UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

JULIANA FERREIRA DE FREITAS

IDENTIFICAÇÃO DE OPORTUNIDADES PARA A PRODUÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS A PARTIR DE ROTAS SUCROQUÍMICAS E ALCOOLQUÍMICAS

RIO DE JANEIRO

2012

Juliana Ferreira de Freitas

IDENTIFICAÇÃO DE OPORTUNIDADES PARA A PRODUÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS A PARTIR DE ROTAS SUCROQUÍMICAS E ALCOOLQUÍMICAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisitos parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Suzana Borschiver, DSc.

Rio de Janeiro

Ficha Catalográfica

Freitas, Juliana Ferreira de
Identificação de Oportunidades para a produção de produtos químicos a partir de rotas sucroquímicas alcoolquímicas/ Juliana Ferreira de Freitas. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012.
133 p.; il.
(Dissertação de Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012.
Orientadora: Suzana Borschiver, D.Sc.

1. Sucroquímica 2. Alcoolquímica 3. Oportunidades de Investimentos 4. Dissertação (Mestrado - UFRJ/EQ). 5. Suzana Borschiver. I – Identificação de Oportunidades para a produção de produtos químicos a partir de rotas sucroquímicas alcoolquímicas

Juliana Ferreira de Freitas

IDENTIFICAÇÃO DE OPORTUNIDADES PARA A PRODUÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS A PARTIR DE ROTAS SUCROQUÍMICAS E ALCOOLQUÍMICAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisitos parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em

_____
(Suzana Borschiver, DSc., EQ-UFRJ)

_____
(Estevão Freire, DSc., EQ-UFRJ)

_____
(Marcello José Pio, DSc., SENAI)

_____
(Márcia F. R. F. dos Santos, DSc., IBGE)

Agradecimentos

A Deus, acima de tudo pela saúde, pela fé e pela determinação que tive durante toda minha vida e por todas as metas e sonhos realizados.

À Professora Suzana Borschiver, por toda ajuda, incentivo, aprendizado, orientação e acima de tudo, pela amizade e convívio durante boa parte da minha vida acadêmica;

Ao meu esposo, meus pais, minha avó e minha irmã, por todo amor, amizade, paciência e apoio durante toda minha vida;

À Escola de Química – UFRJ, em especial aos amigos do NEITEC, pelo aprendizado, apoio e convívio nesta instituição;

Aos participantes da Banca Avaliadora por terem aceitado nosso convite e nos honrado com suas presenças;

À CAPES pelo apoio financeiro;

Aos meus amigos e todas as pessoas que me apoiaram e colaboraram durante todo esse trajeto.

"Quando a última árvore tiver caído,
quando o último rio tiver secado,
quando o último peixe for pescado,
vocês vão entender que dinheiro não se come."

Greenpeace

RESUMO

FREITAS, Juliana Ferreira de. Identificação de oportunidades para a produção de produtos químicos a partir de rotas sucroquímicas e alcoolquímicas. Rio de Janeiro, 2012. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

No Brasil, observa-se que numerosas iniciativas têm sido lançadas para adequar o país aos novos paradigmas da economia sustentável, baseada nas oportunidades que as matérias-primas renováveis oferecem. A alta produtividade da cana-de-açúcar no cenário brasileiro torna esta, entre as matérias-primas disponíveis, a mais promissora. Todavia esta matéria-prima tem sido utilizada até agora, em grande parte, como fonte de etanol e na produção de energia a partir do bagaço. Entretanto, outras alternativas de bioprodutos a partir da cana têm surgido, reforçando o seu potencial na indústria baseada em biomassa. A presente dissertação teve como objetivo identificar oportunidades de produção de produtos químicos a partir de matéria-prima renovável, considerando as árvores sucroquímica e alcoolquímica e visando minimizar o estado deficitário da Balança Comercial da indústria química brasileira. Foi realizado um levantamento das importações em 2010 dos itens pertencentes ao âmbito da Indústria Química. Neste sentido, tomando como base os produtos de maior importação em valor e pertencentes às árvores sucroquímica e/ou alcoolquímica, foram selecionados os ácidos acético, acrílico, cítrico e o butanol para análise aprofundada segundo alguns parâmetros mercadológicos e tecnológicos. Estes produtos são estratégicos, pois são *commodities* químicas com diversas aplicações industriais e tecnologias maduras (ácido acético, ácido cítrico e butanol) ou em desenvolvimento (ácido acrílico) de produção via rotas renováveis. Após a análise, conclui-se como real oportunidade de investimento a produção de ácido cítrico voltado à exportação. O mercado crescente aliado a uma rota sucroquímica consolidada, corroboram para a indicação deste produto.

Palavras-chave: Sucroquímica; Alcoolquímica; Oportunidades de Investimentos

ABSTRACT

FREITAS, Juliana Ferreira de. Identification of Opportunities for the production of chemicals from alcoholchemistry and sucrochemistry routes. Rio de Janeiro, 2012. Disertation (Master in Science -Technology of Chemical and Biochemical Processes) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

In Brazil, it is observed that many initiatives have been launched to bring the country to new paradigms of sustainable economy, based on the opportunities offered by renewable raw materials. The high productivity of sugar cane in Brazil makes this scenario, among the available raw materials, closer to the ideal. However, this raw material has been used until now, largely as a source of ethanol from fermentation, in addition to producing energy, from bagasse. However, other alternatives bioproducts from sugarcane have emerged, reinforcing the value and potential of the sugar cane industry based on biomass. This dissertation aims to identify production´s opportunities for chemicals from renewable raw material, considering the alcoholchemistry and sucrochemistry trees and to minimize the deficit state of the chemical industry trade balance. A research of the imports in 2010 of the items covered by the Chemical Industry was performed. In this sense, based on products of greater import in value and belonging to sucrochemistry and/or alcoholchemistry trees, were selected acetic acid, acrylic acid, citric acid and butanol for further analysis according to some market and technological parameters. These products are strategic because they are chemical commodities with various industrial applications and mature technologies (acetic acid, citric acid and butanol) or in development (acrylic acid) production via renewable routes. After the analysis, it was concluded as a real investment opportunity the production of citric acid export-oriented. The growing market combined with a route sucrochemistry consolidated corroborate the indication of this product.

Keywords: Alcoholchemistry; Sucrochemistry; Investments opportunities

Lista de Figuras

Figura 1 - Participação da Indústria Química no PIB total brasileiro Pág. 33

Figura 2 - Participação no PIB da Indústria de Transformação em 2010 (% sobre o PIB Industrial) Pág. 34

Figura 3 - Composição do Faturamento Líquido da Indústria Quím. Brasileira por segmento (2010) Pág. 35

Figura 4 - Importações e Exportações Brasileiras de Produtos Químicos (1990-2010) Pág. 36

Figura 5 - Árvore Alcoolquímica Pág. 41

Figura 6 - Árvore Sucroquímica Pág. 42

Figura 7 - Destino aproximado das vendas de ácido acético em 2008 Pág. 55

Figura 8 - Importação de ácido acético (t) Pág. 56

Figura 9 - Exportação de ácido acético (t) Pág. 57

Figura 10 - Preço de importação e exportação de ácido acético Pág. 57

Figura 11 - Importação brasileira de ácido acético Pág. 58

Figura 12 - Cadeia de valores do ácido acético Pág. 62

Figura 13 - Importação de anidrido acético Pág. 65

Figura14 - Evolução do consumo de resina PET no Brasil Pág. 65

Figura 15 - Evolução da capacidade produtiva de resina PET no Brasil Pág. 66

Figura 16 - Preço de importação do ácido acrílico Pág. 77

Figura 17 - Importação de ácido acrílico (t/ano) Pág. 78

Figura 18 - Importação de Ácido Acrílico (mil US$ FOB) Pág. 79

Figura 19 - Importações brasileiras de acrilatos Pág. 80

Figura 20 - Importações brasileiras de SAP Pág. 81

Figura 21 - Capacidade mundial de Ácido Acrílico Bruto por empresa (2006) Pág. 82

Figura 22 - Capacidade mundial de Acrilatos por empresa (2006) Pág. 83

Figura 23 - Preços do Ácido Acrílico e PGQ na Europa Pág. 86

Figura 24 - Preços dos Acrilatos e PGQ na Europa Pág. 86

Figura 25 - Aplicações do ácido acrílico bruto no mundo (2005) Pág. 87

Figura 26 - Rotas de Produção de Ácido Acrílico e seus Derivados. Pág. 91

Figura 27 - Produção do ácido acrílico a partir fontes renováveis Pág. 93

Figura 28 - Produção de ácido acrílico – diagrama de blocos Pág. 94

Figura 29 - Derivados de 3-HPA Pág. 95

Figura 30 - Exportação brasileira em mil US$FOB, 2000-2010. Pág. 101

Figura 31 - Exportação brasileira em volume (mil t). Pág. 102

Figura 32 - Exportação brasileira em volume (mil t) por país Pág. 102

Figura 33 - Preço de exportação brasileira em US$ FOB/t (2000 - 2010) Pág. 103

Figura 34 - Importação brasileira no período de 2000 a 2010 em volume (mil t) Pág. 104

Figura 35 - Importação brasileira no período de 2000 a 2010 em mil US$FOB Pág. 104

Figura 36 - Preço de importação brasileira em US$FOB/t, 2000-2010 Pág. 105

Figura 37 - Preço de importação brasileira em US$FOB/t (2008-2010) Pág. 106

Figura 38 - Destino das vendas internas brasileiras Pág. 111

Figura 39 - Indústria Brasileira de bebidas não-alcoólicas Pág. 114

Figura 40 - Conversão de glicose em ácido cítrico – processo fermentativo Pág. 117

Figura 41 - Importação do butanol Pág. 126

Figura 42 - Exportação do butanol Pág. 126

Figura 43 - Preço de importação e de exportação do butanol Pág. 126

Figura 44 - Importação brasileira do butanol Pág. 128

Figura 45 - Consumo mundial de butanol como solvente por região em 2009 Pág. 130

Figura 46 - Consumo mundial de butanol como solvente por aplicação em 2009 Pág. 130

Figura 47 - Volume (milhões de litros) produzido pelo setor de tintas no Brasil Pág. 133

Figura 48 - Volume produzido pelo setor de tintas no Brasil Pág. 133

Figura 49 - Destino das vendas de defensivos agrícolas em 2009 Pág. 134

Figura 50 - Capacidade instalada de PVC Pág. 136

Figura 51 - Produção efetiva de PVC Pág. 137

Figura 52 - Reação de fermentação do melaço Pág. 143

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Classificação geral da Indústria Química Pág. 26

Tabela 2 - Classificação da Indústria Química segundo as fontes de matéria-prima Pág. 27

Tabela 3 - Classificação comercial dos produtos químicos Pág. 27

Tabela 4 - Segmentos da Indústria química na estrutura da CNAE Pág. 29

Tabela 5 - Capítulos da NCM referentes à indústria química Pág. 31

Tabela 6 - Ranking da Indústria Química Mundial Pág. 33

Tabela 7 - Processos básicos da indústria alcoolquímica Pág. 40

Tabela 8 - Importações da Indústria Química - 2010 Pág. 49

Tabela 9 - Produtos Químicos passíveis de produção a partir de matéria-prima renovável Pág. 50

Tabela 10 - Empresas Produtoras de ácido acético no Brasil Pág. 53

Tabela 11 - Mercado nacional de ácido acético Pág. 54

Tabela 12 - Dados de Comércio Exterior do ácido acético Pág. 56

Tabela 13 - Oferta/demanda de ácido acético em 2009. Pág. 59

Tabela 14 - Consumo de ácido acético por aplicação em 2009. Pág. 61

Tabela 15 - Principais aplicações do ácido acético. Pág. 62

Tabela 16 - Empresas produtoras de PET no Brasil Pág. 67

Tabela 17 - Projetos de investimento em PET no Brasil Pág. 67

Tabela 18 - Empresas produtoras de TPA no Brasil Pág. 68

Tabela 19 - Projetos de investimento em TPA no Brasil. Pág. 68

Tabela 20 - Capacidade anual de ácido acético virgem no mundo por tecnologia em 2009 Pág. 73

Tabela 21 - Mercado nacional de ácido acrílico Pág. 76

Tabela 22 - Produtores nacionais de SAP Pág. 77

Tabela 23 - Balança comercial do ácido acrílico e seus derivados Pág. 79

Tabela 24 - Oferta/Demanda Mundial de Ác. Acrílico e seus Ésteres em 2006 (mil t) Pág. 81

Tabela 25 - Consumo de ácido acrílico e ésteres por região e aplicação final (2006) Pág. 83

Tabela 26 - Capacidade Mundial de Ácido Acrílico e derivados por empresa (2006) Pág. 84

Tabela 27 - Comparativo de preços para ácido acrílico e seus derivados Pág. 87

Tabela 28 - Investimentos no setor em ácido acrílico Pág. 88

Tabela 29 - Características do ácido cítrico Pág. 98

Tabela 30 - Produção brasileira de ácido cítrico no período 2002-2009. Pág. 98

Tabela 31 - Produtores brasileiros de ácido cítrico. Pág. 99

Tabela 32 - Mercado nacional de ácido cítrico Pág. 100

Tabela 33 - Mercado mundial de ácido cítrico e seus sais (2009). Pág. 107

Tabela 34 - Taxa média anual de crescimento do consumo de ácido cítrico. Pág. 107

Tabela 35 - Forças motrizes impactantes da indústria de ácido cítrico. Pág. 108

Tabela 36 - Preço praticado do ácido cítrico (US$FOB/t). Pág. 109

Tabela 37 - Preço do ácido cítrico brasileiro (US$/t). Pág. 110

Tabela 38 - Aplicações do ácido cítrico em diversos setores industriais. Pág. 111

Tabela 39 - Consumo per capita de refrigerantes na União Européia e no Brasil (L/ano). Pág. 113

Tabela 40 - Participação das classes e atividades no valor adicionado a preços básicos. Pág. 115

Tabela 41 - Empresas produtoras de butanol no Brasil Pág. 123

Tabela 42 - Mercado nacional de butanol. Pág. 124

Tabela 43 - Destino aproximado das vendas de butanol no Brasil. Pág. 125

Tabela 44 - Dados de importação/exportação para o butanol. Pág. 125

Tabela 45 - Maiores produtores mundiais de butanol. Pág. 129

Tabela 46 - Dados do setor de tintas no Brasil. Pág. 132

Tabela 47 - Propriedades de alcoóis combustíveis e gasolina Pág. 138

Tabela 48 - Comparações energéticas – etanol do milho x processo da ButylFuel™ Pág. 140

Tabela 49 - Matriz de Análise Pág. 146

Sumário

1. INTRODUÇÃO: 18
1.1. Objetivos: 20
1.2. Divisão do Trabalho: 21
2. CONTEXTUALIZAÇÃO: 22
2.1. Indústria Química Brasileira: 22
2.1.1. Histórico: 22
2.1.2. Classificações da Indústria Química: 26
2.1.2.1. *Classificações Nacionais*: 29
2.1.3. Participação no Mercado 32
2.1.3.1. *A Balança Comercial da IQ e de seus segmentos:* 35
2.2. Alcoolquímica: 37
2.2.1. Etanol como insumo para Alcoolquímica: 39
2.3. A Sucroquímica: 42
2.4. Movimentos do Setor Alcoolquímico e Sucroquímico: 43
3. METODOLOGIA DA PESQUISA: 48
3.1. Monitoramento Tecnológico: 48
3.2. Aplicação da Metodologia: 48
3.3. Parâmetros de análise: 51
4. ANÁLISE MERCADOLÓGICA E TECNOLÓGICA DOS PRODUTOS SELECIONADOS: 52
4.1. Ácido Acético: 52
4.1.1. Produção e Mercado Nacionais e Comércio Exterior: 53
4.1.2. Panorama mundial: 58
4.1.3 Aplicações e setores demandantes: 62
4.1.3.1 *VAM – Monômero Acetato de Vinila:* 63
4.1.3.2 *PVAc (acetato de polivinila):* 64
4.1.3.3 *Anidrido Acético:* 64
4.1.3.4 *PET e TPA:* 65
4.1.4 Investimentos no setor**:** 68
4.1.4.1 *Substituição das Importações:* 69
4.1.5 Processos de obtenção do ácido acético: 69
4.1.5.1 *Oxidação de hidrocarbonetos saturados**:*** 69
4.1.5.2 *Oxidação de n-butenos**:*** 70

4.1.5.3 *A partir do eteno*: 70
4.1.5.4 *Via fermentativa:* 71
4.1.5.5 *Carbonilação do metanol:* 71
4.1.5.6 *Oxidação do acetaldeído (via alcoolquímica):* 72
4.1.6 Conclusões do capítulo: 74
4.2. Ácido Acrílico: 75
4.2.1 Produção e Mercado Nacionais e Comércio Exterior: 75
4.2.1.1 *Acrilatos:* 76
4.2.1.2 *Polímero super-absorvente (SAP):* 76
4.2.2 Importações: 77
4.2.2.1 *Acrilatos:* 80
4.2.2.2 *Polímero super-absorvente (SAP):* 80
4.2.3 Panorama Mundial: 81
4.2.4 Dinâmica de preços: 85
4.2.5 Aplicações e setores demandantes: 87
4.2.7 Investimentos no setor: 88
4.2.7.1 *Substituição das Importações* 90
4.2.8 Processos de obtenção do ácido acrílico: 90
4.2.8.1 *Oxidação parcial do propeno:* 92
4.2.8.2 *Bioprocessos:* 93
4.2.8.3 *Rota do ácido lático – sacarose:* 94
4.2.8.4 *Rota do ácido 3-hidroxi-propiônico:* 94
4.2.7 Conclusões do capítulo: 96
4.3 Ácido Cítrico: 97
4.3.1 Produção e Mercado Nacionais e Comércio Exterior: 98
4.3.1.1 *Exportação:* 101
4.3.1.2 *Importação:* 103
4.3.1.3 *Preços de Importação:* 105
4.3.2 Panorama Mundial: 106
4.3.2.1 *Preço:* 109
4.3.3 Aplicações e setores demandantes: 110
4.3.3.1 *Setor alimentício:* 113
4.3.3.2 *Setor farmacêutico:* 114
4.3.4 Investimentos no setor: 116

4.3.4.1 *Substituição das Importações* 116
4.3.5 Processos de obtenção de ácido cítrico: 116
4.3.5.1 *Fermentação em meio superficial:* 118
4.3.5.2 *Fermentação em meio submerso:* 119
4.3.5.3 *Processos comerciais:* 119
4.3.5 Conclusões do capítulo**:** 121
4.4 Butanol : 122
4.4.1 Produção e Mercado Nacionais e Comércio Exterior: 123
4.4.2 Panorama mundial: 128
4.4.3 Aplicações e setores demandantes: 131
4.4.3.1 *Setor de tintas:* 132
4.4.3.2 *Éteres glicólicos:* 134
4.4.3.3 *Defensivos agrícolas:* 134
4.4.3.4 *Plastificantes – PVC:* 136
4.4.3.5 *Novas aplicações: biobutanol combustível* 137
4.4.4 Investimentos no setor**:** 141
4.4.4.1 *Substituição das Importações* 141
4.4.5 Processos de obtenção do butanol: 141
4.4.5.1 *Pela condensação do acetaldeído:* 141
4.4.5.2 *Pela hidroformilação a partir de propeno (síntese OXO):* 141
4.4.5.3 *A partir da fermentação do melaço – fermentação ABE:* 142
4.4.6 Conclusões do capítulo: 143
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS: 145
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS: 147

1. INTRODUÇÃO:

Os produtos químicos podem ser obtidos a partir de fontes não-renováveis e renováveis. As fontes não-renováveis que se destacam no atual cenário mundial são a petroquímica (petróleo), a química do gás natural (componentes do gás natural) e a carboquímica (carvão mineral). Já as fontes renováveis são a alcoolquímica[1] (etanol), a sucroquímica (sacarose), a oleoquímica (óleos vegetais e/ou gorduras animais), a gliceroquímica (glicerina de produção de biodiesel), a fitoquímica (plantas), dentre outros (KRAR, 2009).

