.

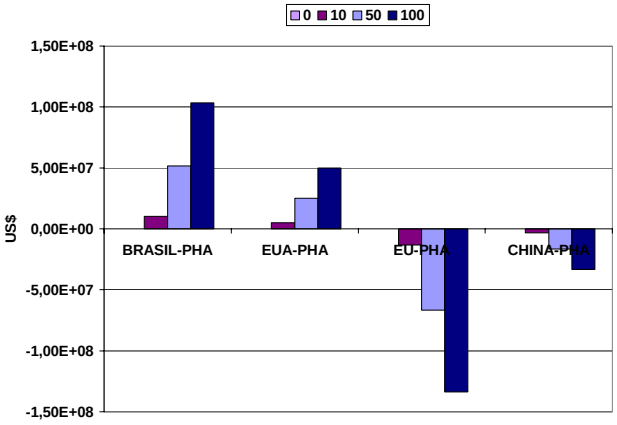


Figura 27. Lucratividade de PHA para 2015.

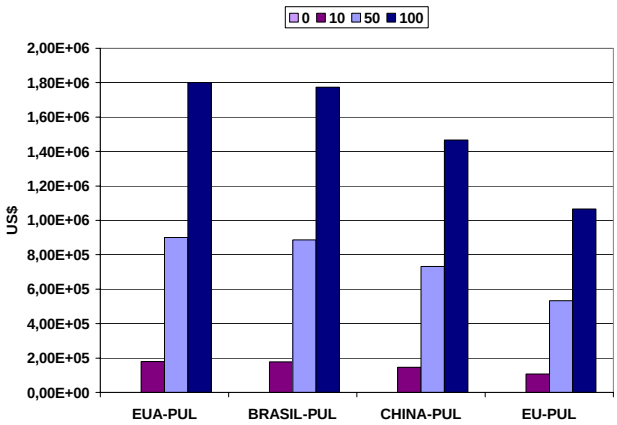


Figura 28. Lucratividade de pululana para 2015.

A figura 23 mostra que as maiores lucratividades, em ordem decrescente são PLA, PA, Xantana, PHA e pululana.

Na produção de PLA, embora o Brasil tenha o menor custo de matéria-prima, o acréscimo do frete aproxima o custo final do produto ao custo do americano, mas quando comparado ao mercado europeu e asiático esse custo ainda continua menor. A figura 24 ilustra esse fato através da lucratividade, que no caso dos EUA seria semelhante ao Brasil, porém bem menor para a China e Europa.

Na produção de PA (figura 25), observa-se que o produto nacional apresenta a mesma lucratividade do produto americano e europeu. Assim como no caso do PLA, o custo do amido de mandioca no Brasil é bastante inferior ao amido de milho dos EUA e Europa, resultando na mesma lucratividade pelo acréscimo do frete ao produto brasileiro.

No caso da xantana (figura 26), a lucratividade é bastante semelhante à obtida pelo produto americano e superior a dos produtos europeu e asiático.

Na produção de PHA (figura 27), o Brasil apresenta uma maior vantagem em relação ao produto americano, europeu e asiático; observando-se que a produção de PHA na Europa e Ásia mostra-se inviável para as matérias primas analisadas.

No caso da pululana (figura 28), o pequeno mercado resulta em menores lucratividades quando comparado aos outros biopolímeros, porém o produto brasileiro mostra-se competitivo quando comparado ao europeu e asiático.

Observando o conjunto das figuras 24 a 28 para o caso da produção ocorrer no Brasil, nota-se que a lucratividade varia significativamente de produto para produto, exceto no caso do PLA e do PA. Ilustrando esse fato, podemos citar por exemplo que a lucratividade para 10% do mercado de PLA ou PA é comparável ao valor obtido para 50% do mercado de PHA no caso brasileiro.

Biopolímeros como a xantana e pululana, embora substituam em parte alguns polímeros provenientes do petróleo, possuem aplicações distintas e mercados próprios. Assim, a xantana, com maior mercado quando comparado a pululana mostra-se mais competitiva no mercado internacional.

Buscando uma hierarquização para o conjunto de biopolímeros analisados, construiu-se a tabela 22, onde a chance de sucesso sob o ponto de vista, tanto técnico como comercial, foi considerado pelo grupo de trabalho. Estas estimativas representam uma síntese das informações coletadas e analisadas pelo grupo de trabalho ao longo deste projeto. O sucesso em desenvolvimento técnico é definido como o atendimento dos desempenhos projetados dentro do prazo estipulado. Adicionalmente, ao estimar a chance de sucesso técnico do esforço de desenvolvimento brasileiro, o grupo de trabalho assume que os recursos requeridos (Tabela 20) são disponibilizados. A estimação da chance de sucesso técnico resulta de uma discussão do grupo de trabalho baseada, principalmente, em informações sobre atual estágio de desenvolvimento dos biopolímeros (Tabela 19), competências tecnológicas existentes e requeridas do Brasil (Tabela 20) e os principais desafios tecnológicos para o desenvolvimento de biopolímeros (Tabela 21). Seguindo a mesma metodologia, o grupo de trabalho estimou a participação brasileira no mercado mundial para cada biopolímero, supondo o sucesso técnico do desenvolvimento de produto. Esta estimação é baseada, principalmente, em informações sobre custos de produção e de transporte São Paulo / Europa (Figuras 21 e 22), lucratividade por biopolímero (Figura 23), e custos de produção de biopolímeros a partir de diferentes matérias-primas (Tabela 18).