A recente oscilação no preço do petróleo, os riscos geopolíticos decorrentes da dependência do petróleo de países politicamente instáveis e os compromissos mais sólidos com a questão ambiental fazem com que o desenvolvimento de produtos químicos a partir de matéria-prima renovável venha se destacando no cenário nacional a cada instante (BASTOS, 2007).

Alguns fatores como disponibilidade de terra para o plantio da cana-de-açúcar, os ganhos constantes na produtividade das colheitas e a indústria experiente, conferem ao Brasil vantagem competitiva em relação à indústria da cana (GAMARRA et al., 2010). Além disso, o país possui uma biodiversidade privilegiada, intensa radiação solar, água em abundância, diversidade de clima e produção consolidada em larga escala de biocombustíveis da biomassa, com destaque para o etanol de cana (CGEE, 2010). Apesar disso, questões como as descobertas de potencial petrolífero nas camadas do pré-sal, aumentando a disponibilidade de petróleo; e discussões sobre a competição pelas terras entre o plantio de alimentos e de cana-de-açúcar, se tornam barreiras a serem enfrentadas no investimento e desenvolvimento de rotas renováveis.

O Sistema Agroindustrial da cana-de-açúcar é um dos mais antigos do país. Está ligado aos primórdios do desenvolvimento econômico e social brasileiro e mantém até hoje enorme importância, nacional e mundial. Sua dimensão econômica e financeira está na casa dos bilhões. Em 1997, auxiliou a balança comercial do país

[1] Também conhecida como “etanolquímica”.

com um saldo de mais de US$ 1,7 bilhões em exportações de açúcar (IPEA, 1998). Já em 2010, o valor de exportação do açúcar atingiu a casa dos US$ 12,7 bilhões, o que colaborou com o recorde brasileiro de US$ 76,4 bilhões de exportações do agronegócio (PORTAL BRASIL, 2011).

Em 2009/2010, o sistema movimentou US$ 56 bilhões em produção de cana, açúcar, etanol e bioeletricidade, representando 2% do PIB nacional, gerando 4,5 milhões de empregos diretos e indiretos, com investimentos de cerca de R$ 8 bilhões/ano e recolhendo R$ 14 bilhões em impostos e taxas (JORNAL CANA, 2011).

A cadeia produtiva deste setor tem seu início na agricultura da cana-de-açúcar. Esta etapa inicial é extremamente relevante, pois, quando bem sucedida eleva a competitividade do setor, pela redução do custo da cana, que resulta em preços competitivos dos bens finais produzidos.

Embora a produção de açúcar necessite de volumosos investimentos em plantas industriais para atingir o volume de produção compatível com a escala do mercado, o preço do produto refinado é relativamente baixo, em função da ampla oferta existente e do pouco valor agregado, ao contrário dos seus derivados sucroquímicos. Sendo uma matéria-prima de fonte renovável e de baixo custo, a sacarose vem despertando um crescente interesse como matéria-prima na síntese de derivados de açúcar, a denominada sucroquímica (CGEE, 2010). Alguns destes produtos derivados são: sorbitol, manitol, ácido lático, ácido acrílico, butanol, dentre outros.

Já a alcoolquímica é o segmento da indústria química que utiliza o etanol, produzido no Brasil a partir da cana-de-açúcar, como matéria-prima. No cenário atual, o interesse no etanol vai além do uso como combustível, e o incorporam como matéria-prima química em diversos setores da indústria de transformação. Com efeito, historicamente, toda fonte de energia (madeira, carvão, petróleo e gás natural) tem sido matéria-prima química. Por exemplo, o eteno, matéria-prima de resinas, que é tradicionalmente obtido a partir do gás natural ou da nafta, pode também ser obtido do etanol. Outros exemplos são os acetatos e o éter etílico, hoje predominantemente importados. Atualmente, a indústria química mundial obtém do petróleo e gás natural mais de 90% da matéria-prima para síntese de moléculas

orgânicas. No futuro, por razões econômicas e ambientais, a alcoolquímica poderá vir a substituir uma boa parte da atual petroquímica e o etanol poderá deslocar uma parcela significativa do petróleo como fonte de matérias-primas (BASTOS, 2007).

Em relação à balança comercial da Indústria Química Brasileira, no ano de 2010 o Brasil importou US$ 33,7 bilhões em produtos químicos, um valor aproximadamente 3 vezes superior ao importado em 1999. No mesmo ano de 2010, os produtos químicos tiveram participação de 18,6% do total de US$ 181,7 bilhões em mercadorias importadas pelo País (ABIQUIM, 2011). Esse volume expressivo de importações representa, em certa medida, uma lacuna na indústria química brasileira que unida à prosperidade de insumos oriundos do agronegócio e à busca crescente por produtos menos agressivos ao meio ambiente, constitui uma oportunidade de investimentos na produção de produtos a partir da cana-de-açúcar e do etanol, tais como: o ácido cítrico, o butanol, o ácido acético, dentre outros, apresentando potencial para substituição de importação.

Considerando a necessidade de adequar o país para novos paradigmas da economia da sustentabilidade baseada no uso de matérias-primas renováveis, diversas iniciativas, que serão citadas mais a frente, têm sido realizadas no Brasil.

1.1. Objetivos:

A presente dissertação tem como objetivo geral identificar oportunidades de produção de produtos químicos a partir de matéria-prima renovável, considerando as árvores alcoolquímica e sucroquímica. Este universo foi escolhido diante das diversas vantagens competitivas conferidas à indústria sucroalcooleira no Brasil, citadas anteriormente e da necessidade de colaboração para a reversão do estado deficitário da balança comercial da indústria química brasileira (≈ US$ 20,6 bi em 2010).

Na primeira etapa, foi realizado um levantamento dos itens tarifários que concentram o maior valor de importação, com o objetivo de definir o grupo a ser trabalhado. Deste universo, foram selecionados os produtos químicos mais

importados com possibilidade de produção através de rotas sucro e/ou alcoolquímica.

Na segunda etapa, o objetivo foi realizar uma análise, produto a produto, utilizando-se alguns indicadores tecnológicos, produtivos e comerciais, visando à identificação de oportunidades de produção nacional.

1.2. Divisão do Trabalho:

O presente trabalho está dividido em seis capítulos. Além deste primeiro, que é um capítulo introdutório, com a motivação e os objetivos, foram elaborados mais cinco.

O segundo capítulo é constituído de uma contextualização da indústria química brasileira, com um breve histórico, sua participação no mercado, classificações e conceitos deste segmento; e um breve panorama das indústrias sucro e alcoolquímica.

Já o terceiro capítulo será destinado à descrição da metodologia utilizada, bem como o detalhamento dos parâmetros de análise. No quarto capítulo, será realizada a análise dos produtos escolhidos, seguindo os parâmetros descritos no capítulo anterior.

No quinto capítulo, será realizada a análise dos resultados obtidos, produto a produto e no sexto serão apresentadas as considerações finais.

2. CONTEXTUALIZAÇÃO:

2.1. Indústria Química Brasileira:

2.1.1. Histórico:

A fabricação de açúcar foi a primeira experiência industrial brasileira. Já em 1520 se instalava o primeiro engenho de açúcar no país. No final do século XVI a produção anual na colônia chegava a 4.500 toneladas, geradas em 117 engenhos, localizados principalmente em Pernambuco e na Bahia. Associada à fabricação de açúcar ocorria a produção de aguardente, tanto em instalações anexas aos engenhos, quanto em estabelecimentos exclusivos, as “engenhocas” (CARRARA, 1996).

Em 1808, ano de chegada de Dom João VI ao Brasil, se produzia açúcar, aguardente, sabão, medicamentos, carbonato de potássio, barrilha (carbonato de sódio), salitre (nitrato de potássio), cloreto de amônio e cal (óxido de cálcio). Produziam-se, por extração, o sal, drogas medicinais e resinas vegetais (WONGTSCHOWSKI, 2002).

Em 1881 foi fundada em São Paulo, a empresa F. Matarazzo, inicialmente operando no ramo alimentício. Alguns anos depois, a empresa foi responsável pela implantação de unidades químicas, onde se destacam: óleos e gorduras em 1920, raion-viscose em 1924, pequena refinaria de petróleo em 1936, ácido cítrico em 1942 e a Geon do Brasil, em associação com a BF Goodrich norte-americana, em 1951, para a produção de PVC (policloreto de vinila) (VICHNEWSKI, 2010).

Em 1889, quando da Proclamação da República, o Brasil possuía, em termos de fabricação de produtos químicos, indústrias de fermentação (produzindo álcool etílico), produtos químicos inorgânicos de síntese (hipoclorito de sódio, carbonato de potássio, cloro, ácidos clorídrico e nítrico, dentre outros) e produtos químicos orgânicos (clorofórmio, éter dietílico, ácido láctico e lactatos, iodofórmio, nitrocelulose e glicerina) (WONGTSCHOWSKI, 2002).

O desenvolvimento industrial aconteceu principalmente após a década de 30. Devido à guerra, as importações de bens de consumo e a vinda de técnicos especializados tornaram-se difíceis e limitadas, evidenciando que o país precisava produzir e desenvolver produtos químicos e formar técnicos especializados. A escassez dos produtos durante a guerra forçou o desenvolvimento de processos químicos no Brasil. Em Pernambuco, foi produzido cloreto de sódio com alto grau de pureza para fabricação de soro fisiológico. A partir dos minerais cromita, pirolusita e apatita foram produzidos cromatos, permanganatos e o fósforo, usado como fertilizante. O álcool anidro foi usado como combustível. Em 1936, um laboratório pertencente aos Profs. Anibal de Mattos e Oswaldo Lima possibilitou a análise química de solos e a melhoria da produção do álcool e do açúcar. Foi aperfeiçoada a produção de lêvedos para a produção de acetona, ácido cítrico, ácido láctico etc (OLIVEIRA, 2002).

Desde o final da Segunda Guerra Mundial, a indústria química tem evoluído. Inicialmente, formaram-se os primeiros grupos empresariais do setor para atender à demanda de uma sociedade que emergia depois de uma guerra. Uma grande quantidade de novos empreendimentos, produtos e processos foram desenvolvidos, com pesados investimentos em pesquisa básica e aplicada, construção de fábricas, área de armazenamento e sistemas de transporte e distribuição (ARANGO, 1999). Criou-se também nessa época uma mentalidade “improvisadora”, tentando suprir a ausência das matérias-primas importadas por substitutas nacionais. Uma convicção, entretanto, ganhava corpo entre o empresariado e os técnicos do setor: era preciso estabelecer as bases definitivas da indústria química brasileira e não só promover a substituição das matérias-primas em situações emergenciais (SANTA ROSA, 1958, apud WONGTSCHOWSKI, 2002).

Após a década de 60, ocorreu a grande arrancada e consolidação da indústria química brasileira. O fato mais marcante foi o estabelecimento dos três pólos petroquímicos, o de São Paulo em 1972, o do Nordeste em 1978 e o do Sul em 1982.

Com o início das operações do pólo paulista e o enorme desenvolvimento industrial do país, logo foi necessária a expansão da produção brasileira de petroquímicos. Começaram então as negociações entre a indústria privada nacional

e os diversos órgãos e empresas federais, sobre a possível ampliação do pólo paulista ou a instalação de um segundo pólo em algum outro estado do Brasil. Em viagem à Bahia, em 1970, o General Emílio Médici, então Presidente da República, oficializou a localização do segundo pólo em Camaçari.

Em 1975, com o pólo petroquímico paulista em plena atividade e o pólo do nordeste em construção, órgãos federais estimavam que em 1981/1982 já haveria falta de produtos petroquímicos em níveis equivalentes a um novo pólo. É definida sua localização no Rio Grande do Sul, no município de Triunfo, próximo à Refinaria Alberto Pasqualini, que forneceria a nafta necessária ao pólo.

Com o desenvolvimento da indústria química no país, uma das lacunas em termos de disponibilidade de produtos fabricados no Brasil passou a ser representada pelos produtos da química fina. Especialmente faltantes eram intermediários para defensivos agrícolas, fármacos, corantes, pigmentos, catalisadores, aromatizantes e flavorizantes e aditivos (WONGTSCHOWSKI, 2002).

Em 1990, o Governo Collor deu um passo decisivo de quebra das barreiras tarifárias. Com a redução das alíquotas de importação, o Brasil foi aberto à economia mundial. Muitos setores sofreram inicialmente, sobretudo àqueles que sempre sobreviveram às custas do paternalismo estatal. Em geral, durante a década de 90, a economia brasileira inseriu-se fortemente na economia mundial (AGRA et. al, 2011). O Governo Collor tratou de implementar uma política econômica e uma política externa ousada, com política de privatizações e de liberalização econômica, tanto no que tange aos fluxos de capitais quanto aos fluxos de mercadorias. Dentro do Plano Collor anunciado em 15 de março de 1990, destacaram-se medidas como a mudança do signo da moeda, a desindexação geral, principalmente entre preços e salários, reformulação dos mercados cambiais, com a criação do dólar livre para as operações de exportação, importação e transações financeiras, programa de privatização, de desregulamentação, supressão de subsídios, reforma administrativa com o objetivo de instalar a demissão de funcionários públicos federais etc (GENNARI, 2001).

Para a indústria química, a abrupta redução das alíquotas de importação e a remoção de barreiras não-tarifárias, implicaram na inviabilização da fabricação, no

país, de uma série de produtos químicos. Não era possível, para unidades cujos produtos tinham alíquota de importação da ordem de 60%, conviver, com após breve transição, com alíquotas de 20%.

De todos os ramos da indústria química, a química fina foi sem dúvida a que mais sofreu. As empresas multinacionais aproveitaram para aumentar a sua participação neste setor, onde já dominavam amplamente o mercado, sobretudo no campo dos fármacos e defensivos, que somados, correspondiam a aproximadamente 70% do mercado da química fina no Brasil. Com a queda das barreiras alfandegárias, algumas multinacionais paralisaram suas unidades de química fina, achando mais vantajoso importar o produto diretamente de suas fábricas no exterior.

Simultaneamente começaram a surgir movimentos de fusões, reagrupamentos e aquisições, tanto entre empresas nacionais como entre empresas nacionais e empresas multinacionais já instaladas no país. O objetivo central de tais movimentos era aumentar a competitividade das empresas, o que se esperava conseguir reduzindo custos fixos, simplificando as organizações e investindo nas relações com o cliente (WONGTSCHOWSKI, 2002).

Na segunda metade da década de 90, este ambiente começou a sofrer alterações, uma vez que as empresas já teriam buscado a otimização e o desentrave de seus processos, dando início, portanto, ao desenvolvimento de novos produtos e processos (CALIL NETO, 2010).

Hoje, os segmentos que compõem a indústria química apresentam, em geral, características próprias, com mercados e padrões de competição diferenciados. Além disso, participam ativamente de quase todas as cadeias produtivas da indústria, da agricultura e de serviços e estão presentes em setores produtivos estratégicos, com importância que transcende os limites do seu próprio escopo, pelos elevados encadeamentos na economia, tanto a montante quanto a jusante (BASTOS & COSTA, 2010).

2.1.2. Classificações da Indústria Química:

A indústria química pode ser conceituada e classificada de diversas maneiras, em função da origem, das propriedades físicas ou mecânicas dos produtos, da sua posição na cadeia de produção, da aplicação final do produto ou em função do segmento de atividade (BORSCHIVER, 2002 *apud* LACERDA, 2009). Através da Tabela 1, é possível observar alguns destes conceitos.

Tabela 1: Classificação geral da Indústria Química

Classificação	Subdivisões
Origem	- Inorgânica - Orgânica
Propriedades físicas ou mecânicas dos produtos	- Plasticidade - Elasticidade - Ductibilidade
Posição na cadeia de produção	- Produtos Básicos - Produtos Intermediários - Produtos Finais
Da aplicação final do produto	- Agropecuários - Tintas - Adesivos e selantes - Produtos de limpeza - Higiene pessoal e cosméticos - Medicamentos
Função do segmento de atividade	- Indústria de base - Indústria de ponta

Fonte: Adaptado de LACERDA, 2009.

Cabe ressaltar que a indústria química também pode ser classificada de acordo com a fonte e suas matérias-primas: renováveis ou não-renováveis. As matérias-primas renováveis são matérias orgânicas de origem vegetal ou animal que podem ser utilizadas como matérias-primas para a indústria. São obtidas de fontes naturais virtualmente inesgotáveis. Já as matérias-primas não-renováveis são aquelas que se encontram na natureza em quantidades limitadas e se extinguem com a sua utilização. Uma vez esgotadas, as reservas não podem ser regeneradas, como por exemplo: petróleo, carvão, gás e minerais (KRAR, 2009). A Tabela 2 mostra algumas dessas divisões de acordo com a fonte da matéria-prima:

Tabela 2: Classificação da Indústria Química segundo as fontes de matéria-prima

Fonte	Classificação	Matéria-prima
Renovável	Alcoolquímica	Etanol
	Sucroquímica	Sacarose
	Gliceroquímica	Glicerina de produção de biodiesel
	Oleoquímica	Óleos vegetais e/ou gorduras animais
	Fitoquímica	Plantas
Não-renovável	Petroquímica	Petróleo
	Carboquímica	Carvão Mineral
	Química do gás natural	Metano, gás de síntese

Fonte: Adaptado de KRAR, 2009.

Quanto aos produtos químicos, Kline (1976) os divide em quatro grupos: *commodities*, pseudo-*commodities*, produtos de química fina e especialidades químicas. A Tabela 3 mostra as características de cada uma dessas divisões:

Tabela 3: Classificação comercial dos produtos químicos

Classificação	Características
Commodities	- Especificações padronizadas com base na composição química; - Homogêneos; - Produção em larga escala; - Preços baixos; - Ex: Amônia, Ácido Sulfúrico, Eteno e demais produtos químicos básicos e intermediários.
Pseudo-*commodities*	- Especificações por desempenho; - Diferenciados; - Produção em larga escala; - Preços baixos; - Ex: Resinas termoplásticas, fibras artificiais, elastômeros.
Produtos de química fina	- Especificações pela composição química; - Homogêneos; - Produção em pequena escala; - Preços altos; - Ex: fármacos, princípios ativos de defensivos.
Especialidades químicas	- Especificações por desempenho; - Diferenciados; - Produção em pequenas quantidades; - Preços altos; - Ex: Catalisadores, Corantes, Aditivos, etc.

Fonte: Adaptado de KLINE, 1976.

A classificação da indústria química e de seus segmentos já foi motivo de muitas divergências, o que dificultava a comparação e análise dos dados estatísticos referentes ao setor. Em algumas ocasiões, indústrias independentes, como a do refino do petróleo, por exemplo, eram confundidas com a indústria química propriamente dita. Em outras, segmentos tipicamente químicos, como os de resinas termoplásticas e de borracha sintética, não eram incluídos nas análises setoriais (ABIQUIM, 2011).

De modo a contornar a falta de harmonização entre as classificações existentes no geral, surgiu um sistema oficial de classificação, desenvolvido sob a coordenação de organismos internacionais e que é aceito por vários países (LACERDA, 2009). No geral, os países utilizam como padrão de referência para classificações a “Família Internacional de Classificações Econômicas e Sociais” (List of International Family of Economic and Social Classification). Nela estão contidas classificações de atividades econômicas, de produtos, de consumo, de educação, de emprego, sociais, entre outras (BORSCHIVER; WONGTSCHOWSKI; ANTUNES, 2004).

As classificações de atividades econômicas são construídas para organizar as informações das unidades produtivas e institucionais, com o objetivo de produzir estatísticas dos fenômenos derivados da sua participação no processo econômico, a partir de ordenamento que privilegia a identificação de segmentos homogêneos quanto à tecnologia, mercado e organização de produção. Assim, constituem instrumento básico para assegurar a coordenação entre a coleta, a apresentação e a análise dos dados estatísticos (IBGE, 2007). Por outro lado, a articulação das estatísticas no tempo (séries temporais), no espaço (nas comparações internacionais e sub-nacionais) e entre fontes diversas (integração dos sistemas nacionais) tem como premissa o uso de classificações uniformes, ou seja, a adoção de uma linguagem comum (SCHWARTZMAN, 1997 *apud* BORSCHIVER; WONGTSCHOWSKI; ANTUNES, 2004).

2.1.2.1. *Classificações Nacionais*:

- ***Classificação Nacional de Atividades Econômicas (CNAE):***

No Brasil, a Classificação Nacional de Atividades Econômicas (CNAE) foi criada em 1994 e é gerenciada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). A CNAE é o instrumento de padronização utilizado pelos órgãos da Administração Tributária, como a Receita Federal. A partir de acordos internacionais assinados pelo Brasil, foi adotada uma estrutura padronizada baseada na ISIC (International Standard Industrial Classification), tornando-se uma classificação relacionada à mesma (BORSCHIVER, 2008).

O IBGE, com o apoio da ABIQUIM e com base nos critérios aprovados pela ONU (Organização das Nações Unidas), definiu uma nova Classificação Nacional de Atividades Econômicas (CNAE) e promoveu o enquadramento de todos os produtos químicos nessa classificação. Durante o ano de 2006, o IBGE redefiniu toda a estrutura da CNAE, adaptando-a a revisão nº 4 da ISIC. Após a conclusão dessa revisão, os segmentos que compõem as atividades da indústria química passaram a ser contemplados nas divisões 20 e 21 da CNAE 2.0, válida a partir de janeiro de 2007 (ABIQUIM, 2011).

A Tabela 4 exibe todos os segmentos com seus respectivos itens que compõem as atividades da indústria química (divisões 20 e 21):

Tabela 4: Segmentos da Indústria química na estrutura da CNAE

20 – Fabricação de Produtos Químicos
20.1 Fabricação de Produtos Químicos Inorgânicos
20.11-8 Fabricação de cloro e álcalis 20.12-6 Fabricação de intermediários para fertilizantes 20.13-4 Fabricação de adubos e fertilizantes 20.14-2 Fabricação de gases industriais 20.19-3 Fabricação de produtos químicos inorgânicos não especificados anteriormente
20.2 Fabricação de Produtos Químicos Orgânicos
20.21-5 Fabricação de produtos petroquímicos básicos 20.22-3 Fabricação de intermediários para plastificantes, resinas e fibras 20.29-1 Fabricação de produtos químicos orgânicos não especificados anteriormente
20.3 Fabricação de Resinas e Elastômeros
20.31-2 Fabricação de resinas termoplásticas 20.32-1 Fabricação de resinas termofixas

20.33-9 Fabricação de elastômeros
20.4 Fabricação de Fibras Artificiais e Sintéticas
20.40-1 Fabricação de fibras artificiais e sintéticas
20.5 Fabricação de Defensivos Agrícolas e Desinfetantes Domissanitários
20.51-7 Fabricação de defensivos agrícolas 20.52-5 Fabricação de desinfestantes domissanitários
20.6 Fabricação de Sabões, Detergentes, Produtos de Limpeza, Cosméticos, Produtos de Perfumaria e Higiene Pessoal
20.61-4 Fabricação de sabões e detergentes sintéticos 20.62-2 Fabricação de produtos de limpeza e polimento 20.63-1 Fabricação de cosméticos, produtos de perfumaria e de higiene pessoal
20.7 Fabricação de Tintas, Vernizes, Esmaltes, Lacas e Produtos Afins
20.71-1 Fabricação de tintas, vernizes, esmaltes e lacas 20.72-0 Fabricação de tintas de impressão 20.73-8 Fabricação de impermeabilizantes, solventes e produtos afins
20.9 Fabricação de Produtos e Preparados Químicos Diversos
20.91-6 Fabricação de adesivos e selantes 20.92-4 Fabricação de explosivos 20.93-2 Fabricação de aditivos de uso industrial 20.94-1 Fabricação de catalisadores 20.99-1 Fabricação de produtos químicos não especificados anteriormente
21- Fabricação de Produtos Farmoquímicos e Farmacêuticos
21.1 Fabricação de Produtos Farmoquímicos
21.10-6 Fabricação de produtos farmoquímicos
21.2 Fabricação de Produtos Farmacêuticos
21.21-1 Fabricação de medicamentos para uso humano 21.22-0 Fabricação de medicamentos para uso veterinário 21.23-8 Fabricação de preparações farmacêuticas

Fonte: ABIQUIM (2011)

A Classificação Nacional de Atividades Econômicas (CNAE) pode ser correlacionada com a classificação de produtos NCM - Nomenclatura Comum do Mercosul.

- ***Classificação de Produtos – Nomenclatura Comum do Mercosul (NCM):***

O Brasil, a Argentina, o Paraguai e o Uruguai adotam, desde janeiro de 1995, a Nomenclatura Comum do Mercosul (NCM), que tem por base o Sistema Harmonizado (SH). Assim, dos oito dígitos que compõem a NCM, os seis primeiros são formados pelo Sistema Harmonizado, enquanto o sétimo e oitavo dígitos correspondem a desdobramentos específicos atribuídos no âmbito do MERCOSUL.

O Sistema Harmonizado de Designação e de Codificação de Mercadorias, ou simplesmente Sistema Harmonizado (SH), é um método internacional de classificação de mercadorias, baseado em uma estrutura de códigos e respectivas descrições.

Este Sistema foi criado para promover o desenvolvimento do comércio internacional, assim como aprimorar a coleta, a comparação e a análise das estatísticas, particularmente as do comércio exterior. Além disso, o SH facilita as negociações comerciais internacionais, a elaboração das tarifas de fretes e das estatísticas relativas aos diferentes meios de transporte de mercadorias e de outras informações utilizadas pelos diversos intervenientes no comércio internacional (MDIC, 2011).

A Tabela 5 exibe a descrição dos capítulos da NCM dos produtos químicos abrangidos pelas divisões 20 e 21 da CNAE estabelecida pelo IBGE.

Tabela 5: Capítulos da NCM referentes à indústria química

Capítulo	Descrição dos produtos	Faixa de NCM
15	Lanolina; Outras Gorduras e Óleos de Animais e de Vegetais e Respectivas Frações Modificados Quimicamente; Misturas ou Preparações não Alimentícias, de Gorduras ou de Óleos Animais ou Vegetais não Especificadas nem Compreendidas em Outras Posições; Glicerol em Bruto; Águas e Lixívias	15050010
		151610 a 151620
		1518 a 1520
27	Óleos e Outros Produtos Provenientes da Destilação dos Alcatrões de Hulha; Produtos Análogos em que os Constituintes Aromáticos Predominem, em Peso, Relativamente aos Constituintes não Aromáticos; Breu; Coque de Breu; Misturas de Alquilidenos; Óleos Minerais Brancos; Vaselina; Parafina, Ceras de Petróleo e Produtos Semelhantes	2707 a 2708
		27101121 a 27101129
		27101991
		2712
28	Produtos Químicos Inorgânicos	capítulo integral
29	Produtos Químicos Orgânicos	capítulo integral
30	Produtos Farmacêuticos	capítulo integral
31	Adubos ou Fertilizantes	capítulo integral
32	Extratos Tanantes e Tintoriais; Taninos e seus Derivados; Pigmentos e Outras Matérias Corantes; Tintas e Vernizes; Mástiques; Tintas de Escrever	capítulo integral
33	Óleos Essenciais e Resinóides; Misturas e Preparações à Base de Substâncias Odoríferas; Produtos de Perfumaria ou de Toucador Preparados e Preparações Cosméticas	capítulo integral

34	Sabões; Agentes Orgânicos de Superfície, Preparações Para Lavagem, Preparações Lubrificantes, Ceras Artificiais, Ceras Preparadas, Produtos de Conservação e Limpeza, Massas ou Pastas Para Modelar, "Ceras" e Composições Para Dentistas	capítulo integral - exceto 3406
35	Matérias Albuminóides; Produtos À Base de Amidos ou de Féculas Modificados; Colas; Enzimas	capítulo integral
36	Pólvoras e Explosivos	3601 a 3604
37	Produtos Para Fotografia e Cinematografia (Exceto os Impressionados)	3701 a 3703
		3707
38	Produtos Diversos das Indústrias Químicas	capítulo integral
39	Plásticos (em Formas Primárias)	3901 a 3914
40	Borracha Sintética e Borracha Artificial, em Formas Primárias; Borracha Misturada, não Vulcanizada, em Formas Primárias	4002
		4005
54	Fios de Filamentos Sintéticos e Artificiais	540210 a 540259
		540310 a 540339
		5404 a 5405
55	Cabos de Filamentos Sintéticos e Artificiais; Fibras Sintéticas e Artificiais	5501 a 5504

Fonte: ABIQUIM (2011)

A classificação de produtos se faz útil no levantamento dos itens tarifários realizado neste trabalho através das bases de dados de comércio exterior.

2.1.3. Participação no Mercado

O Brasil, no ano de 2010, ocupou a sétima posição no *ranking* mundial de países fabricantes de produtos químicos, conforme mostra a Tabela 6. O faturamento da Indústria Química Brasileira, considerando todos os segmentos que a compõem, atingiu o valor de US$ 130,2 bilhões em 2010. Já no ano anterior, o valor do faturamento foi de US$ 100,9 bilhões.

O faturamento mundial da indústria química em 2010 foi estimado em US$ 4,12 trilhões. A China ultrapassou os Estados Unidos e ocupa a posição de liderança com faturamento de US$ 903 bilhões. Em 2009, o país se encontrava em segundo lugar, com o faturamento na ordem de US$ 635 bilhões (ABIQUIM, 2011).

Tabela 6: Ranking da Indústria Química Mundial

Ranking da Indústria Química Mundial Faturamento Líquido em US$ bilhões (2010)		
1º	China	903
2º	Estados Unidos	720
3º	Japão	338
4º	Alemanha	229
5º	Coréia	139
6º	França	137
7º	Brasil	130
8º	Índia	125
9º	Itália	105
10º	Reino Unido	94
11º	Rússia	83
12º	Holanda	73
13º	Espanha	70

Fonte: ABIQUIM (2011)

A participação da indústria química no PIB total foi de 2,4%, em 2010, caindo 0,1 pontos percentuais ante 2009 e redução de 1,2 pontos percentual em relação à maior participação, de 3,6%, alcançada em 2004. A série temporal da participação da Indústria Química no PIB total brasileiro é apresentada na Figura 1.

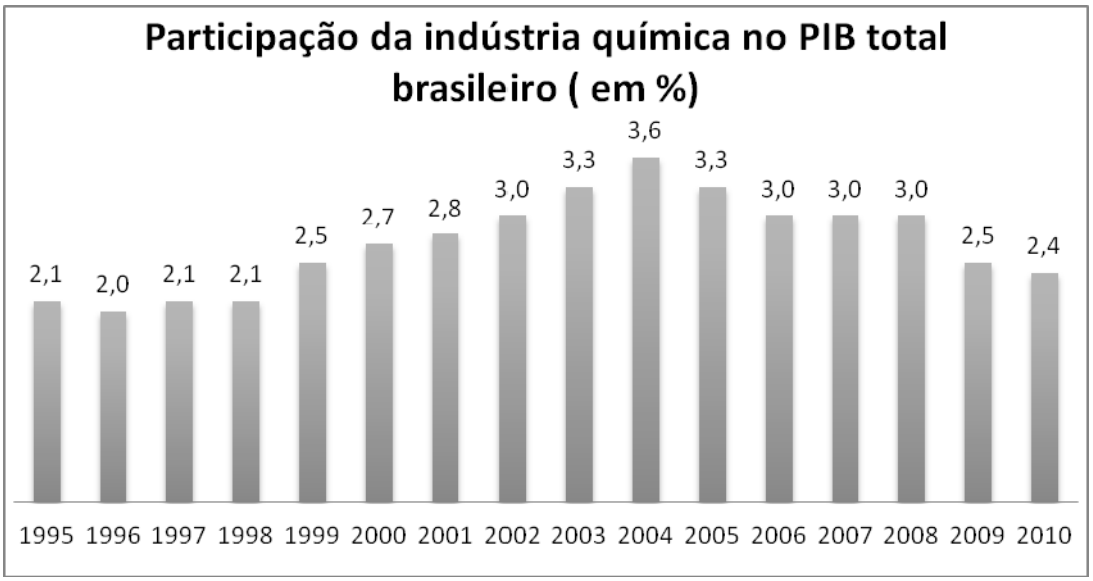
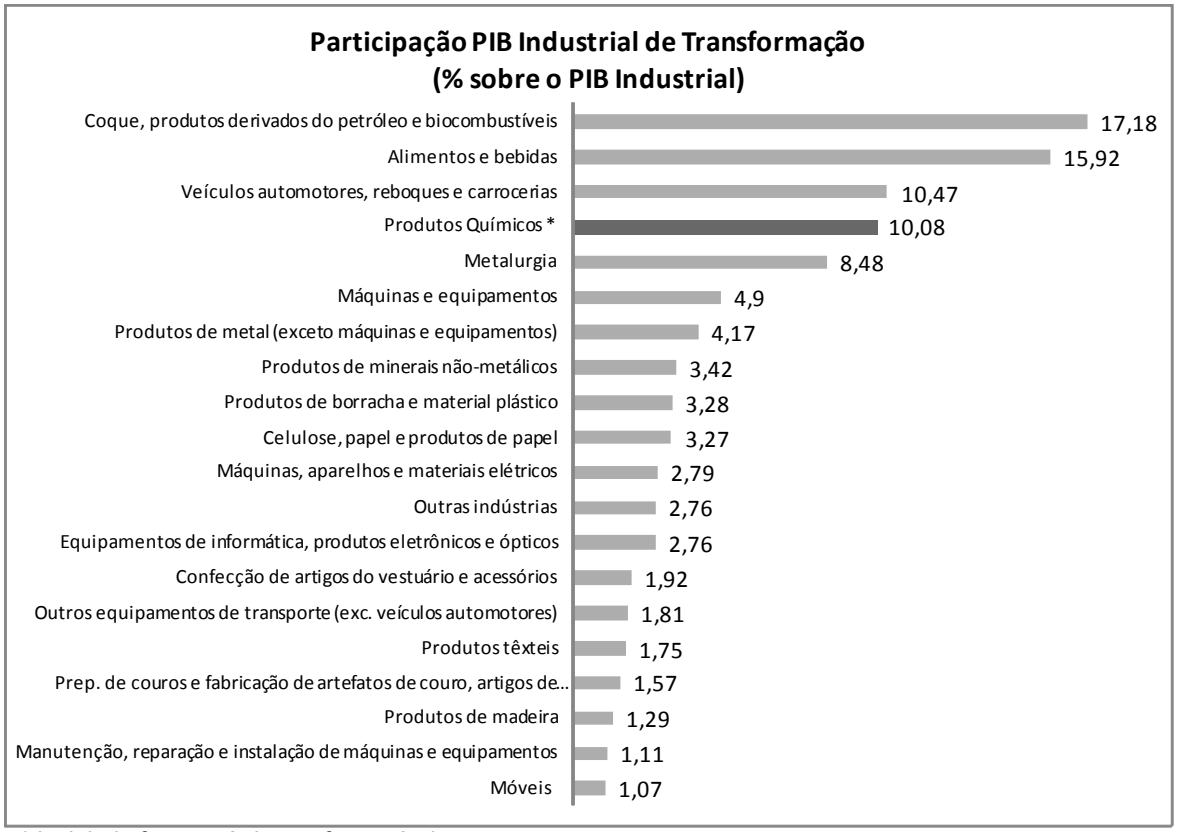