Baseados nos dados da tabela 22 construiu-se a figura 29, com o objetivo de melhor visualizar a comparação dos produtos. O produto ideal seria aquele em que a chance de sucesso fosse 100% com a maior receita possível (indicado pela

direção da seta na figura 29). Entretanto, para os biopolímeros analisados, podemos observar a existência de trade-offs entre receita e chance de sucesso técnico entre PHA, XAN e PLA. Por exemplo, comparando PLA com PHA, o primeiro tem mais receita que o segundo, mas com menor chance de sucesso técnico. Por outro lado, o biopolímero PUL é pior tanto em receita como em chance de sucesso técnico em relação a PHA, XAN e PLA. Adicionalmente, a figura 29 mostra claramente as incertezas inerentes a este tipo de resultados: o grupo de trabalho confia mais nas suas estimativas em relação a PHA (estimativas pontuais) que as de PA e PLA (faixas de valores para recitas e as chances de sucesso técnico).

Os resultados apresentados na figura 29 facilitam a tarefa de hierarquização de investimento em biopolímeros, mas não substituem o julgamento dos decisores finais (governos e / ou investidores privados). Este julgamento depende essencialmente da atitude subjetivo em relação ao risco e retorno do investimento. Por exemplo, se a prioridade do decisor for receita, o primeiro produto a ser escolhido seria o PLA. Agora, se a prioridade do decisor for correr menos riscos, a escolha ficaria com o PHA ou a Xantana.

Tabela 22: Chances de sucesso de estabelecimento de tecnologia e receita potencial no caso Brasil para o ano base de 2015.

	Chances de sucesso			
	Técnico (%)	Comercial		
		Receita Milhões US$	"Market share"	Receita Brasil milhões US$
PA	70 - 80	800	10 – 20 (menor)	80 - 160
PLA	60 - 70	800	30 – 40 (intermediário)	240 - 320
PHA	90	200	70 (maior)	140
XAN	90	400	30 – 40 (intermediário)	120 - 160
PUL	30 - 40	24	30 – 40 (intermediário)	7,2 - 9,1

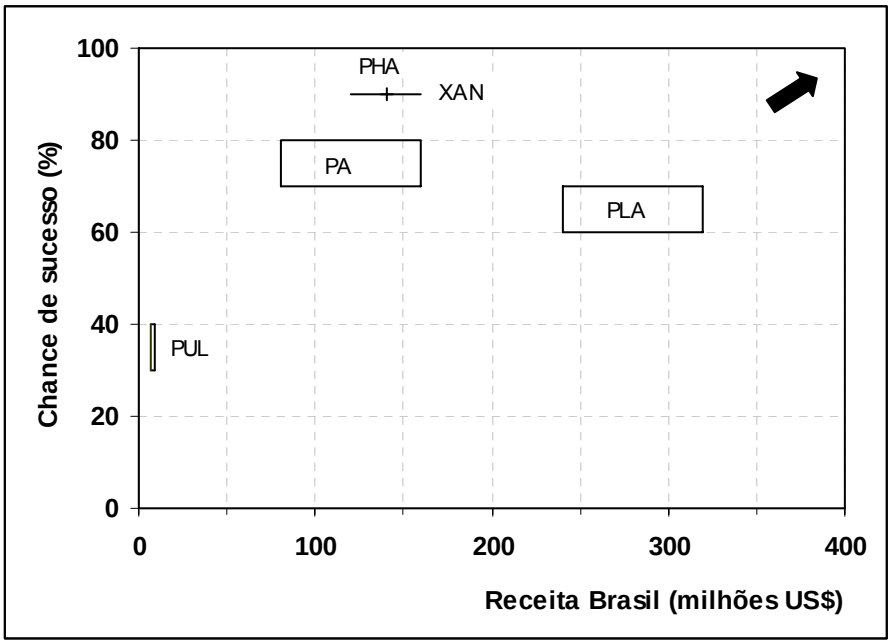


Figura 29: Chance de sucesso no estabelecimento da tecnologia e receita potencial no caso Brasil para o ano base de 2015.

É importante destacar que na composição do custo de produção destes biopolímeros não foi considerado o valor referente aos gastos com energia.

Como se sabe a cana-de-açúcar possui uma grande quantidade de material lignocelulósico constituído principalmente pelo bagaço com razoável poder calorífico da ordem de 9 gigaJoules /tonelada de bagaço,

A produção de biopolímeros é um processo intensivo em energia e os gastos energéticos para produzir biopolímeros podem variar entre 50 a 80 giga Joules/tonelada de produto, implicando em aumento de custo de produção de cerca de R$ 0,30/ kg de produto, ao preço de R$ 35/tonelada de bagaço.

Este fato reforça a idéia da produção de biopolímero em nosso país uma vez que, com o uso de óleo combustível, fonte de energia utilizado no exterior para operação das unidades de produção destes insumos, o acréscimo no custo de produção seria da ordem de R$ 1,5/kg de produto, considerando-se poder calorífico de cerca de 45 gigaJoules /tonelada de óleo ao preço de R$ 1100/tonelada de óleo combustível.

De qualquer forma, podemos concluir que nosso país tem posição privilegiada principalmente pelo fato de possuir matéria-prima disponível a baixo custo e contar já com uma rede, ainda que embrionária, de grupo de pesquisa que tem se dedicado nestes últimos dez anos ao desenvolvimento de tecnologias de produção de biopolímeros.

A presente análise também conclui que a disponibilidade de insumos a baixo custo (fontes de carbono e energia) e a potencial disponibilidade de mão-de-obra qualificada formada pelos grupos de pesquisa oferece a nosso país oportunidade de se transformar em plataforma mundial produtora e exportadora de bioplásticos e polissacarídeos produzidos por via biotecnológica.

Produtores locais, mas também produtores mundiais, poderiam se beneficiar deste ambiente e políticas públicas de incentivos poderiam alavancar estas iniciativas.

Convém realçar também que as entrevistas realizadas, reproduzidas no anexo A do presente relatório, também apontam nestas mesmas direções, enfatizando a necessidade de uma ação organizada para que possamos tirar proveito desta oportunidade.