Figura 1: Participação da Indústria Química no PIB total brasileiro
Fonte: ABIQUIM (2011)

Como é possível observar, a participação da Indústria Química no PIB brasileiro apresentou um valor máximo de 3,6% no ano de 2004. A Indústria Química, beneficiada principalmente pela melhora geral da economia naquele ano, atingiu recordes de produção e de vendas, com impactos positivos sobre a receita do segmento. Além da melhora da demanda no mercado interno, parcela substancial do aumento do faturamento líquido é justificada pela valorização do real, em relação ao dólar, durante praticamente todo o ano. No entanto, a explicação mais importante para a elevação do faturamento pode ser atribuída à recuperação dos preços de diversos produtos químicos no mercado internacional, que acabou tendo reflexos no País (ABIQUIM, 2005). Porém de 2004 a 2010 houve uma queda de 1,2% que pode ser explicada pela valorização cambial, que dificulta a concorrência de produtos brasileiros com similares importados no mercado doméstico.

Com relação ao PIB das Indústrias de Transformação, a Indústria Química ficou em quarto lugar em participação com 10,11%, no ano de 2010. O primeiro lugar, com 18,53%, ficou com a Indústria de Alimentos e Bebidas, como pode ser visto na Figura 2.



* Incluindo farmoquímicos e farmacêuticos

Figura 2: Participação no PIB da Indústria de Transformação em 2010 (% sobre o PIB Industrial)
Fonte: ABIQUIM (2011)

Dentro do âmbito da Indústria Química, em 2010, os produtos químicos de uso industrial, com vendas totais de US$ 63,8 bilhões, são o principal segmento, com 988 fábricas, e responderam por 49% do total do faturamento. O segmento de produtos farmacêuticos, cujo faturamento alcançou US$ 19,9 bilhões, foi responsável por 15%. Os demais segmentos somados responderam por 36% do total. A Figura 3 mostra esta composição do faturamento líquido.

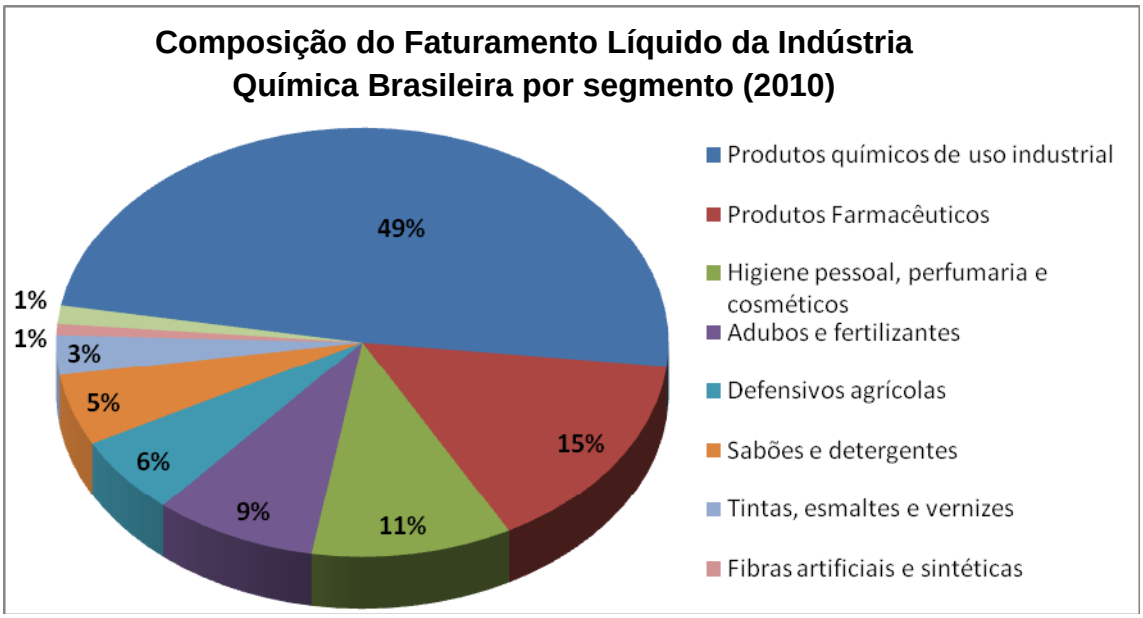


Figura 3: Composição do Faturamento Líquido da Indústria Quím. Brasileira por segmento (2010)
Fonte: ABIQUIM (2011)

2.1.3.1. *A Balança Comercial da IQ e de seus segmentos:*

A indústria química brasileira pode ser caracterizada como estruturalmente deficitária, tendo apresentado déficits na balança comercial em todos os anos da série iniciada em 1990, com crescimento acelerado nos últimos anos em função da elevada elasticidade com o PIB (industrial e, no caso de fertilizantes e defensivos, agrícola), além da influência de preços e do câmbio. Após terem atingido o recorde histórico de US$ 35,1 bilhões em 2008, as importações recuaram cerca de 25%, chegando a US$ 26,1 bilhões em 2009. Já em 2010, os índices voltam a aumentar, atingindo o patamar de US$ 33,8 bilhões. Como resultado, o déficit da balança comercial de produtos químicos caiu de US$ 23,2 bilhões em 2008 para US$ 15,7 bilhões em 2009, embora este tenha sido um ano atípico, com redução do déficit pela queda na demanda e nos preços no mercado internacional. Em 2010, atingiu o

marco de US$ 20,7 bilhões. A Figura 4 mostra o panorama das importações e exportações brasileiras de produtos químicos, no período de 1990 – 2010.

Figura 4: Importações e Exportações Brasileiras de Produtos Químicos (1990-2010)
Fonte: ABIQUIM (2011).

A reversão desse quadro preocupante depende da expansão das exportações e da substituição de importações por produção doméstica, por meio de investimentos que ampliem a capacidade produtiva para atendimento da demanda interna. Para conseguir isso, a ABIQUIM, através do estudo recente denominado Pacto da Indústria Química, identificou necessidades de investimentos, tais como: investimentos entre US$ 87 bilhões (piso mínimo destinado apenas a acompanhar o crescimento econômico) e US$ 167 bilhões (que acresce investimentos adicionais de US$ 45 bilhões para recuperação do déficit, além de US$ 20 bilhões para a química verde e US$ 15 bilhões com o potencial de pré-sal) até 2020 (ABIQUIM, 2011).

2.2. Alcoolquímica:

A alcoolquímica é a parcela da indústria química que utiliza o etanol como matéria-prima para o desenvolvimento de diversos produtos químicos, com destaque para os derivados do petróleo e que podem ser obtidos também do etanol, em especial o eteno. No Brasil, é possível notar o ressurgimento da alcoolquímica, implantada no país na década de 1920, mas abandonada quando da consolidação da petroquímica. Esta tendência vem se consolidando devido ao interesse crescente das empresas em investirem em negócios sustentáveis (econômico, ambiental e social) e na grande valorização dos produtos químicos produzidos a partir de recursos renováveis (CGEE, 2010).

No Brasil, a alcoolquímica precedeu a petroquímica em quarenta anos. Na década de 1920, a Rhodia já produzia o cloreto de etila, o éter dietílico e o ácido acético a partir do etanol (RHODIA, 2010). As empresas Elekeiroz e Usina Colombina também se destacavam neste período. A partir da década de 1940, a Fábrica de Explosivos de Piquete (Ministério da Guerra) iniciou a produção de éter etílico e cloreto de etila. Nesta mesma época, a Victor Sence, instalada no estado do Rio de Janeiro, passou a gerar ácido acético, acetato de butila, butanol e acetona (CGEE, 2010).

Entre 1965 e 1971 a Coperbo, em Cabo, Pernambuco, produziu polibutadieno com butadieno obtido a partir do etanol. A unidade de butadieno permaneceu desativada até o início da década de 1980, quando foi modificada para permitir a produção de aldeído acético e eteno a partir do etanol (WONGSTCHOWSKI, 2002).

Na década de 1970, com a entrada em operação da Petroquímica União e da Copene (Companhia Petroquímica do Nordeste, o eteno petroquímico tornou-se disponível, iniciando-se uma competição entre o eteno derivado do etanol e aquele derivado da nafta, baseada na disponibilidade de matéria-prima e na modernidade tecnológica (WONGSTCHOWSKI, 2002). Pode-se afirmar que nesse período houve, praticamente, o desmonte dos processos que utilizavam etanol como insumo industrial (CGEE, 2010).

Em 1973 com a crise do petróleo, o Brasil passou a buscar fontes alternativas de matérias-primas que reduzissem sua dependência do petróleo importado. Em 1975 foi criado o Programa Nacional do Álcool – Proálcool que seria gerido pela Comissão Nacional do Álcool. Para a indústria química o governo resolveu subsidiar a produção de álcool daqueles derivados orgânicos que pudessem ser produzidos alternativamente por rota petroquímica (WONGSTCHOWSKI, 2002). Muitas empresas que haviam encerrado as suas atividades ressurgiram nestas condições. Alem disso, muitas unidades novas foram construídas (CGEE, 2010). O preço do metro cúbico de álcool anidro, para insumo da indústria química, foi fixado em 35% do preço da tonelada de eteno petroquímico. As cotas de matéria-prima subsidiada a serem destinadas às indústrias eram estabelecidas pelo Conselho Nacional de Petróleo (BASTOS, 2007).

Ao longo da década de 80, projetos que implementavam o uso de etanol em substituição a matérias-primas fósseis na indústria petroquímica brasileira foram conduzidos com sucesso por empresas como a Oxiteno S.A. e a Companhia Pernambucana de Borrachas (Coperbo). Segundo estimativas para este período, o consumo de etanol como matéria-prima foi de 500 milhões de litros anuais (PÁDUA RODRIGUES, 2005 *apud* BNDES, 2008).

Na década de 90, a indústria alcoolquímica dividia-se basicamente em dois grandes grupos: o que transformava o etanol em eteno ou acetaldeído (produção de polietileno, dicloroetano, estireno, butadieno, ácido acético, solventes acéticos) e aquele que utilizava o etanol pela sua função química como álcool (produção de éteres glicólicos, ésteres, etilaminas) (WONGSTCHOWSKI, 2002).

Com o retorno da cobrança da taxa de contribuição ao IAA (Instituto do Açúcar e do Álcool) em novembro de 1984, que o governo havia eliminado em 1983, para incentivar a exportação de produtos químicos produzidos via alcoolquímica, as indústrias de primeiro grupo pararam de consumir álcool, para consumir o eteno obtido através da nafta, enquanto umas poucas passaram a operar com matéria-prima importada.

A valorização do real no final da década de 90 impactou fortemente as unidades remanescentes. Sem duvida, o baixo investimento em tecnologia, quando da implantação destas unidades, foi um dos fatores que contribuiu para a ruína desse segmento industrial (BASTOS, 2007).

Como resultado deste processo, alguns produtos obtidos anteriormente via alcoolquímica passaram a ser importados. Um exemplo emblemático é a importação de acido acético, principalmente pelas empresas Rhodia e Coperbo que necessitavam do ácido para seus produtos, que acarretou nos anos de 2007, 2008 e 2009 dispêndios de US$ 53, 56 e 36 milhões. Esta substância, na década de 80, era produzida, no Brasil, por algumas empresas, que supriam totalmente a demanda. Este ácido era obtido via oxidação do acetaldeído, o qual era gerado a partir via oxidação ou desidrogenação do etanol (CGEE, 2010).

Conforme citado anteriormente, a recente oscilação no preço do petróleo (período 2000 – 2010), as perspectivas de esgotamento das reservas, os riscos geopolíticos decorrentes da dependência do petróleo de países politicamente instáveis e os compromissos mais sólidos com a questão ambiental desde a assinatura do Tratato de Quioto fizeram renascer a atenção nas fontes alternativas de energia.

Nesse novo cenário, as atenções voltadas para o etanol não estão mais restritas ao etanol combustível, mas incorporam o etanol grau químico, fonte de matérias-primas químicas utilizadas em diversos setores da indústria de transformação (BASTOS, 2007).

2.2.1. Etanol como insumo para Alcoolquímica:

O etanol é uma substância homogênea e reativa, que pode ser utilizada como insumo em diversos processos tradicionalmente petroquímicos. Os principais processos utilizados na transformação do etanol podem ser classificados conforme indicado na Tabela 7, destacando-se a produção de eteno como resultado da desidratação do etanol, precursor de uma ampla gama de produtos de segunda geração, como o polietileno (PE), o polipropileno (PP) e o policloreto de vinila (PVC).

Com base na equação de desidratação do etanol e assumindo uma eficiência de conversão de 95%, tem-se um consumo específico de 1,73 kg ou 2,18 litros de etanol por kg de eteno (BNDES, 2008).

Tabela 7: Processos básicos da indústria alcoolquímica

Processos	Principais Produtos	Aplicação típica
Desidratação	Eteno Propeno Etilenoglicol	Resinas Plásticas Solventes Éter etílico Fibras Têxteis
Desidrogenação Oxigenação	Acetaldeído	Ácido Acético Acetatos Corantes
Esterificação	Acetatos Acrilatos	Solventes Fibras têxteis Adesivos
Halogenação	Cloreto de Etila	Fluidos refrigerantes Produtos medicinais Resinas Plásticas
Amonólise	Dietilamina Monoetilamina	Inseticidas Herbicidas
Desidrogenação Desidratação	Butadieno	Borrachas sintéticas

Fonte: BNDES, 2008.

Cabe destacar que praticamente todos os produtos listados na Tabela 7 são de uso difundido nos setores industrial (tintas, solventes e adesivos), agrícola (fertilizantes e defensivos) e uso final (por exemplo, em fibras têxteis). Desta forma, o etanol pode ser considerado uma matéria-prima para a obtenção de uma ampla gama de produtos tradicionalmente petroquímicos, a partir de sua conversão mediante processos de primeira ou segunda geração, apresentando-se assim como um potencial substituto para o petróleo.

Os mercados para esses usos do etanol são significativos (BNDES, 2008); estima-se que a demanda de etanol como insumo para a indústria química e petroquímica brasileira possa atingir sete milhões de metros cúbicos, aproximadamente um terço da produção observada na safra 2006/2007. Como a produção desses setores no Brasil representa cerca de 3% da produção mundial, fica comprovada a existência de um grande potencial para a expansão do emprego do etanol de cana-de-açúcar como matéria-prima em uma escala global.

Considerando apenas a demanda mundial de eteno em 2005, de 105 milhões de toneladas, e uma penetração de 10% do etanol em substituição a outros insumos, é previsto uma demanda de 23 bilhões de litros, da mesma ordem de magnitude que a atual produção brasileira. O fator decisivo para o desenvolvimento desse mercado é o preço relativo do etanol frente aos demais insumos, em especial o petróleo, já que as tecnologias básicas estão dominadas.

A Figura 5 mostra a tradicional árvore da indústria alcoolquímica com seus derivados constituída na época do Proálcool e utilizada como base até os dias de hoje, tendo uma visão das diferentes rotas:

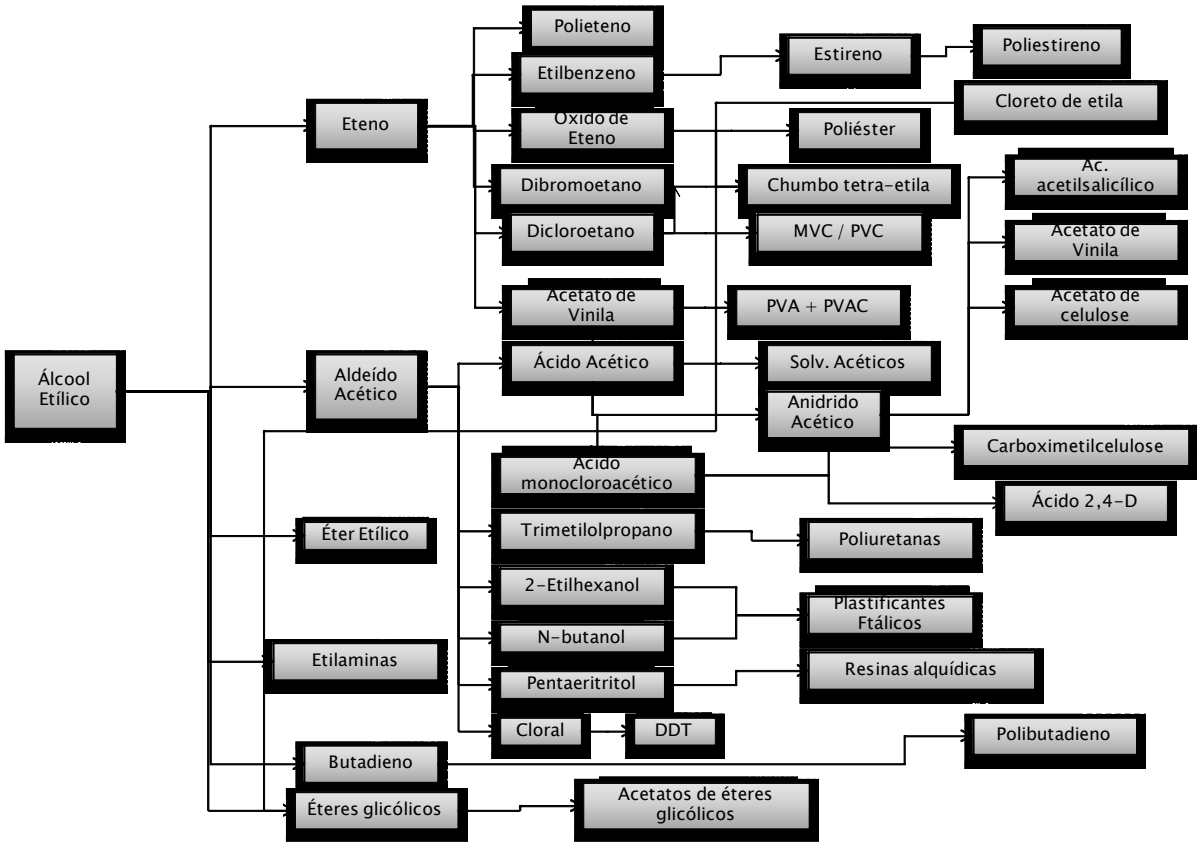


Figura 5: Árvore Alcoolquímica
Fonte: Elaboração própria a partir de CGEE (2010)

O Brasil ocupa posição destacada na produção mundial de etanol e esta é bastante pulverizada, realizada em usinas com destilarias anexas e em destilarias autônomas. As destilarias autônomas, produzem apenas álcool, enquanto as usinas com destilarias anexas fabricam açúcar além do etanol. Em 2007, eram 336 unidades produtoras, a maioria de pequeno porte. As principais produtoras entre grupos e empresas isoladas, são Raízen, São Martinho, Vale do Rosário, Copersucar, Crystalsev, Nova América e Itamarati, embora novos *players*, como

Cargill, Tereos, Evergreen, Louis Dreyfus, Noble e Kidd & Company, venham ganhando espaço no setor. Na década de 1990, grupos internacionais iniciaram investimentos no setor através de fusões e aquisições, além de intenso deslocamento de firmas tradicionais do Nordeste para São Paulo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Goiás (BASTOS, 2007).

2.3. A Sucroquímica:

A sucroquímica, em um sentido amplo, abrange todos os derivados da sacarose, melaço e monossacarídeos oriundos da sacarose, via transformação química ou bioquímica. Sendo uma matéria-prima de fonte renovável e de baixo custo, a sacarose vem despertando um crescente interesse como reagente na síntese de derivados de açúcar. Cabe ressaltar que grande parte desses produtos derivados do açúcar é importada, com alto valor agregado, o que contribui significativamente para o déficit da balança comercial química do país; e, simultaneamente, oferece oportunidades de investimento para a produção de sucroquímicos em território nacional (CGEE,2010). A Figura 6 apresenta a tradicional árvore de derivados do açúcar.

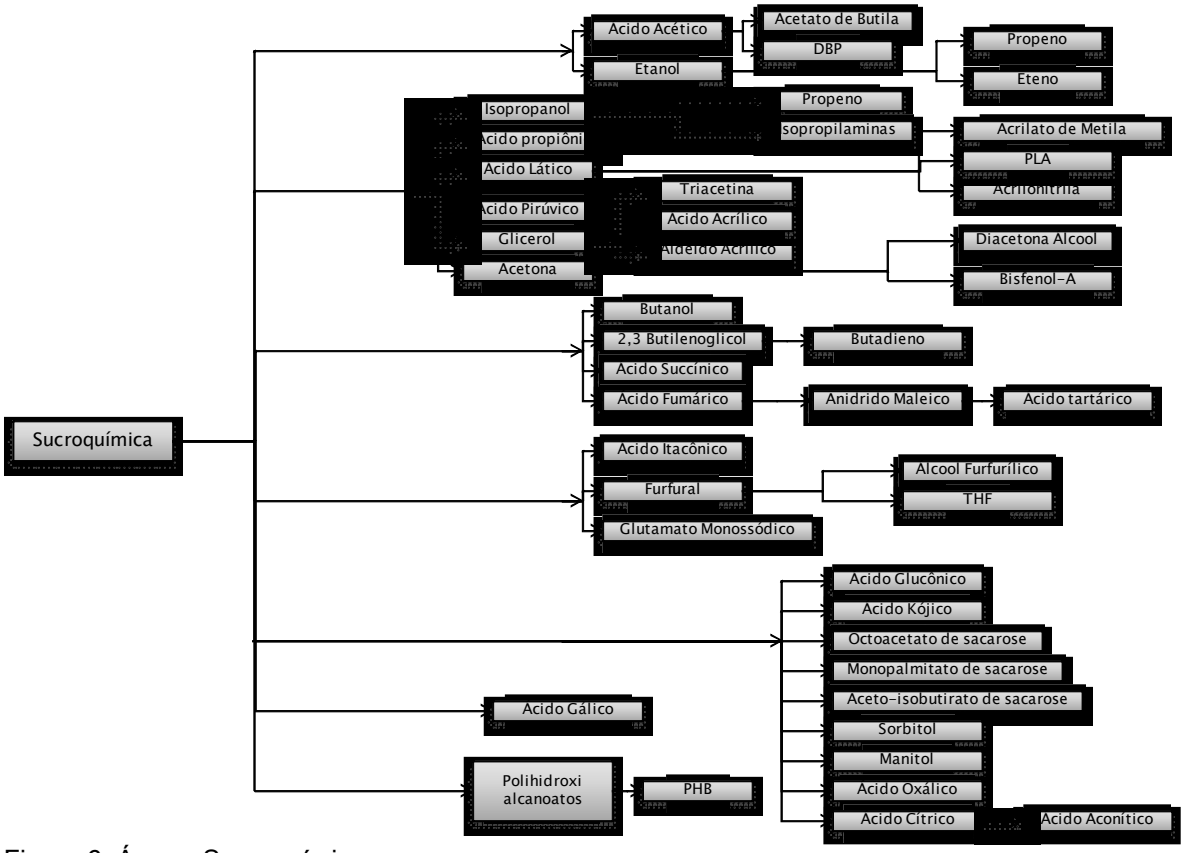


Figura 6: Árvore Sucroquímica
Fonte: Elaboração própria a partir de CGEE (2010)

Dados recentes apontam um crescente e contínuo aumento da produção mundial de sacarose. Em 2010 a *Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO),* reportou que, na safra de 2009/2010, houve uma produção mundial de 156,3 milhões de toneladas de sacarose, um acréscimo de 3,5% em relação à safra de 2008/2009, o que se deve, principalmente, às condições favoráveis de crescimento e aos elevados retornos econômicos. Já os preços do açúcar no mercado internacional passaram de US$ 267/t, em novembro de 2008, para US$ 332/t, em maio de 2010; e segundo dados da FAO (2010), projeções apontam um aumento crescente e contínuo do preço dessa *commodity* para os próximos anos (CAVALCANTE, 2011).

Diante desse cenário favorável, surge, então, dentro da indústria química, a necessidade de utilizar a sacarose como matéria-prima e a transformar, por uma série de processos químicos e/ou enzimáticos, em novos produtos químicos de maior valor agregado (ANTUNES, 2005).

2.4. Movimentos do Setor Alcoolquímico e Sucroquímico:

No Brasil existe atualmente um consenso sobre a relevância da inovação tecnológica para o desenvolvimento socioeconômico do país e a necessidade de adequar o país aos novos paradigmas da economia da sustentabilidade baseada no uso de matérias-primas renováveis. Diversos instrumentos foram criados e estão sendo mantidos ao longo dos anos de forma a apoiar as Instituições de Ciência e Tecnologia e as Universidades na geração e transferência do conhecimento para o setor produtivo.

Um desses movimentos mais recentes foi a execução de um estudo pelo Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), uma organização social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCT), intitulado “Química verde no Brasil: 2010 – 2030”, que derivou a visão 2010-2030, cujo principal preceito é:

> *“Estabelecer uma dinâmica de inovação e competitividade para a indústria brasileira baseada em processos químicos que usam matérias-primas renováveis dentro do contexto da Química Verde.”*

Para tanto, os meios de materialização desta visão de futuro se fundamentam nas necessidades de estruturação de uma Rede Brasileira de PD&I em Química Verde e criação de uma Escola Brasileira em Química Verde (CGEE, 2010).

Outra evidência deste clima é o engajamento de muitas empresas em pesquisa e desenvolvimento na alcoolquímica e na sucroquímica. Algumas empresas do setor petroquímico têm enfatizado estratégias de uso do etanol como matéria-prima. Um exemplo importante é a Dow Química que anunciou em Novembro de 2011 a formação de uma *joint venture* no Brasil com a japonesa Mitsui & Co. Ltd. O objetivo é produção de biopolímeros e energia renovável a partir de etanol derivado da cana-de-açúcar, trazendo novas alternativas de matérias-primas com base em biomassa, substituindo, assim, os tradicionais recursos fósseis (DOW, 2011).

Outro exemplo é a Braskem, petroquímica brasileira líder do mercado de resinas termoplásticas na América Latina, que está também envolvida na produção de eteno e polietileno a partir do etanol. Neste caso, a unidade inaugurada em setembro de 2010 está localizada no Rio Grande do Sul, com investimento estimado em R$500 milhões e com capacidade de produzir 200 mil toneladas ao ano de polietileno verde (EXAME, 2010). Além disso, a empresa, em parceria com a Nestlé Brasil e com a Tetra Pak, lançou no segundo semestre de 2011 uma embalagem com tampa do polietileno verde. O lançamento representa um marco na utilização de polietileno feito a partir de matérias-primas renováveis na indústria de alimentos e de embalagens de bebidas (BRASKEM, 2011).

A Solvay anunciou no final de 2010 a retomada de um projeto de obtenção de eteno via etanol, em Santo André (SP) visando a produção de policloreto de vinila (PVC) verde. O projeto havia sido interrompido em 2008, devido à crise econômica dos Estados Unidos. O investimento da Solvay é estimado em US$135 milhões de dólares para produzir 120 toneladas ao ano de etileno (AGRO, 2011).

No mercado sucroenergérico brasileiro, um dos maiores movimentos empresariais ocorreu em fevereiro de 2011, quando a Royal Dutch Shell e a Cosan S.A. anunciaram a *joint venture* que deu origem a Raízen, que se torna responsável por uma produção de mais de 2,2 bilhões de litros de etanol por ano

para atendimento ao mercado interno e externo. Com relação ao açúcar, as atuais 23 usinas produzem 4 milhões de toneladas e tem 900 MW de capacidade instalada de produção de energia elétrica a partir do bagaço da cana. Além disso, a *joint venture* anuncia investimentos em pesquisa e desenvolvimento na melhoria do processo produtivo de etanol e no desenvolvimento de novos produtos via rotas sucroquímicas e alcoolquímicas (SHELL, 2011).

Enquanto isso, a multinacional americana Amyris de químicos e combustíveis renováveis vem investindo no desenvolvimento de processos fermentativos utilizando leveduras preparadas para converter açúcar em uma classe de compostos chamados isoprenóides, dentre eles o beta-farneseno, um hidrocarboneto de 15 carbonos. A empresa afirma que por meio de diferentes etapas de acabamento, é possível fazer do farneseno um diesel renovável, um surfactante empregado em sabões e xampus, um creme utilizado em loções, uma série de lubrificantes ou ainda uma grande variedades de outros produtos químicos úteis (AMYRIS, 2011). No Brasil, a Amyris conquistou em novembro de 2011 a aprovação final do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) do projeto de financiamento de R$ 22 milhões para a construção da primeira unidade de produção em escala industrial do farneseno em Piracicaba, interior de São Paulo. A Amyris está concentrando sua produção de farneseno a partir de cana-de-açúcar no Brasil, em parceria com empresas como a São Martinho, Cosan, Paraíso Bionergia, Bunge, Guarani e Biomin (AGRO, 2011).

Outro movimento que cabe salientar são as iniciativas nacionais de pesquisa na produção de bioquerosene de aviação, conhecido como bioQAV. Atualmente, o querosene de aviação responde por 30% a 40% dos custos do vôo, onde se verifica que a existência de um novo combustível poderia representar maior segurança diante das variações do preço do petróleo (BIODIESELBR, 2011).

Em novembro de 2009, a Embraer, a GE, a Amyris e a Azul assinaram um Memorando de Entendimentos para avaliarem os aspectos técnicos e de sustentabilidade do combustível renovável da Amyris para aviação. O primeiro ensaio em vôo utilizando este combustível em um E-Jet da Azul com motores GE está previsto para o segundo trimestre de 2012.

Em julho de 2011, a Embraer (Empresa Brasileira de Aeronáutica S.A.) se aliou à americana Boeing e ao Banco Interamericano de Desenvolvimento (BID) para, juntos, financiarem uma análise de sustentabilidade para produção de um combustível renovável para jatos desenvolvido pela Amyris, Inc., a partir da cana-de-açúcar brasileira. O estudo coordenado pelo ICONE, uma incubadora brasileira de pesquisas, e supervisionado pelo World Wildlife Fund (WWF), avalia condições ambientais e mercadológicas associadas ao uso deste combustível e tem previsão para ser concluído no início de 2012 (FATOR BRASIL, 2011).

A Petrobras Biocombustível também investe em um programa para desenvolver um bioquerosene para aviação e tornar sua produção estratégica. A empresa, que é produtora de biodiesel em usinas próprias e acionista de grandes participantes do mercado sucroalcooleiro, como a Guarani e a Usina São Martinho, afirma que, ao lado do etanol de segunda geração, a produção do bioQAV é prioridade da empresa para o período até 2015. As rotas que estão sendo analisadas são a produção do bioquerosene a partir de óleos vegetais ou a partir de sacarose de cana-de-açúcar (BIODIESELBR, 2011).

A ETH Bioenergia, controlada pelo grupo Odebrecht, montou seu próprio departamento de P&D. Além de aprimorar os processos já existentes de uso dos açúcares da cana, a empresa investe para desenvolver outros produtos que agreguem mais valor ao caldo da cana, que podem ser químicos, fármacos ou alimentícios. Nessa linha, já está em andamento um projeto, ainda sob segredo industrial, com a petroquímica Braskem, também controlada pela Odebrecht (VALOR, 2010).

No mundo, observam-se também vários movimentos em relação ao setor sucroquímico. Nos EUA, por exemplo, a Eastman Chemical conseguiu recentemente aprovação no FDA (*Food and Drug Administration*) para uso de acetato de isobutirato de sacarose em bebidas. A joint venture Cargill-Dow introduziu no mercado, em 2002, o PLA (poli ácido lático), um polímero feito a partir da polimerização de ácido lático obtido de biomassa. A primeira planta em escala comercial de produção de plástico biodegradável teve um investimento de US$ 300 milhões, capaz de produzir 140 mil t/ano de polímeros poliláticos a partir de açúcar de milho. A *joint venture* entre a DuPont e a Tate & Lyle, criada em 1999, com foco

em ácido cítrico, levou à construção de uma planta piloto de produção de Bio-PDO (1,3-propanodiol) com escala de 80 mil toneladas por ano, utilizando-se a tecnologia da DuPont e situada em uma subsidiária da Tate & Lyle nos EUA. O Bio-PDO resultou da modificação genética de um microorganismo criado pela DuPont. Enquanto isso, a DuPont está produzindo PDO por síntese química para adquirir mercado.

Cuba investe em produção de glicose, frutose, sorbitol e anidrido carbônico em uma joint venture com a Venezuela. Esta parceria promoverá congressos de 2 em 2 anos a fim de debater assuntos relacionados à agricultura da cana de açúcar, energia, álcool, alimentação animal e meio ambiente. O país anunciou que produzirá fibras, tintas, vernizes, plásticos, furfural, etanol, sorbitol e glicose a partir da cana-de-açúcar, além da produção de energia a partir do bagaço de cana de açúcar. Em 2008, a produção de etanol em Cuba atingiu 100 milhões de litros/ano (CGEE, 2010).

Outros dados referentes a movimentações do mercado sucroquímico (e também alcoolquímico) estão expostos como parte da análise dos produtos objeto deste estudo. No capítulo a seguir, será detalhada a metodologia da pesquisa.

3. METODOLOGIA DA PESQUISA:

A metodologia adotada neste trabalho se baseou no conceito de Monitoramento Tecnológico.

3.1. Monitoramento Tecnológico:

O monitoramento tecnológico é uma ferramenta tradicional de prospecção tecnológica, que vem sendo desenvolvida desde a década de 1970. Acompanhando a trajetória destas metodologias de estudos que procuram antecipar/construir os acontecimentos futuros, é possível perceber as diversas mudanças ocorridas. Se no início a metodologia enfatizava a previsão de ciclo de vida de sistemas tecnológicos e dos produtos e procurava dar parâmetros para a tomada de decisão, a partir dos anos 90 ela foi imbuída de análises bibliométricas e o foco foi alterado para mapeamentos mais amplos do processo de inovação, com o intuito de se entender os desenvolvimentos de uma determinada área tecnológica (CARNEIRO, 2007).