Para que se multipliquem os casos de sucesso de tecnologias que emirjam das bancadas até o mercado apontamos a seguir, algumas sugestões do ponto de vista técnico.

14. INICIATIVAS TÉCNICAS

Dentre as principais iniciativas que acreditamos merecer nos próximos 05 anos apoio destacamos:

PLA

1. Identificação de grupos especializados em microbiologia da fermentação láctica e aporte de recursos para obtenção de linhagens eficientes na produção de ácidos l-láctico e d-láctico a partir de sacarose.

2. Apoio ao desenvolvimento de processo de produção em biorreator para atingimento de altas produtividades e alta concentração de ácido láctico;

3. Apoio ao desenvolvimento de processos de extração e purificação de ácido láctico com baixa geração de resíduos;

4. Estudo de processos simultâneos de produção e extração;

5. Estudo do processo de polimerização de ácidos l-láctico e d-láctico e caracterização física do produto obtido

6. estudo do processamento do biopolímero visando aplicações definidas nas áreas de *commodities*

7. estudo do processamento do biopolímero visando aplicações definidas nas áreas de nanopartículas e micropartículas

PHA

Aporte de recursos para:

8. obtenção de linhagens eficientes na produção de polihidroxialcanoatos a partir resíduos agro-industriais e municipais de baixo custo e alta disponibilidade (resíduos lignocelulósicos; resíduos de processamento de óleos vegetais; resíduos das indústrias petroquímica e siderúrgicas e das indústria de alimentos);

9. obtenção de linhagens eficientes na produção de polihidroxialcanoatos outros que PHB e PHB/HV;

10. obtenção de linhagens para operação em condições extremas de operação.

11. desenvolvimento e otimização do processo de produção em biorreatores; modelagem matemática, instrumentação e controle do bioprocesso; estudo de ampliação de escala; uso de biorreatores não-convencionais;

12. desenvolvimento de tecnologias brandas e ambientalmente amigáveis para separação e purificação de PHA;

13. estudo do processamento do biopolímero visando aplicações definidas nas áreas de *commodities* e especialidades.

14. estudo do processamento do biopolímero visando aplicações definidas nas áreas de nanopartículas e micropartículas.

Xantana

Aporte de recursos para:

15. obtenção de linhagens eficientes na produção da goma xantana com características requeridas pelo mercado.

16. estudo em escala de laboratório visando a otimização do processo: obtenção de altas concentrações celulares e de produto.

17. estudo em escala de laboratório com células imobilizadas.

18. estudo de processos de separação da goma xantana.

19. estudo em escala piloto: ampliação de escala.

Polímeros de amido

20. Identificação de grupos e aporte de recursos para montagem de unidade piloto de demonstração baseado em tecnologias já desenvolvidas.

21. Aporte de recursos para desenvolvimento de amidos modificados e blendas de amido com outros bioplásticos para aplicações *commodities*, por exemplo filmes para embalagens e de recobrimentos.

22. Identificação de grupos e aporte de recursos para desenvolvimento de amidos com frações diferentes de amilose e amilopectina.

PAA

23. Estudos em escala de laboratório visando síntese química e a caracterização de poliésteres alifáticos baseados em monômeros potencialmente produzidos a partir de matérias-primas renováveis (PBS; PBSA; nylon 6 e nylon 66, entre outros).

24. Estudo da produção de monômeros para produção de PAA como ácidos orgânicos dicarboxílicos (ácido succínico; ácido adípico, ácido fumárico) e diálcoois (1-3 propanodiol; 1-4- butanodiol) a partir de fontes de carbono renováveis por rotas que minimizem a produção de resíduos.

Pululana

Aporte de recursos para:

25. obtenção de linhagens eficientes na produção da pululana com características requeridas pelo mercado;

26. estudo em escala de laboratório visando a otimização do processo: obtenção de altas concentrações celulares e de produto;

27. estudo de processos de separação da pululana;

28. estudo das propriedades da pululana para a manufatura de filmes;

29. estudos em escala piloto e de ampliação de escala.

15. Considerações finais

O presente estudo teve como objetivo principal propiciar ao CGEE e ao MDIC subsídios para traçar políticas públicas de apoio à área de Biotecnologia Industrial do Brasil. Este documento é uma contribuição inicial referente à área de Biopolímeros e, devido à dinâmica deste mercado que provavelmente se dará no futuro próximo, seria importante sua revisão periódica para acompanhamento das tendências aqui verificadas.

Além disso, seria conveniente uma abordagem complementar do uso de biopolímeros em Biotecnologia ligada às áreas da Saúde Humana e Animal, em complementação à presente área da Biotecnologia Industrial, visto que características inerentes a alguns deste biopolímeros, como biodegradabilidade e biocompatibilidade, os tornam candidatos com grande potencial para aplicação em áreas sensíveis como matriz na Liberação Controlada de Ativos e suportes para uso na Engenharia de Tecidos, somente para citar alguns exemplos importantes na fronteira do conhecimento.

Conclui-se que nosso país tem posição mundial privilegiada por dispor de matérias primas renováveis a baixo custo (fontes de carbono e energia) e por, potencialmente, possuir mão-de-obra qualificada formada pelos diversos grupos de pesquisa já estabelecidos, oferecendo-se oportunidade para nos tornarmos plataforma mundial produtora e exportadora de biopolímeros, desde que ações concretas de financiamento e de organização das atividades de P&D sejam estabelecidas pelos órgãos públicos, em consonância com os setores produtivos do país.

São Paulo, 22 de março de 2006.