Desta forma, tem como princípio observar, checar e atualizar-se em relação aos desenvolvimentos numa área de interesse, definida para uma finalidade bem específica. Este processo constitui fontes básicas de informação relevante e por isso são comumente utilizados em estudos prospectivos (SANTOS et al., 2004).

Segundo Porter et al (1991), no seu sentido estrito, o monitoramento não é uma técnica de prospecção. No entanto, é a mais básica e amplamente utilizada porque provê o pano de fundo necessário no qual a prospecção se baseia e, assim sendo, é fundamental. Pode ser usado para buscar todas as fontes de informação e produzir um rico e variado conjunto de dados. As principais fontes em que se baseia são as de natureza técnica (revistas, patentes, catálogos, artigos científicos etc). Além disso, podem ser feitas entrevistas com especialistas e outras informações não-literárias podem ser coletadas (SANTOS et al., 2004).

3.2. Aplicação da Metodologia:

A partir dos dados da Balança Comercial Brasileira, obtidos a partir do sistema Aliceweb[2], foi realizado um levantamento das importações, para o ano de

[2] Sistema Aliceweb pertence ao Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio (MDIC)

2010, dos itens tarifários pertencentes ao âmbito da Indústria Química descrito na Tabela 5.

A Tabela 8 apresenta o volume e o valor de importação para cada um dos capítulos da NCM (Nomenclatura Comum Mercosul) estudados no ano de 2010. Através dela, foi possível observar que o Brasil importou 2.620 itens tarifários pertencentes ao âmbito da Indústria Química. Este volume equivale a aproximadamente US$ 33,5 bilhões.

Tabela 8: Importações da Indústria Química - 2010

IMPORTAÇÕES - Âmbito da Indústria Química 2010				
Capítulo	**Kg Líquido**	**% US$ FOB**	**US$ FOB**	**nº itens**
15	25.960.750	0%	$49.805.369,00	7
27	654.102.942	2%	$526.250.754,00	12
28	5.822.744.805	5%	$1.795.091.190,00	356
29	3.232.748.319	25%	$8.439.971.860,00	1232
30	38.413.166	18%	$6.092.530.714,00	222
31	15430.202.241	15%	$4.942.939.004,00	32
32	320097829	4%	$1.226.180.696,00	99
33	72367886	2%	$667.733.388,00	53
34	161240349	1%	$423.377.101,00	50
35	64526443	1%	$312.006.713,00	40
36	1428695	0%	$15.072.265,00	5
37	36028207	1%	$288.422.235,00	52
38	661289392	9%	$3.005.861.311,00	197
39	2294743049	13%	$4.333.228.877,00	190
40	185258285	1%	$476.572.022,00	15
54	298369615	2%	$746.799.573,00	37
55	67506837	0%	$137.808.727,00	21
TOTAL	**29.367.028.810**	**100%**	**$33.479.651.799,00**	**2.620**

Fonte: Elaboração própria a partir de Sistema Aliceweb (MDIC)

Ainda segundo a Tabela 8, os dados mostram que o capítulo que apresentou maior valor de importações foi o capítulo 29, que representa os “Produtos Químicos Orgânicos”. Em segundo, aparece o capítulo 30, que são os “Produtos Farmacêuticos” e, em terceiro lugar, o capítulo 31, que agrupa os “Adubos (Fertilizantes)”.

Para analisar a concentração do volume de produtos químicos importados, foi realizado um corte e levantado o universo de itens com valores de importação superiores a US$ 20 milhões. Este grupo englobou 291 produtos, o que corresponde a, aproximadamente, 11% do universo encontrado. O valor de importação total para este grupo é de aproximadamente US$ 26,7 bilhões, correspondendo a 79,8% dos US$ 33,5 bilhões totais para o setor em 2010. Isso mostra que uma pequena parcela de itens concentra mais de ¾ do valor total importado. Vale destacar que o item mais importado pelo país no ano de 2010 foi "Cloretos de Potássio", com um pouco mais de US$ 2 bilhões .

Através da análise do grupo dos 291 dos itens mais importados, em ordem decrescente em valor, considerando a possibilidade de produção a partir de matéria-prima renovável (sucroquímica e/ou alcoolquímica), foi construída a Tabela 9, agrupando os produtos com seus derivados e detalhando os respectivos valores de importação para o ano de 2010.

Tabela 9: Produtos Químicos passíveis de produção a partir de matéria-prima renovável

Códigos NCM	Descrição	US$ FOB do grupo
39012029, 39019090, 39011010, 39011092	Polietilenos e seus derivados	**$ 908.686.193,00**
29025000, 39039090, 39031120, 39033020	Estireno e seus derivados	**$ 481.805.059,00**
29161110, 29161240, 29161230, 29161220, 39069049, 39069019, 39069044, 29161290	**Ácido Acrílico e seus derivados**	**$ 468.179.214,00**
39042100, 39041020, 39041010, 39042200,	Policloreto de vinila e seus derivados	**$ 452.968.365,00**
39023000, 39021020	Propileno e polipropileno	**$ 323.682.487,00**
29152100, 39121120, 29153200, 39059190, 39013090	**Ácido acético e seus derivados**	**$ 248.568.716,00**
29051300	**Butanol (álcool n-butílico)**	**$ 52.570.222,00**
29141100	Acetona não contendo outras funções oxigenadas	**$ 47.186.370,00**
39079999	Poliésteres em formas primárias	**$ 26.766.782,00**
29181400	**Ácido Cítrico**	**$ 23.268.618,00**
	TOTAL	**$ 3.033.682.026,00**

Fonte: Elaboração própria a partir de Sistema Aliceweb (MDIC)

Neste sentido, tomando como base os produtos de maior importação em valor e pertencentes às árvores sucroquímica e/ou alcoolquímica (obtidos de forma primária ou secundária), **ácido acrílico, ácido acético**, **butanol** e **ácido cítrico**

foram selecionados para análise aprofundada segundo alguns parâmetros mercadológicos e tecnológicos, que serão detalhados no item 3.3.

Pode-se observar que os quatro produtos são estratégicos, pois são *commodities* químicas com diversas aplicações industriais e possuem tecnologias maduras (ácido acético, ácido cítrico e butanol) ou em desenvolvimento (ácido acrílico) de produção via rotas renováveis.

3.3. Parâmetros de análise:

Para que os produtos selecionados fossem estudados de forma a se compreender o seu mercado nacional e internacional, seus processos produtivos e setores demandantes, os seguintes parâmetros foram escolhidos:

- Produção e Mercado Nacionais e Comércio Exterior: Análise da produção nacional, principais produtores e perspectivas futuras; importação e exportação, bem como perfil do mercado consumidor, interno e externo.

- Panorama Mundial: Visão geral do produto no cenário mundial (oferta, demanda, principais importadores e exportadores) e perspectivas de mercado.

- Aplicações e Setores Demandantes: Aplicações gerais do produto e, em especial, no mercado brasileiro, bem como breve análise dos setores demandantes.

- Investimentos no Setor: Investimentos específicos para incremento da produção do composto estudado divulgados em relatórios oficiais de empresas, associações, ou ainda, na mídia especializada.

- Processos de obtenção: Revisão conceitual dos processos de produção para fabricação do item estudado.

4. ANÁLISE MERCADOLÓGICA E TECNOLÓGICA DOS PRODUTOS SELECIONADOS:

4.1. Ácido Acético:

O ácido acético (também conhecido como: ácido etanóico, ácido metanocarboxílico, ácido etílico e ácido vinagre) é obtido no Brasil, principalmente, a partir da oxidação do acetaldeído produzido do etanol da cana-de-açúcar (CEPED, 2006). Sendo assim, é um produto da rota alcoolquímica.

É um ácido fraco, que se apresenta como líquido límpido e incolor, com odor característico de vinagre. É totalmente solúvel em água, etanol e na maioria dos solventes orgânicos.

O ácido acético é um importante intermediário químico. A partir dele, são sintetizadas substâncias com diversas aplicações industriais, tais como: têxtil, farmacêutico, tintas e vernizes, alimentício, e outros.

É usado como agente de esterificação. Os ésteres do ácido acético (como o acetato de etila, amila, butila, isopropila e outros) são importantes solventes para a indústria de tintas, vernizes, adesivos, etc. Também é utilizado nas reações de derivados da celulose, como acetato de celulose e HEC (hidroxietil celulose). É empregado ainda na preparação de anidrido acético e tem aplicação na indústria farmacêutica para síntese de drogas. Um de seus crescentes usos, atualmente, é para a produção de ácido tereftálico (TPA), matéria-prima para a produção de politereftalato de etileno (PET).

Na década de 80, o ácido acético era produzido no Brasil por algumas empresas que supriam totalmente a demanda nacional. Isso só era possível devido aos incentivos do Pro-álcool às rotas alcoolquímicas. Este ácido era obtido via oxidação do acetaldeído, o qual era gerado a partir da oxidação ou desidrogenação do etanol. Em 1982, o preço do etanol foi equiparado ao da nafta petroquímica e, em 1984, os subsídios à exportação foram retirados. Como resultado deste processo, alguns produtos obtidos anteriormente via alcoolquímica passaram a ser importados.

Um exemplo emblemático é a importação de ácido acético que acarretou nos últimos três anos (2008, 2009 e 2010) dispêndios de US$ 53, 36 e 50 milhões, respectivamente (CGEE, 2010).

4.1.1. Produção e Mercado Nacionais e Comércio Exterior:

A importação brasileira de ácido acético supera a capacidade instalada do produto. A Rhodia Poliamida detém 65% da capacidade instalada no país, seguida pela Cloroetil, com 21%, e pela Butilamil, com os 14% restantes (BASTOS et al., 2010).

Na Tabela 10 são detalhados os dados dos produtores nacionais de ácido acético.

Tabela 10: Empresas Produtoras de ácido acético no Brasil

Empresas Produtoras de Ácido Acético no Brasil						
Empresa	**Localização**	**Capacidade Instalada em 2010 (mil t/ano)**	**Principais matérias-primas**	**Aplicação**	**Processo**	**Comentários[3]**
Butilamil	Piracicaba, SP	9*	etanol	alimentício, aux. têxtil, consumo próprio, processo químico, tintas e vernizes	A partir de etanol via acetaldeído isolado	Usado para produção de acetato de etila
Cloroetil	Mogi Mirim, SP	13	Aldeído acético	alimentício, aux. têxtil, consumo próprio, processo químico, farmacêutico, tintas e vernizes	oxidação do acetaldeído	Usado na produção de acetato de etila e de acetato de n-butila
Rhodia Poliamida	Paulínia, SP	40	etanol	Aux. têxtil, consumo próprio, couro, proc. químico	oxidação do acetaldeído	Usado na produção de acetato de etila e de acetato de n-butila, e uma parcela é vendida para produção de acetato de vinila

*Planta multipropósito (ácido acético e solventes)

Fonte: Elaboração própria a partir de dados de MALVEDA, 2010 e ABIQUIM, 2010.

[3] Processos produtivos serão citados mais a frente.

A capacidade instalada de ácido acético é de 62 mil t/ano, e se encontra estável há alguns anos, sem modificação expressiva. Aproximadamente 85% desta são baseados na oxidação do acetaldeído, obtido a partir da oxidação do etanol da cana-de-açúcar.

A Rhodia, multinacional com presença no Brasil desde 1919, atua nas áreas de polímeros, química fina e em formulações, e possui cinco unidades industriais no Brasil (duas em Santo André, uma em São Bernardo do Campo, uma em Jacareí e outra em Paulínia, todas no estado de São Paulo). Atualmente, a Rhodia fabrica dois tipos principais de solventes com base na sua tecnologia de poliamida: solventes oxigenados (acetona, ácido acético e derivados) e solventes dibásicos à base de éster. Sua produção de ácido acético no Brasil começou em 1977, junto com a produção de acetato de etila (RHODIA, 2010).

A Cloroetil é uma empresa 100% nacional, que opera no Brasil desde 1982, e com participação significativa no mercado brasileiro de solventes acéticos, tendo como matéria prima o álcool de cana de açúcar (CLOROETIL, 2010).

Por fim, a Butilamil produz o ácido acético glacial e o acetato de etila desde 1959, ano de sua fundação. Hoje, atinge todo o mercado nacional, participando também nos mercados dos EUA, América Central e Europa (BUTILAMIL, 2010).

A Tabela 11 mostra os dados do mercado nacional de ácido acético e consumo aparente.

Tabela 11: Mercado nacional de ácido acético

Mercado Nacional de Ácido Acético				
Ano	**Produção Nacional (mil t/ano)**	**Importação (mil t)**	**Exportação (mil t)**	**Consumo Aparente (mil t)**
2004	51	118	1	168
2005	55	108	2	161
2006	38	127	1	164
2007	53	104	5	152
2008	53	87	6	134
2009	n.d.	97	2	n.d.
2010	n.d.	121	0,2	n.d.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Anuário da Indústria Química Brasileira (ABIQUIM, 2010).

Os dados da Tabela 11 indicam que houve uma queda no consumo aparente de ácido acético no Brasil, de 2006 a 2008. É possível inferir que essa queda tenha sido causada, ao menos em parte, pela crise econômica de 2008.

Com relação à América Latina, o Brasil é o maior produtor e consumidor de ácido acético. No ano de 2010, o país respondeu por 80-85% do consumo na região, seguido pela Argentina. Atualmente, o uso de ácido acético para a produção de acetatos é responsável pela maioria do consumo na América Latina, com 75-85% do total, seguido pelo anidrido acético, com 10-15% (MALVEDA, 2010). A Figura 7 apresenta o destino das vendas de ácido acético no Brasil.

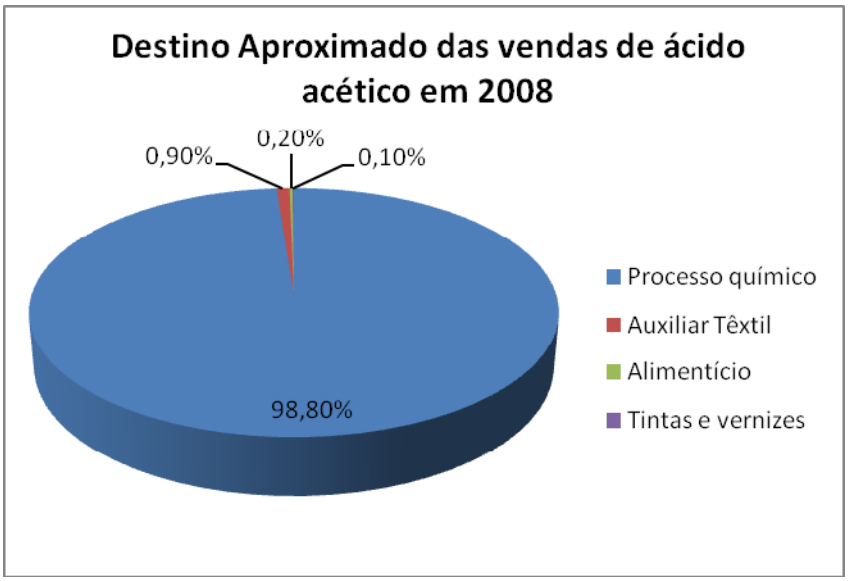


Figura 7: Destino aproximado das vendas de ácido acético em 2008.
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Anuário da Indústria Química Brasileira (ABIQUIM, 2009).

O uso de ácido acético para a produção de acetatos, ácido tereftálico (TPA), acetato de vinila (VAM) e anidrido acético se inclui no setor “processo químico”, que é, de fato, o maior segmento a que se destinam as vendas do produto no país. Segundo a ABIQUIM, não há produção de VAM e de anidrido acético no Brasil.

A Tabela 12 apresenta os dados de importação e exportação de ácido acético, de 2000 a 2010.

Tabela 12: Dados de Comércio Exterior do ácido acético.

Ano	Importação			Exportação		
	Mil t	Milhões US$FOB	US$FOB/t	Mil t	Milhões US$FOB	US$FOB/t
2000	130	37	251	0	0	1.226
2001	125	36	287	0	0	649
2002	318	29	93	0,3	0,2	659
2003	96	29	306	1	0,5	528
2004	118	42	352	1	0,5	533
2005	108	45	418	2	1	618
2006	127	60	473	1	1	780
2007	104	56	542	5	4	796
2008	87	53	603	6	5	933
2009	97	36	377	2	2	720
2010	121	50	416	1	0,6	690

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Sistema Aliceweb (MDIC).

Observa-se um déficit crescente na balança comercial brasileira para o ácido acético. Em 2000, o déficit era de US$ FOB 37 milhões, enquanto que em 2010, este valor passou para US$ FOB 49 milhões. Os valores da Tabela 12 estão ilustrados nas Figuras 8, 9 e 10.

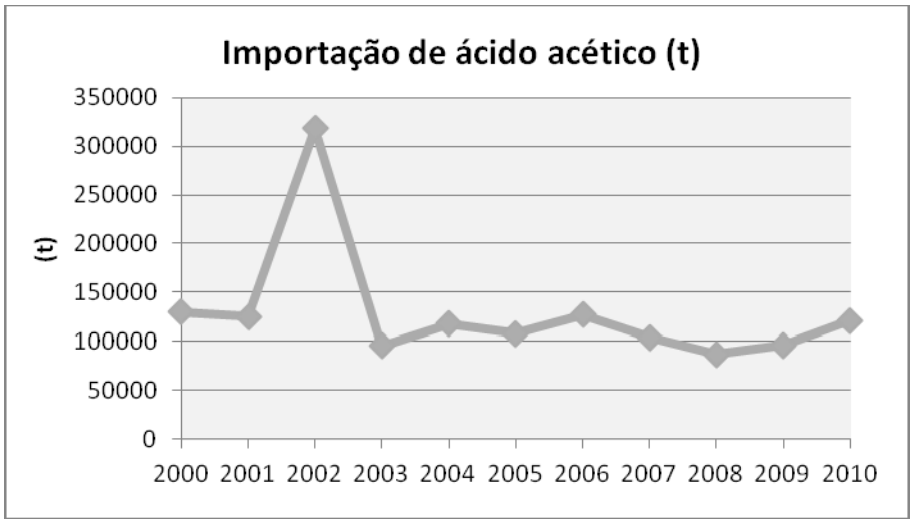


Figura 8: Importação de ácido acético (t).
Fonte: Elaboração Própria a partir de dados do Sistema Aliceweb (MDIC).

Nos últimos anos, o país tem importado, em média, 100 mil t/ano de ácido acético. Com uma capacidade instalada, atualmente, de 62 mil t/ano, a importação supera a capacidade de produção nacional, que não é capaz de suprir a demanda brasileira pelo produto. Isto sugere que, em princípio, haveria espaço para novos investimentos no setor.

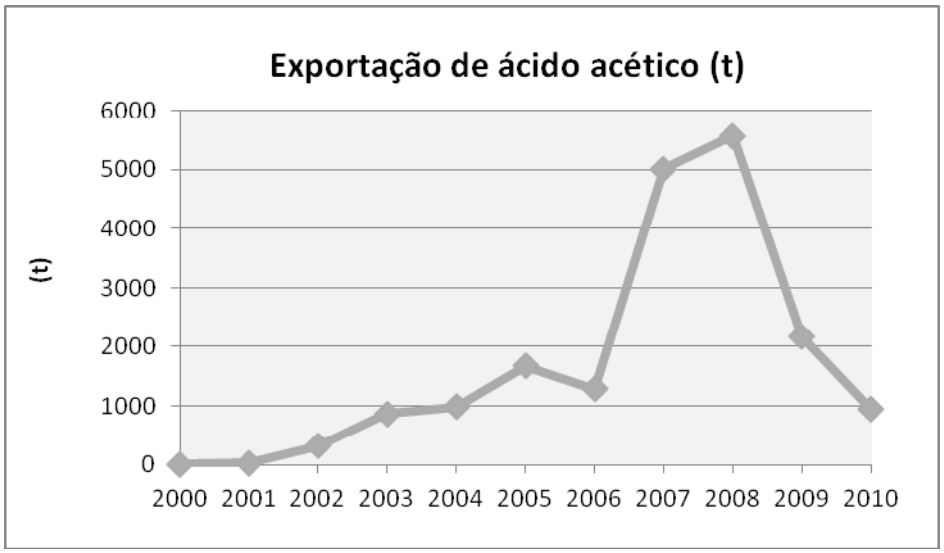


Figura 9: Exportação de ácido acético (t).
Fonte: Elaboração Própria a partir de dados do Sistema Aliceweb (MDIC).

Há um limitado mercado de exportação, na América Central e do Sul: Argentina, Chile, Honduras, República Dominicana e Uruguai.

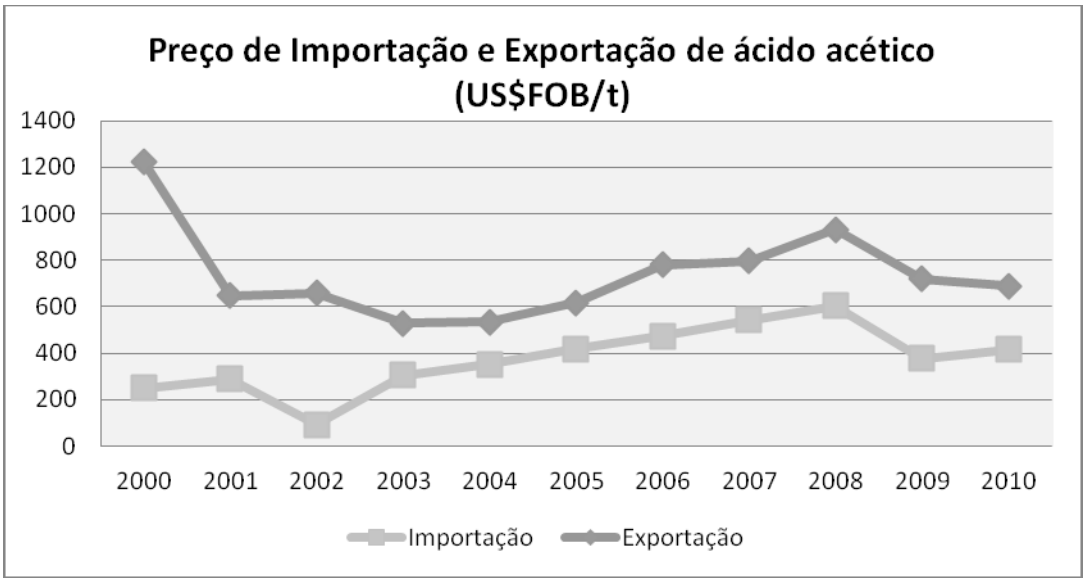


Figura 10: Preço de importação e exportação de ácido acético.
Fonte: Elaboração Própria a partir de dados do Sistema Aliceweb (MDIC).

Comparando-se os preços de importação e exportação brasileira de ácido acético, nota-se que o preço de exportação é significativamente superior ao de importação (diferença de cerca de US$ FOB 300/t), o que pode ser explicado pelo fato dos volumes de exportação serem menores do que os volumes de importação (em 2010, exportou-se em torno de 1.000 toneladas e importou-se mais de 100.000 toneladas).

Na Figura 12 foram incluídos apenas os países de origem com preços de importação do ácido acético pelo Brasil abaixo de US$ FOB 1.100/t. Países de origem com valores acima deste estavam relacionados a pequenos volumes importados, apesar de serem também grandes produtores.

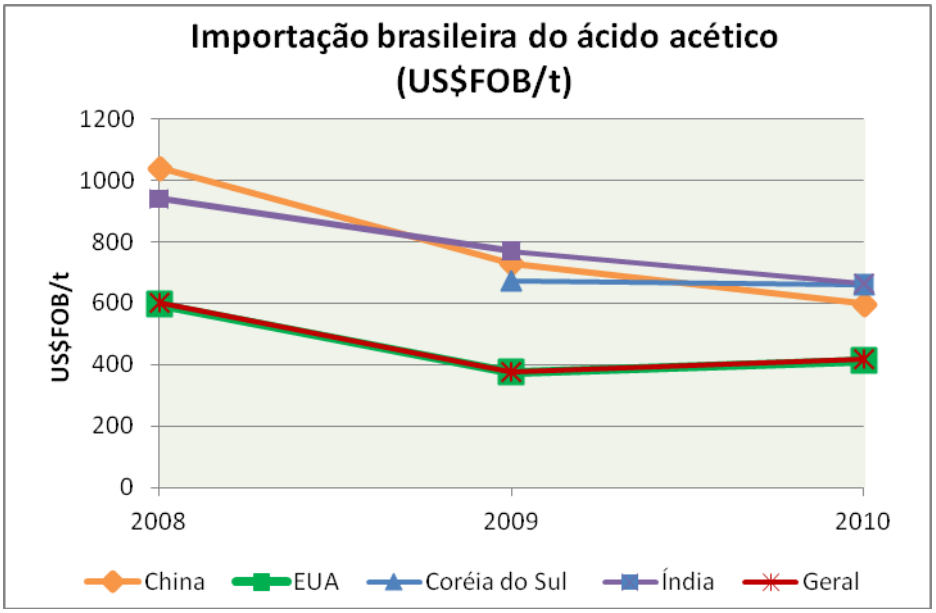


Figura 11: Importação brasileira de ácido acético.
Fonte: Elaboração Própria a partir de dados do Sistema Aliceweb (MDIC).

De acordo com os dados, nota-se que o preço de importação do produto chinês vem caindo ao longo dos últimos anos e, em 2010, só foi mais caro que o dos Estados Unidos, país do qual o Brasil importa a maior quantidade de ácido acético, pelo menor preço.

4.1.2. Panorama mundial:

Os principais países/regiões produtores e consumidores de ácido acético mundiais são: China, Ásia (excluindo China), EUA, Europa Ocidental. Estima-se uma demanda global de cerca de 10,6 milhões t/ano, frente a uma produção mundial total acima de 12,9 milhões t/ano, sendo 44% produzido na China.

O ácido acético pode ser fabricado de forma direta ou indireta. Quando fabricado de forma direta, ou seja, por uma rota que é destinada unicamente à sua produção é denominado *ácido virgem*; quando o ácido é recuperado de outros processos é chamado *recuperado*, embora, muitas vezes, seja de qualidade igual à

do ácido acético *virgem*, se devidamente purificado. O ácido acético *recuperado* representa uma importante fonte deste produto. Os maiores fornecedores deste tipo de ácido o produzem a partir da fabricação de acetatos de celulose, operações de álcool polivinílico e numerosos processos de acilação usando anidrido acético.

Em 2009, o ácido *recuperado* representou 24% do ácido acético usado na China, 31% nos EUA, cerca de 17% na Europa Ocidental e 50% no Japão, e continuará a depender, principalmente, dos níveis de produção de acetato de celulose e álcool polivinílico.

O ácido acético *virgem* é produzido, sinteticamente, a partir de vários processos e matérias-primas. A maior parte deste tipo de ácido é produzida pela carbonilação do metanol e muitas das novas plantas construídas utilizam essa tecnologia. Esse processo tem sido aperfeiçoado desde sua introdução, em 1968, e levou a muitas expansões da capacidade e muitas reduções no custo de produção (MALVEDA, 2010).

A Tabela 13 mostra os dados para a oferta e demanda mundial de ácido acético em 2009, dividido por países ou regiões.

Tabela 13: Oferta/demanda de ácido acético em 2009.

Oferta / Demanda mundial de Ácido Acético – 2009 (mil t)								
	Capacida de Anual	Produção				Consumo		Média anual da taxa de crescimento do consumo, 2009-2014 (%)
		Ácido virgem	Ácido Recuperado	Imp.	Exp.	2009	2014	
Estados Unidos	2.455	2.070	669	1	1.065	2.124	2.282	1.4
Canadá	0	0	0	20	1	20	20	0.5
México	0	0	n.d.	359	2	357	360	0.2
América Central e do Sul	103	63	n.d.	120	3	180	225	4.6
Europa Ocidental	715	845	255	442	31	1.511	1.666	2.0
Europa Central e Oriental	>470	295	n.d.	40	185	150	275	12.9
África	16	18	n.d.	6	7	17	20	3.3
Oriente Médio	675	138	n.d.	37	35	140	350	20.1
Japão	408	384	421	64	35	834	872	0.9
China	>5.739	2.200	763	298	65	3.196	4.426	6.7
Índia	267	250	31	353	13	621	640	0.6
República da Coréia	450	420	5	48	66	407	425	0.9
Malásia	500	367	5	4	330	46	53	2.9

Cingapura	>650	544	56	54	475	178	222	4.5
Taiwan	460	382	103	119	66	538	597	2.1
Ásia (outros)	n.d.	0	n.d.	248	1	247	263	1.3
Oceania	0	0	n.d.	4	neg	4	4	0.0
Total	**>12.908**	**7.975**	**>2.308**	**2.217**	**2.379**	**10.569**	**12.700**	**3.7%**

Fonte: MALVEDA, 2010.

O Brasil responde pela maior parcela do consumo e da produção de ácido acético na América Central e do Sul, conforme dito anteriormente. De toda a capacidade instalada na região (103 mil t/ano), o país é responsável por cerca de 60% (62 mil t/ano).

A China, os Estados Unidos, o resto da Ásia e a Europa Ocidental respondem pela maior parte do fornecimento de ácido acético. De toda a capacidade instalada mundial de ácido acético (virgem), 44% estão na China, seguido por 21% no resto da Ásia, 19% nos EUA e 6% na Europa Ocidental. Estas regiões somam 90% de toda a capacidade global.

Quanto à produção de ácido acético (virgem), a China é responsável por 28% da produção global, seguida por 29% do resto da Ásia, 26% dos EUA e 11% da Europa Ocidental. Estas regiões somam 94% da produção global.

A China responde pela maior parcela de consumo de ácido acético no mundo, com 30% da demanda total. O resto da Ásia representa 27% da demanda global, seguido por 20% nos EUA e 14% na Europa Ocidental. Estas regiões juntas superam 90% do consumo de ácido acético mundial.

A maioria do consumo global de ácido acético é para a produção do monômero acetato de vinila (33% do total para o ano de 2010). Este produto é usado na fabricação de polímeros para adesivos e revestimentos. O uso de ácido acético para a produção de anidrido acético responde por 18% do consumo mundial, seguido por 17% do consumo destinado à produção de ácido tereftálico (TPA) e também 17% para outros acetatos. O TPA é usado, principalmente, para a fabricação de embalagens e recipientes de politereftalato de etileno (PET) (MALVEDA, 2010).

A Tabela 14, a seguir, apresenta o consumo mundial de ácido acético por aplicação final em 2009.

Tabela 14: Consumo de ácido acético por aplicação em 2009.

Consumo de Ácido Acético por Aplicação (2009 - %)						
	VAM	Anidrido Acético	Ésteres de Acetato	TPA	Outros	Total
EUA	43	35	10	8	5	100
Canadá	0	0	n.d.	>95	n.d.	100
México	5	45	21	24	5	100
América Central e do Sul	0	10-15	75-85	0	<5	100
Europa Ocidental	33	24	22	9	12	100
Europa Central e Oriental	>50	0	n.d.	n.d.	n.d.	100
África	0	0	>90	0	<10	100
Oriente Médio	30-40	0	n.d.	20-30	30-40	100
Japão	47	35	7	6	4	100
China	28	11	22	16	23	100
Índia	4	8	14	19	56	100
Coréia do Sul	29	0	9	45	22	100
Malásia	0	0	21	56	23	100
Cingapura	68	0	31	0	1	100
Taiwan	61	0	3	35	1	100
Ásia (outros)	0	0	12	84	4	100
Oceania	0	0	0	0	100	100
Mundo	33	18	17	17	15	100

Fonte:MALVEDA, 2010.

É prevista uma taxa média de crescimento de 3-4% para o consumo mundial de ácido acético durante 2009-2014. A China será a maior responsável pelo aumento do mercado, com o aumento não só da sua capacidade instalada como também o seu consumo (6-7% ao ano); o resto da Ásia, os EUA e a Europa Ocidental apresentarão, cada um, crescimento limitado, de 1-2% por ano. Outros mercados menores, como o Oriente Médio, Europa Central e Oriental, além de América Central e do Sul mostrarão um forte crescimento nos próximos anos (MALVEDA, 2010).

4.1.3 Aplicações e setores demandantes:

O ácido acético é utilizado nos setores petroquímico, têxtil, de alimentos, corantes, tintas e farmacêutico. A Figura 12 apresenta a cadeia de valor do ácido acético.

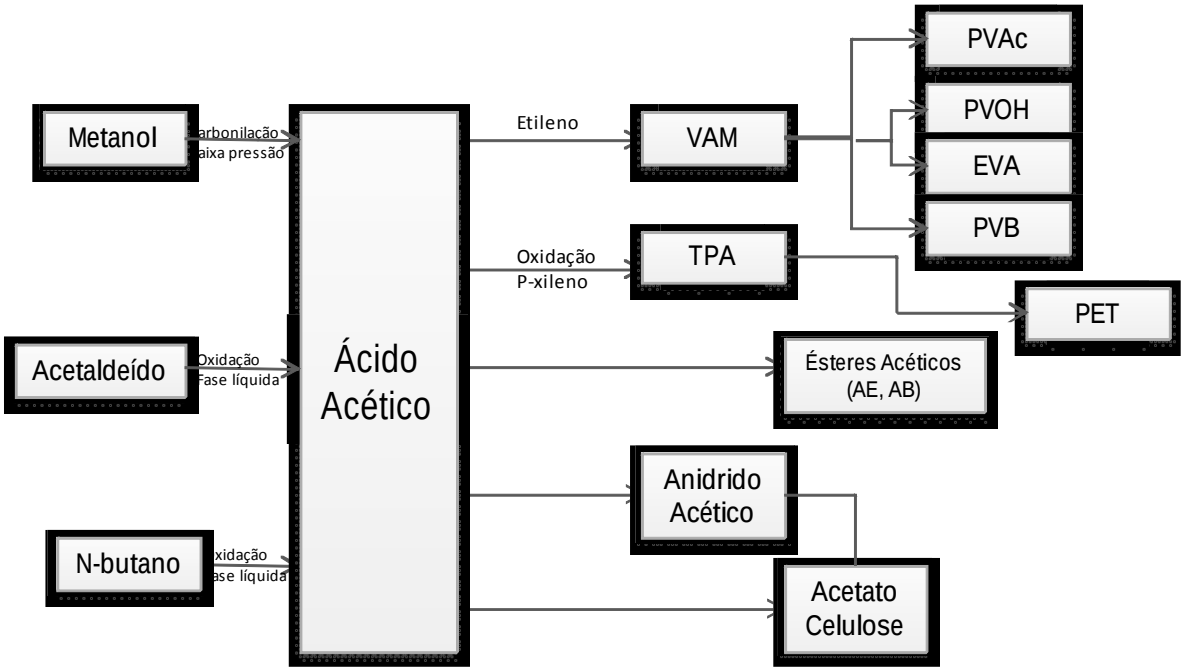


Figura 12: Cadeia de valores do ácido acético
Fonte: SCHOCAIR, 2010

Algumas aplicações são listadas na Tabela 15:

Tabela 15: Principais aplicações do ácido acético.

Principais aplicações do ácido acético	
VAM – Monômero Acetato de Vinila	Emulsões PVA
	Álcool polivinílico (PVOH)
	EVA, PVB
TPA – Ácido Tereftálico	Fibra poliéster
	Garrafas PET e plásticos
	Filme e fitas PET
Ésteres acéticos	Solventes para pinturas industriais
	Tintas de impressão
	Solventes de processo
Anidrido acético e acetato de celulose	Filtros para cigarro
	Fibras têxteis
	Plásticos

Fonte: SCHOCAIR, 2010

Além destas aplicações, o ácido acético também pode ser utilizado para limpeza e desinfecção, como condimento em saladas (vinagre), para síntese de perfumes e corantes, na obtenção de sais metálicos para a fabricação de defensivos agrícolas, para a produção de aspirina e em exames diagnósticos (HPV – vírus papiloma humano) (AQUINO, 2008).