Centro de Tecnologia de Processos e Produtos
Laboratório de Biotecnologia Industrial

Eng[a]. Químico Doutor José Geraldo da Cruz Pradella
Responsável Técnico
CRQ nº 04324624 - RE nº 7728.9

Centro de Tecnologia de Processos e Produtos
Laboratório de Biotecnologia Industrial

Farm. Bioq. Doutora Maria F. de Andrade Rodrigues
Responsável pelo Laboratório
CRF-SP nº14.365 - RE nº 7590.3

Centro de Tecnologia de Processos e Produtos

Eng.[a] Química PhD Maria Inês Ré
Diretora
CREA nº 146962/D – RE nº 7717.2

Equipe técnica

José Geraldo da Cruz Pradella

Marilda Keico Taciro

Rosane Aparecida Moniz Piccoli

Luana Rissi Silva

Marcos Rocha de Avó

Abraham Sin Oih Yu

16. LITERATURA CONSULTADA

Bioplásticos

Anderson, A.J., Dawes. E.A. Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates, **Microbiol. Rev.**, 54: 450-472, 1990.

Anônimo, **Biopolymers: Making Materials Natures Way**, Chapter 2: Technical Overview of Biopolymer Field, 32pp. (http://www.wws.princeton.edu/ota/disk1/1993/9313/931304.PDF. acesso em 13/03/2006).

Bailey, J.E.; Ollis D.F. **Biochemical Engineering Fundamentals**, McGraw-Hill Book Co., 753 pp, 1977.

Crank, M., Patel, M, Marscheider-Weidemann, F., Schleich, J., Hüsing, B., Angerer, G. **Techno-economic feasibility of large-scale production of bio-based polymers in Europe (PRO-BIP) – Final Report** – Prepared for the European Commission's Institute for perspective technological studies (IPTS), Sevilha, Spain, 2004.

Danner, H. Braunn, R. Biotechnology for the production of commodity chemica from biomass. **Chemical Society Reviews**, 28, 395-405, 1999.

Doi, Y. **Microbial Polyesters**, VHC Publishers - New York, 1990.

Dratts, K.M; Frost, J. W. Environmentally Compatible Synthesis of Adipic Acid from glucose. **Journal of American Chemical Society**, 116:399-400, 1994.

Gomes et al. 2001, A new approach on the injection molding to produce biodegradable starch-based polymeric scaffolds. **Biomaterials**, 22:883-889, 2001.

Griffin, G.J.L. **Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers**. Blackie Academis & Professional, 150 pp,1994.

Guannatilahe, P. Adhikari, R. Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering. **Europen Cells and Materials**, 5, 1-16, 2003.

Lunt, J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylatic acid polymers. **Polymer Degradation and Stability**, 59: 145-152, 1998.

Nandini Chemical Journal http//www.nandinichemicaljourna.com/on line_journal/ may03. htm. 2003. pp 6-8.

Nonato, R.V., Mantelato, P.E., Rossell, C.E.V. Integrated production of biodegradable plastic, sugar and ethanol. **Applied Microbiology Biotechnology,** 57:1-5, 2001.

Nossim, P. e Bruggink, A. A feasilibility route to caprolactam (DSM feasibility study) Poster. NCCIII, March 4-6 2002, Noordwijkerhout, NL.

PNNL Report, **Top Value Added Chemical from Biomass**. 2004, 76 pp.

Steinbüchel, A.; H E Valentin, H.E. Diversity of bacterial polyhydroxyalkanoic acids", **FEMS Microbiol. Lett.**,128: 219-228, 1995.

Sudesh, K.; Abe, H.; Doi, Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. **Progress Polymer Science**, 25: 1503-1555, 2000.

Polissacarídeos

Acesso internet 10/03/2006. http://www.cpkelco.com/gellan/industrial/index.html

Acesso internet 24/03/2006 http://www.confectionerynews.com/news/ng.asp?n=53853-two-new-market

Acesso internet 24/03/2006 http://www.nutraingredients-usa.com/news-by-product/news.asp?id=63145&idCat=0&k=danisco-highlights-cultures

Acesso internet 24/03/2006 http://www.ap-foodtechnology.com/news/ng.asp?n=59241-new-plant-for

Acesso internet 24/03/2006 http://www.foodnavigator.com/news/ng.asp?id=51345

Acesso internet 24/03/2006 http://www.foodnavigator.com/news-by-product/news.asp?id=63305&idCat=30&k=cp-kelco-raises

Acesso 24/03/2006 http://www.foodnavigator.com/news/ng.asp?id=52744-novel-foods-route

Acesso internet http://www.foodnavigator.com/news/news-NG.asp?n=53019-cp-kelco-cuts

Acesso internet 24/03/2006 http://www.foodnavigator-usa.com/news/ng.asp?id=55883-gellan-gum-lauched

Acesso internet 24/03/2006 http://www.foodnavigator.com/news-by-product/news.asp?id=63868&k=imr-puts-hydrocolloid

Acesso internet 24/03/2006 http://www.foodnavigator.com/news/ng.asp?id=60586-ajinomoto-r-d-investment

Acesso internet 24/03/2006 http://www.ap-foodtechnology.com/news/ng.asp?n=60782-ajinomoto-msg-investment

Acesso internet 24/03/2006 http://www.foodnavigator.com/news-by-product/news.asp?id=56035&idCat=72&k=competition-in-xanthan

Acesso internet 24/03/2006 http://www.nutraingredients.com/news/ng.asp?n=58269-degussa-breaks-up

Acesso internet 24/03/2006 http://www.nutraingredients-usa.com/news/ng.asp?n=60240-cargill-races-into

Acesso internet 24/03/2006 http://www.foodanddrinkeurope.com/news/ng.asp?n=59705-tough-sugar-reform

Acesso internet 24/03/2006 aliceweb@desenvolvimento.gov.br

Acesso internet 24/03/2006 http://www.jornalcana.com.br/conteudo/Edicoes.asp?Edicao=144

Acesso internet 10/04/2006 http.jang.com.pk/thenews/investors/aug2001/if.htm.

Anônimo, **Biopolymers: Making Materials Natures Way**, Chapter 2: Technical Overview of Biopolymer Field, 32pp.

Banik, R.M. Kanari, B., Upadhyay, S.N. Expolysaccharide of the gellan family: prospects and potencial. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, 16:407-414, 2000.

Barbosa, A. M.; Cunha, P. D. T.; Pigatto, M. M.; Corradi da Silva, M. L.; **Semina** 25: 29, 2004.

Belder, A. N., Dextran, in **Ullman´s Encyclopedia of Ind. Chemistry**, W. Gerharts, A8:449-454, 1987.

Bilanovic, D.,Shelet, G., Green, M., Xanthan fermentation of citrus waste. ***Bioresource Technology***, 48:169-1721, 1994.

Canilha, L. , Silva, D.V., Carvalho, W., Mancilha, I.M. Aditivos Alimentares Produzidos por via Fermentativa. Parte 3: Polissacarídeos e Enzimas. **Revista Analítica**, n° 20, Dezembro 2005/Janeiro 2006.

Carvalho, F.V**. Determinação de algumas características reológicas do leite adicionado de goma xantana e/ou glucomannan.** São Paulo, 135p. [Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo], 1990.

Coplin, D.L.; Cook, D. Molecular-genetics of extracellular polysaccharide biosynthesis in vascular phytopathogenic bacteria. **Molecular Plant-Microbe Interactions,** 3:271-279, 1990.

Dharmendra, K.K., Paramita, B., Rekha, S.S. Studies on downstream processing of pullulan. **Carbohydrate Polymer**, 52:25-28, 2003.

Garci-Ochôa, F., Santos, V. E., Alcon, A. Chemical structured kinetic model for xanthan production. **Enzyme and Microbial Techonology**, 35:284-292, 2004.

Harding, N.E.; Cleary, J.M.; Ielpi, L. Genetics and biochemistry of xanthan gum production by Xanthomonas campestris. In: Hui, Y.H.; Khachatourians, G.G. (Ed.). **Food biotechnology microorganisms**, VCH, p. 495-514, 1994.

Harding, N.E.; Raffo, S.; Raimondi, A.; Cleary, J.M.; Ielpi, L. Identification, genetic and biochemical analysis of genes involved in synthesis of sugar nucleotide precursors of xanthan gum. **Journal of General Microbiology**, 139: 447-457, 1993.

http:// www.cfsam.f.da.gov/ ~ rdb/opa-g099.html; acesso em 10/03/2006.

Kang, K. S; Cottrell, I. W. **Polysaccharides in Microbial Technology,** Peppler, H. J.; Perlman, D., eds.; Academic Press: New York, 417 p, 1979.

Katsen, F.D.; Ferreiro, U.; Oddo, C.G.; Ielmini, M.V.; Becker, A.; Puhler, A.; Ielpi, L. X. campestris pv campestris gum mutants: effects on xanthan biosynthesis and plant virulence. **Journal of Bacteriology**, 180 (7):1.607-1.617, 1998.

Katzbauer, B. Properties and applications of xanthan gum. **Polymer Degradation and Stability**, 59: 81-84, 1998.

Köplin, R.; Arnold, W.; Hötte, B.; Simon, R.; Wang. G.E.; Pühler, A. Genetics of xanthan production in *X. campestris*: the xanA and xanB genes are involved in UDP-glucose and GDP-mannose biosynthesis. **Journal of Bacteriology**, 174 (1):191-199, 1992.

Leathers, T.D. Biotechnological production and applications of pullulan. **Appl. Microbiol. Biotechnol.** 62:579-473, 2003.

Lopez, M. C. A., De La Fuente, E.B., Galindo, E. Biopolímeros, in **Bioyecnologia Alimentaria**, eds. Limusa Noriega Editores, Mexico, p. 423-451, 1993.

Manna, B., Gambhir, A., Ghosh, P. Production and rheological characteristics of the microbial polysaccharide gellan. **Letters in Applied Microbiology**, 23:141-145,1996.

Martins, L.O.; Fialho, A.M.; Rodrigues, P.L.; Sá-Correia, I. Gellan gum production and activity of biosynthetic enzymes in Sphingomonas paucimobilis mucoid and non-mucoid variants. **Biotechnol. Appl. Biochem.**, 24: 47-54, 1996.

Maugeri-Filho, F. Produção de polisacarídeos, In: Lima, U. A., Aquarone, E., Borzani, W., Schmidell, W. **Biotecnologia Industrial**, Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1ª ed., vol.3, p.593, 2001.

Milas, M., Rinaudo, M. Conformation investigation of the bacterial polysaccahrides xanthan, **Carbohydrate research**, 76:189-196, 1979.

Moreira, A.S.; Souza, A.S.; Vendruscolo, C.T. Determinação da composição de biopolímero por cromatografia e camada delgada: metodologia. **Agrociência**, 3:222-224, 1998.

Padilha, F.F. **Estudo da compartimentalização das enzimas para produção de biopolímeros por Beijerinckia sp. 7070**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) - Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Padilha, F.F.; Dellagostin, O.A.; Vendruscolo, C.T. Otimização do processo fermentativo para produção de biopolímero sintetizado por *Beijerinckia sp*. **Ciência & Engenharia**, 7(2): 49-51, 1998.

Padmanabhan, P. C., Kim, D. S. Production of insoluble dextran using cell-bound dextransucrase of *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B-523. **Carbohydrate Research**, 337:1529-1533, 2002.

Papagianni, M., Psomas, S. K., Batsilas, L., Paras, S. V., Kyriakidis, D. A., Liakopoulou-Kuriakides, M. Xanthan production b y *Xanthomonas campestris* in batch cultures. **Process Biochemistry**, 37:73-80, 2001.

Papoutsopoulou, S. V., Ekateriniadou, L. V., Kyriakidis, D.A. Genetic construction of *Xanthomonas campestris* and xanthan gum production from whey. **Biotechnology Letters**,16:1235-1240, 1994.

Pastor, M.V., Costell, E., Izquierdo, L., Durán, L. Effects of concentration, pH and salt content on flow characteristics of xanthan gum solutions. **Food Hydrocolloids**, New York, 8(3-4):265-275, 1994.

Plank, J. Applications of biopolymers and other biotechnological products in building materials. **Applied Microbiology and** Biotechnology, 66; 1-9, 2004

Roller, S; Dea, I. C. M. Biotechnology in the production and modification of biopolymers for foods. **Critical Reviews in Biotechnology**, 12(3):2161-277, 1992.

Sanderson, G.R. Polysaccharides in foods. **Food Technology**., Chicago, 35(7):50-57, 83, 1981.

Sankpal, N., Joshi, A. P., Sainkar, S. R., Kulkarni, B. D. Production of dextran by *Rhizopus* sp. Immobilized on porous cellulose support. **Process Biochemistry**, 37: 395-403, 2001.

Scamparini, A.; Mariuzzo, D.; Fujihara, H.; Jacobusi, R.; Vendruscolo, C. Structural studies of CV-70 polysaccharide. **Internacional Journal of Biological Macromolecules,** 21:115-121, 1997.

Shamala, T. R., Prasad, M. S. Preliminary studies on the production of high and low viscosity dextran by *Leuconostoc* spa. **Process Biochemistry**, 30:237-241, 1995.

Shingle, K.I. Current knowledge on biosynthesis, biological activity, and chemical modification of the exopolysaccharide, pullulan. **Carbohydrate Research**, 339:447-460, 2004.

Sims, I. M., Thomson, A., Hubl, U., Larsen, N. G. Furneaux, R. H. Characterization of polysacharides synthesidez by *Glucobacter oxydans* NCIMB 4943. **Carbohydrate Polymers**, 45:285-292, 2001.

Stredansky, M., Conti, E., Navarini, L., Bertocchi, C. Production of bacterial exopolysaccahrides by solid substrate fermentation. **Process Biochemistry**, 34:11-16, 1999.

Sutherland, I. W.; **Tibtech**, January 16: 41, 1998.

Sutherland, I.W. Microbial Biopolymers from Agricultural Products: Production and Potential. **International Biodeterioration & Biodegradation**, p. 249-261, 1997.

Sutherland, I.W. Microbial polysaccharides from Gram-negative bacteria. **International Dairy Journal**, 11: 663-674, 2001.

Sutherland, I.W. The role of acylation in exopolysaccharides including those for food use. **Food Biotechnology**, 6 (1): 75-86, 1992.

Wilke, D. Chemicals from biotechnology: molecular plant genetics will chanellege the chemical and fermentation industry. **Applied and Microbial Biotechnology**, 52: 135-145, 1999.

Yamamoto, K., Yoshikawa, K., Okada, S. Detailed action mechanism of dextrin dextranase from *Acetobacter capsulatus* ATCC 11894. **Bioscience Biotechnology and Biochemistry**, 57: 47-50, 1993.

Anexo

A opinião de especialistas e interlocutores na área de Biotecnologia Industrial foi solicitada através de um questionário, respondido por correspondência eletrônica. A todos foram encaminhadas as mesmas perguntas e as respostas recebidas estão apresentadas na seqüência.

Entrevistado: Sylvio Ortega Filho
Diretor Executivo
PHB Industrial

1. Como você vê atualmente a perspectiva da Biotecnologia Industrial no Brasil? Qualifique os tipos de produtos que o país tem mais competitividade: commodities ou especialidades.

Resposta: A biotecnologia nacional ainda é desenvolvida em pequenos nichos e baixo volume. Devido a este baixo volume de produção acredito que no início devemos partir para especialidades de produção e não commodities. Já que estas commodities demandam alto volume de produção e investimentos elevados. Outro ponto a observar quanto a altos volumes é que a tecnologia de produção precisará estar bem desenvolvida e isso só ocorrerá com a implantação das primeiras unidades de produção.

2. Além dos biocombustíveis etanol e biodiesel já conhecidos, quais são os produtos que você julga estratégicos no campo da Biotecnologia Industrial para nosso país?

Resposta: Além dos produtos mencionados, um produto estratégico é o biopolímero, já que o Brasil possui tecnologia de ponta neste campo e grande perspectiva de demanda e importância fundamental para políticas de meio ambiente. Também enzimas e vitaminas oriundas da biotecnologia. Exatamente pela possibilidade de suas produções serem instaladas anexas à usinas de açúcar e álcool, que apresentam insumos e energia renováveis com tecnologia limpa. Vale aí observar que boa parte dos rejeitos de produção são matérias organicas que podem ser absorvidas numa Usina como fertilizante organico com impacto ambiental positivo ou nulo.

3. Qual sua perspectiva do desenvolvimento de tecnologia e produção no Brasil de biopolímeros sob a ótica da substituição dos plásticos convencionais de petróleo, o uso de matérias primas e energia renovável, a introdução de tecnologias verdes e a exploração da biodiversidade?

Resposta: O Brasil, sem dúvida alguma, apresenta o maior potencial mundial para tecnologias verdes e exploração da biodiversidade. Possui competitividade em tecnologia e grande competitividade em insumos para bioprodutos. Contudo o grande entrave para este desenvolvimento é a regulamentação interna, ou seja, a altíssima carga tributária que chega a montar um terço de todo investimento, inibindo o investimento privado, diminuindo a geração e a futura manutenção de empregos além de diminuir a própria arrecadação de tributos. Se a carga tributária existente para a fase de implantação fosse reduzida do atual montante, que é em torno de 1/3 do investimento total com o mesmo capital maiores capacidades de produção seriam instaladas. Com maiores capacidades de produção instaladas um numero maior de emprego seria gerado e as vendas arrecadariam mais impostos.

4. Qual é a estratégia mais eficaz para o desenvolvimento e comercialização destes bioprodutos para nosso país: formação de redes entre institutos de pesquisa e Universidades; P&D dentro das próprias empresas, ou compra e transferência de tecnologias externas.

Resposta: Acredito que a estratégia mais eficaz para o desenvolvimento de biotecnlogia como um todo, seja uma associação e parceria de institutos de pesquisa, universidades e a iniciativa privada.

5. Como você vê a importância da produção da goma xantana, hoje inexistente no Brasil, cujo emprego abrange diferentes áreas industriais: petroquímica, alimentícia e farmacêutica?

Resposta: Estudos tem demonstrado que este produto é incompatível com as necessidades de mercado. Trata-se de um produto sem competitividade, com demanda muito restrita e sem valor agregado.

Entrevistado: **Lucas Brito**
R&D ENG. - ATEC
Politeno Ind. e Com. S.A.

1. Como você vê atualmente a perspectiva da Biotecnologia Industrial no Brasil? Qualifique os tipos de produtos que o país tem mais competitividade: commodities ou especialidades.

Resposta: O Brasil tem as condições naturais (grande extensão de terras plantáveis e clima tropical e sub-tropical) para a geração de recursos renováveis que forma a base da Biotecnologia Industrial. No atual estágio seria o commodities biocombustível etanol e o biodiesel (a partir dos óleos vegetais soja, mamona e palma) e mais adiante nas especialidades teríamos os biopolímeros.

2. Além dos biocombustíveis etanol e biodiesel já conhecidos, quais são os produtos que você julga estratégicos no campo da Biotecnologia Industrial para nosso país ?

Resposta: Nas especialidades: os biopolímeros, por exemplo, a goma xantana, o PHAs, etc... tanto para a área petroquímica como na alimentícia e farmacêutica.

3. Qual sua perspectiva do desenvolvimento de tecnologia e produção no Brasil de biopolímeros sob a ótica da substituição dos plásticos convencionais de petróleo, o uso de matérias primas e energia renovável, a introdução de tecnologias verdes e a exploração da biodiversidade?

Resposta: De extrema importância devido à sua natureza renovável (o petróleo vai acabar dentro de 50 anos?) e por ser uma tecnologia verde (biopolímeros que sejam biodegradáveis, que o seu processo de produção não causem impactos ambientais ou que não contribuam para o efeito estufa).

4. Qual é a estratégia mais eficaz para o desenvolvimento e comercialização destes bioprodutos para nosso país: formação de redes entre institutos de

pesquisa e Universidades; P&D dentro das próprias empresas, ou compra e transferência de tecnologias externas.

Resposta: Parceria dos Institutos de Pesquisas e Universidades com a Industria do ramo, ou seja, numa primeira etapa o conhecimento, pessoal técnico e laboratório capacitados do Instituto de Pesquisa e Universidade com os recursos financeiros das Industrias. Numa etapa posterior, teríamos os recursos financeiros, pessoal técnico e aquisição das matérias primas, insumos e utilidades da Industria, com o apoio técnico dos parâmetros do processo vindos dos Institutos de Pesquisas e Universidades. Os diretos de propriedade intelectual seriam objetos de acordos negociados entre as partes para cada projeto específico.

5. Como você vê a importância da produção da goma xantana, hoje inexistente no Brasil, cujo emprego abrange diferentes áreas industriais: petroquímica, alimentícia e farmacêutica?

Resposta: Nada a declarar.

Entrevistado: Willibaldo Schmidell

Prof. Visitante na Univ. Federal de Santa Catarina

Prof. Titular da Escola Politécnica da Univ. de São Paulo

1. Como você vê atualmente a perspectiva da Biotecnologia Industrial no Brasil? Qualifique os tipos de produtos que o país tem mais competitividade: commodities ou especialidades.

Resposta: As perspectivas para a Biotecnologia no Brasil, sempre foram as melhores possíveis, pois dispomos da fonte de carbono mais apreciada pelas células de uma forma geral, mas empregamos isto de forma mais intensiva apenas para gerar um produto de baixo valor agregado (etanol), enquanto deveríamos estar preocupados também com especialidades de alto valor agregado. Isto contribuiria para uma maior valorização de nosso açúcar, apesar da boa situação atual (a situação pode mudar!) deste composto no mercado internacional. No entanto, este valor agregado poderia ser muito maior.

2. Além dos biocombustíveis etanol e biodiesel já conhecidos, quais são os produtos que você julga estratégicos no campo da Biotecnologia Industrial para nosso país?

Resposta: Como o Brasil tem muita tendência para a agropecuária, creio que aí poderia existir muita oportunidade de desenvolvimento. A Embrapa, apesar de fazer algo nessa direção, não me parece contar com a competência específica (no campo da biotecnologia industrial). No passado, os desenvolvimentos na linha de fixadores de nitrogênio foram de bastante interesse em minha opinião. A área de meio ambiente poderia também voltar a merecer atenção do IPT.

3. Qual sua perspectiva do desenvolvimento de tecnologia e produção no Brasil de biopolímeros sob a ótica da substituição dos plásticos convencionais de petróleo, o uso de matérias primas e energia renovável, a introdução de tecnologias verdes e a exploração da biodiversidade?

Resposta: Sempre entendi que a produção de biopolímeros foi uma iniciativa do IPT muito boa e deveria seguir como interesse atual, tendo em vista problemas ainda existentes para que a sua produção no Brasil possa se concretizar. As demais eventuais oportunidades descritas neste item parecem boas, apenas que creio necessitarem de uma melhor especificação. Desenvolver ações para a exploração de biodiversidade no Brasil é uma obrigação!

4. Qual é a estratégia mais eficaz para o desenvolvimento e comercialização destes bioprodutos para nosso país: formação de redes entre institutos de pesquisa e Universidades; P&D dentro das próprias empresas, ou compra e transferência de tecnologias externas.

Resposta: Não se pode fazer tudo. Tem que se definir metas, linhas e ações. A partir daí, buscar ações conjuntas com Universidades e Institutos, particularmente nas Universidades para os desenvolvimentos mais básicos. Nos institutos de pesquisa, a formação de seu corpo técnico deve ser de alto nível (quero dizer que não se pode ter apenas indivíduos tecnológicos sem formação básica adequada, pois isso impede a interação necessária – isso exige também algum desenvolvimento básico no próprio instituto – um equilíbrio adequado é necessário). De qualquer forma, tem que se contar com pessoas muito bem preparadas para o levantamento de oportunidades de interesse para o desenvolvimento. Isso é de fundamental importância para os institutos. No que se refere aos produtos que já são produzidos em larga escala, sempre fui de opinião de que se deva efetuar algum desenvolvimento, a fim de detectar os gargalos para essa produção, mas buscar a possibilidade de transferência de tecnologia, a fim de que esse caminho possa ser abreviado. Algo que já é produzido não se pode levar mais 10 anos para se desenvolver em todas as suas etapas.

5. Como você vê a importância da produção da goma xantana, hoje inexistente no Brasil, cujo emprego abrange diferentes áreas industriais: petroquímica, alimentícia e farmacêutica?

Resposta: Goma xantana é uma boa (oportunidade). Já trabalhei no assunto por dois anos, em um projeto para a Oxiteno. No entanto, sempre achei que se deveria buscar eventuais possibilidades de associações para a compra da

tecnologia, tendo em vista ser um produto já existente no mercado. Sempre tive a impressão de que fazer todo o desenvolvimento novamente seria perda de tempo e a empresa não iria se interessar por isso (mesmo porque a Oxiteno não tinha – e hoje creio que também não tem - nenhuma tradição na área biotecnológica!). A compra pura e simples de uma tecnologia na área biotecnológica parece-me ser algo de muito risco, tendo em vista os avanços que ocorrem nessa área presentemente, tanto em nível da microbiologia do processo como no processo propriamente dito. Desta forma, a existência de P&D dentro da própria indústria é algo que me parece fundamental em termos de processos biotecnológicos.

Entrevistado: Antônio F. L. J. M. Bonomi
Coordenador do Programa de Cana-de-Açúcar do IPT
Gerente de Contas Especiais - IPT

1. Como você vê atualmente a perspectiva da Biotecnologia Industrial no Brasil? Qualifique os tipos de produtos que o país tem mais competitividade: commodities ou especialidades.

Resposta: O Brasil, hoje tem mais competitividade na produção de commodities; alguns dos principais motivos:

- matérias-primas (principalmente agrícolas) baratas;
- maior acesso a mercados externos para commodities;
- atraso tecnológico e mercados limitados para especialidades;
- baixa disponibilidade de investimento;
- falta de estrutura para o desenvolvimento científico tecnológico

2. Além dos biocombustíveis etanol e biodiesel já conhecidos, quais são os produtos que você julga estratégicos no campo da Biotecnologia Industrial para nosso país?

Resposta: Produtos estratégicos no campo da Biotecnologia (além do etanol e biodiesel):

- novos produtos na cadeia da cana-de-açúcar (derivados de leveduras, biopolímeros, enzimas, ácidos orgânicos, entre outros);
- biosurfactantes (recuperação de petróleo);
- bioprodutos para recuperação de solos;
- marcadores biológicos;
- fitoquímica e fitofármacos;
- produtos para saúde humana e animal (com interesse e mercado para o Brasil).

3. Qual sua perspectiva do desenvolvimento de tecnologia e produção no Brasil de biopolímeros sob a ótica da substituição dos plásticos convencionais de petróleo, o uso de matérias primas e energia renovável, a introdução de tecnologias verdes e a exploração da biodiversidade?

Resposta: Por se tratar de commodities e pelas características territoriais brasileiras estes produtos devem estar entre as grandes prioridades do País. O Brasil é o único País no mundo que tem condição de produzir energia renovável em larga escala (para consumo interno e exportação). É importante a expansão da química verde para atenuar a contaminação ambiental e as mudanças climáticas. Neste sentido, a ACV dos produtos deve passar a ser valorada (por exemplo através da redução da tributação). Na questão anterior já destacamos a importância da fitoquímica e dos fitofármacos, que resultam da exploração da biodiversidade.

4. Qual é a estratégia mais eficaz para o desenvolvimento e comercialização destes bioprodutos para nosso país: formação de redes entre institutos de pesquisa e Universidades; P&D dentro das próprias empresas, ou compra e transferência de tecnologias externas.

Resposta: A melhor estratégia é a criação de redes que garantam que o desenvolvimento científico/tecnológico seja feito de forma coordenada pelo tripé Universidades/Institutos de Pesquisa, Empresas (participando como financiadoras e através dos seus Centros de Pesquisa) e os Órgãos Financiadores (Agências de Fomento e Bancos). Sempre que a tecnologia estiver disponível no mundo, não for em áreas estratégicas e puder ser negociada de forma a que o comprador nacional possa ter total domínio sobre ela, deverá se considerar a possibilidade da sua compra (visando “não reinventar a roda”), buscando-se sempre adaptá-la às condições brasileiras.

5. Como você vê a importância da produção da goma xantana, hoje inexistente no Brasil, cujo emprego abrange diferentes áreas industriais: petroquímica, alimentícia e farmacêutica?

Resposta: Pelas respostas acima, fica claro que a questão do desenvolvimento de uma tecnologia no Brasil para produção de goma xantana deve ser avaliada, levando-se em conta o tamanho do mercado (possibilidade de agregar valor à cadeia da cana-de-açúcar), a disponibilidade de tecnologia adequada e comprável no mercado mundial, a existência eventual de especificidades que justifiquem o desenvolvimento interno (p.e. questões estratégicas), entre outras questões.