Espera-se que o uso de ácido acético para produção de TPA mostre um bom crescimento anual no mundo todo, à medida que a demanda por PET aumenta.

Como já foi dito, na América Central e do Sul (principalmente Brasil), é estimado um crescimento anual de 4-5% no consumo de ácido acético, já que sua utilização para ésteres acéticos continua a crescer. A principal demanda de ácido acético é o crescimento das aplicações de VAM e TPA (MALVEDA, 2010).

4.1.3.1 *VAM – Monômero Acetato de Vinila:*

O monômero acetato de vinila não é produzido no Brasil.

De acordo com informações da ABIQUIM (Associação Brasileira de Indústria Química), este monômero parou de ser produzido no país em março de 2008. A única empresa que produzia era a CAN (Companhia Alcoolquímica Nacional). Anteriormente, esta unidade possuía uma capacidade instalada de 80.000 toneladas por ano (ABIQUIM, 2010).

Na reunião do Mercado Comum do Sul (Mercosul), realizada em Foz do Iguaçu (PR), em 15 de dezembro de 2010, foi aprovada, pela Resolução GMC no 58/10, a redução permanente da alíquota da Tarifa Externa Comum (TEC) do monômero de acetato de vinila (VAM), de 12% para 2%. A medida foi resultado do trabalho desenvolvido pela ABRAFATI (Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas) junto a várias entidades governamentais, tendo em vista que o produto não é mais fabricado na região do Mercosul (ABRAFATI, 2010).

4.1.3.2 *PVAc (acetato de polivinila)*:

No Brasil, há oito empresas que produzem PVAc: BASF (21.265 t/ano), Denver (8.400 t/ano), DFM (8.000 t/ano), EMZ Química (7.500 t/ano), IQT (6.400 t/ano), Neugel (n.d.), Oswaldo Cruz (46.800 t/ano) e Resinac (6.000 t/ano). A principal matéria-prima utilizada é o acetato de vinila (VAM), que é importado (ABIQUIM, 2010).

De acordo com relatório do *SRI Consulting*, em 2007, no Brasil, 53 toneladas de acetato de vinila foram utilizados para a produção de acetato de polivinila (PVA) e 8 toneladas foram destinadas à produção do copolímero etileno-acetato de vinila (EVA) (CHINN, 2008). Já em 2008, o Anuário da ABIQUIM, mostrou que todo o acetato de vinila consumido no Brasil foi utilizado como matéria prima para a produção do PVA. Este polímero é muito utilizado como adesivos para papel, madeira e materiais porosos. Já o EVA é um termoplástico produzido pela copolimerização de etileno e acetato de vinila e é destinado aos setores de vestuário e calçados, embalagens, filmes flexíveis, entre outros.

Em 2008, o Brasil era o maior consumidor de acetato de vinila, entre os países da América do Sul, representando cerca de 50% de todo o volume consumido. Quando ainda havia a produção, o Brasil era o único país da América do Sul a produzir acetato de vinila.

4.1.3.3 *Anidrido Acético*:

O anidrido acético não é produzido no Brasil (ABIQUIM, 2010). A última unidade de produção de anidrido acético em funcionamento no país, pertencente à Rhodia, foi desativada em 2001.

É possível observar, pelo gráfico da Figura 13, que as importações brasileiras de anidrido acético aumentaram desde o fechamento da planta da Rhodia, em 2001.

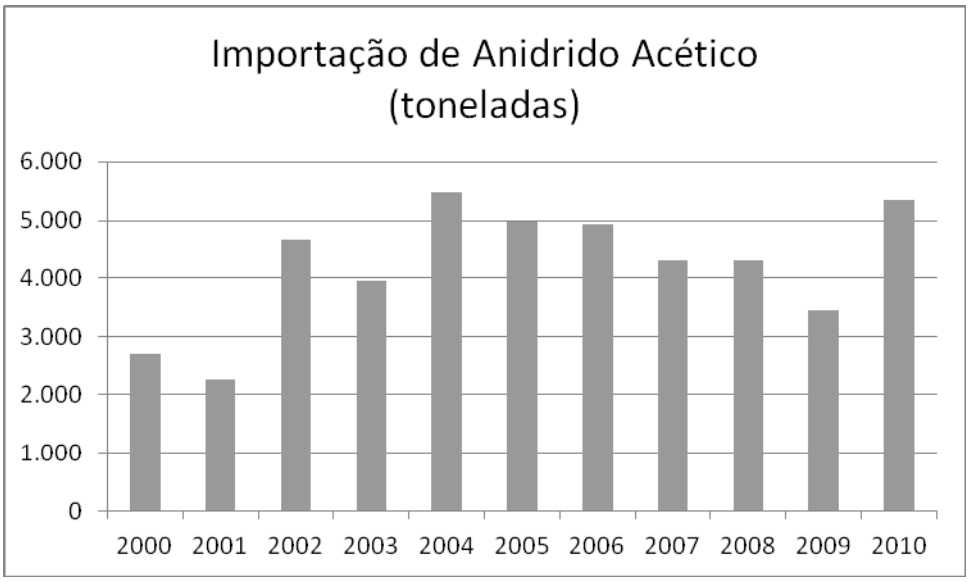


Figura 13: Importação de anidrido acético.
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Sistema Aliceweb (MDIC).

4.1.3.4 *PET e TPA:*

O mercado de PET brasileiro está em expansão. Ele apresentou um crescimento do consumo aparente de 7,4%, de 2008 a 2009. As embalagens para refrigerantes, água e óleos foram responsáveis pelo uso de aproximadamente 90% do total de resina virgem colocada no mercado brasileiro, em 2009 (471 mil toneladas).

A Figura 14 apresenta a evolução do consumo de resina PET, de 2000 a 2009, e mostra a sua expansão ao longo dos anos.

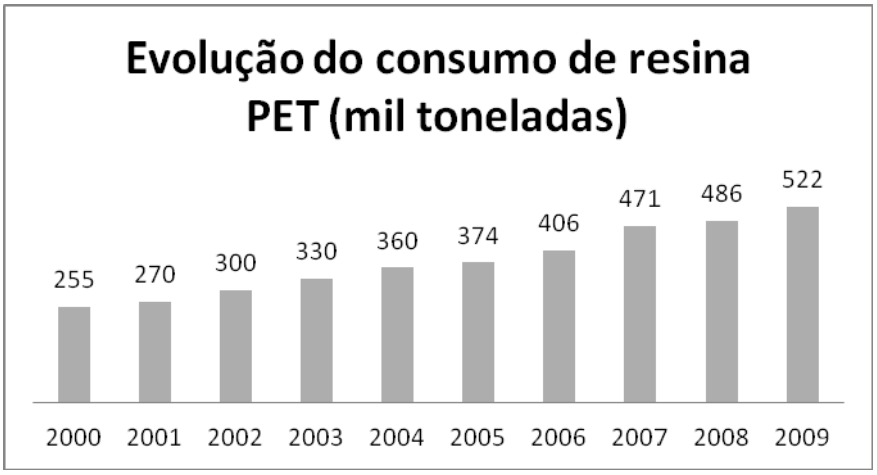


Figura 14: Evolução do consumo de resina PET no Brasil.
Fonte: Elaboração própria a partir de dados da ABIPET.

Segundo dados da figura, o mercado brasileiro de PET cresceu, em média, 8,3%, de 2000 a 2009. A perspectiva de consumo para o ano de 2010 dava continuidade a esse crescimento (8,2% de 2009 a 2010), com 565 mil toneladas no ano.

Para acompanhar o crescimento do mercado, é preciso que a capacidade produtiva de PET no Brasil também cresça. A Figura 15 mostra a capacidade produtiva de PET no país:

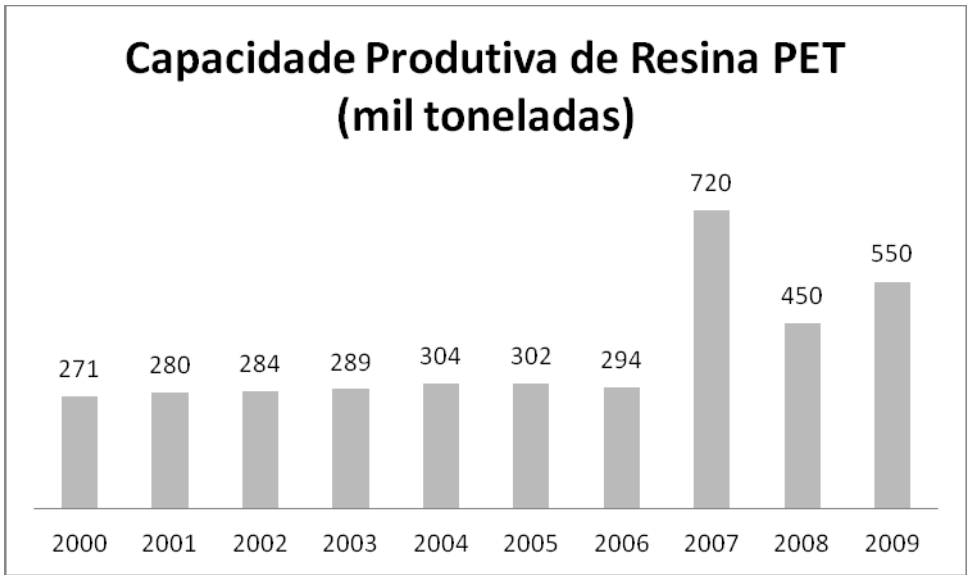


Figura 15: Evolução da capacidade produtiva de resina PET no Brasil.
Fonte: Elaboração própria a partir de dados da ABIPET, 2011.

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET), os dados para o ano de 2010 e 2011 se manteriam iguais aos de 2009 (550 mil t/ano). O crescimento da capacidade produtiva brasileira se daria a partir de 2012, atingindo 850 mil t/ano em 2012 e 1 milhão t/ano em 2013.

Quanto aos produtores no Brasil, existe uma empresa que produz PET grau fibra – a M&G Fibras – e duas que produzem PET grau garrafa: a M&G Polímeros e a Petroquímica Suape. As Tabelas 16 e 17 mostram dados da produção de PET no país (ABIQUIM, 2010).

Tabela 16: Empresas produtoras de PET no Brasil.

Produção Brasileira de PET					
Empresa	**Produto**	**Principais matérias-primas**	**Principais aplicações**	**Capacidade instalada (mil t/ano)**	**Localização**
M&G Fibras	PET grau fibra	TPA e monoetilenoglicol	Malharias, tecidos	90	Poços de Caldas, MG e Cabo de Santo Agostinho, PE.
PetroquímicaSuape	PET grau garrafa	TPA e monoetilenoglicol	Vasilhames	450	Suape, PE
M&G Polímeros	PET grau garrafa	TPA e monoetilenoglicol	Vasilhames	550	Ipojuca, PE

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Guia da Indústria Química (ABIQUIM, 2010).

Tabela 17: Projetos de investimento em PET no Brasil.

Projetos de Investimentos					
Empresa	**Capacidade de produção (milhares t/ano)**		**Localização**	**Previsão de Conclusão**	**Estágio**
	Atual	Futura			
COMPERJ – Complexo petroquímico do Rio de Janeiro (Petrobrás/ Ultra/ outros parceiros em definição)	-	600	Itaboraí, RJ	2013	Planejado / em estudo

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Anuário da Indústria Química Brasileira (ABIQUIM, 2009).

No entanto, não basta apenas aumentar a capacidade de produção de PET sem aumentar também a da sua principal matéria-prima: o ácido tereftálico (TPA).

Há duas empresas que produzem o ácido tereftálico (TPA) no país: a Petroquímica Suape e a Tereftálicos. Segundo a ABIQUIM, existe a perspectiva de crescimento do setor, com um projeto de investimento no Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ) para a produção de TPA, que está previsto para ser concluído em 2013. As Tabelas 18 e 19 mostram dados da produção de TPA no Brasil.

Tabela 18: Empresas produtoras de TPA no Brasil.

Produção Brasileira de TPA				
Empresa	**Principais matérias-primas**	**Principais aplicações**	**Capacidade instalada (mil t/ano)**	**Localização**
Petroquímica Suape	Ácido acético e p-xileno	Poliéster saturado	700	Suape, PE
Tereftálicos	p-xileno	Poliéster saturado	250	Paulínia, SP

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Guia da Indústria Química (ABIQUIM, 2010).

Tabela 19: Projetos de investimento em TPA no Brasil.

Projetos de Investimentos					
Empresa	**Capacidade de produção (mil t/ano)**		**Localização**	**Previsão de Conclusão**	**Estágio**
	Atual	Futura			
COMPERJ – Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (Petrobrás/ Ultra/ outros parceiros em definição)	-	500	Itaboraí, RJ	2013	Planejado / em estudo

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Anuário da Indústria Química Brasileira (ABIQUIM, 2009).

4.1.4 Investimentos no setor:

Segundo a ABIQUIM (2010), não há nenhuma previsão de investimento na produção de ácido acético no país até 2014. A capacidade instalada de produção deste ácido gira em torno de 62 mil t/ano.

No entanto, a Petrobrás anunciou, em janeiro de 2011, que passará a produzir ácido acético. Ela está investindo, inicialmente, R$ 3 bilhões na construção do complexo Gás-Químico, em Linhares, Espírito Santo. Ele produzirá Uréia (fertilizante), Metanol (biodiesel e formaldeído), Formaldeído (resinas termofixas para madeiras e móveis), Ácido Acético (tintas e solventes), Ácido Fórmico (indústria do couro – curtumes). O ácido acético será produzido via gás natural, logo o provável processo de produção seria a carbonilação do metanol. A capacidade produtiva estimada será de 219 mil t/ano (PETROBRAS, 2011).

4.1.4.1 *Substituição das Importações:*

Como foi dito no item anterior, não há anúncios formais de investimentos para o setor no próximo triênio. Porém há um investimento anunciado pela Petrobras para produção de 219 mil t/ano de ácido acético sem previsão de início de operação, via rota não-renovável. Este investimento supriria, teoricamente, a quantidade média importada de ácido acético e seus derivados (cerca de 121 mil toneladas e 101 mil toneladas em 2010, respectivamente).

Apesar destas previsões, existe hoje uma oportuna lacuna para a substituição de importações, impactando não só no produto estudado como também no restante da cadeia.

4.1.5 Processos de obtenção do ácido acético:

O ácido acético pode ser obtido industrialmente pelos seguintes procedimentos:

4.1.5.1 *Oxidação de hidrocarbonetos saturados:*

Este procedimento pode, em princípio, ser aplicado à oxidação de todos os hidrocarbonetos alifáticos ou suas misturas, que contenham de 4 a 8 átomos de carbono na molécula. Na prática, os processos industriais partem, preferencialmente, do butano e de frações leves do petróleo. A oxidação do butano é efetuada a temperaturas da ordem de 95 – 100ºC, sob pressão de 10 – 54 atm. O agente oxidante é o oxigênio ou ar. A reação de oxidação do butano pode ser catalisada por sal de cobalto (Celanese) ou não catalisada (Hüls).

A oxidação de frações leves é efetuada por meio de ar em reatores em forma de torres, a temperaturas de 180 – 185ºC e pressões de 45 – 50 atm. Além do ácido acético, são formados: ácido fórmico, ácido propiônico, ácido butírico e ácido succínico. A utilização de catalisador de cobalto aumenta o rendimento em ácido acético (CEPED, 2006).

4.1.5.2 *Oxidação de n-butenos:*

Ao contrário da oxidação de butano, a oxidação direta dos n-butenos não fornece uma boa seletividade na formação do ácido acético. A passagem intermediária por acetato de butila secundário permite evitar a formação de subprodutos.

Na prática industrial, parte-se de uma fração C_4 proveniente do craqueamento a vapor da nafta, de onde o butadieno e o isobuteno são extraídos. A carga que contém n-butenos é misturada ao ácido acético e acetato de butila. A mistura é levada a um reator a 110ºC e 15 – 20 atm. O acetato de butila formado é retirado continuamente do reator, sendo submetido à craqueamento em fase líquida, na presença de ar ou oxigênio, com ausência de catalisador. O ácido acético formado é destilado azeotropicamente e separado do acetato de butila. O processo foi desenvolvido pela Bayer (CEPED, 2006).

4.1.5.3 *A partir do eteno*:

O ácido acético pode ser obtido a partir do eteno por oxidação direta ou via acetaldeído.

Os processos baseados na oxidação direta do eteno em fase vapor estão ainda sendo estudados. É o caso da Halcon International que, utilizando um catalisador de pentóxido de vanádio, conseguiu 60% de rendimento na produção de ácido acético. Algumas empresas japonesas afirmam ter alcançado 90% usando um catalisador de cloreto de paládio/carvão ativado. A Union Carbide revelou ter alcançado boa eficiência na oxidação direta de eteno, chegando a uma mistura de acetaldeído/ácido acético, 90% superior em ácido acético. A National Distillers também afirma ter atingido 90% de eficiência com uso de um catalisador de ácido fosfórico/paládio suportado em alumina.

Na oxidação de eteno a ácido acético, via acetaldeído, o eteno é inicialmente oxidado com ar para a produção de acetaldeído pelo processo Wacker. A reação é conduzida à temperatura de 125 – 130ºC e à pressão de 24,9 atm. O acetaldeído formado é oxidado em fase líquida com ar. No processo da Hoechst, o oxigênio diluído com ar e acetaldeído reagem a 66ºC e à pressão atmosférica, produzindo

ácido acético, que é recuperado e purificado em um sistema de três colunas de destilação (CEPED, 2006).

4.1.5.4 *Via fermentativa:*

Embora o ácido acético seja produzido em grandes quantidades através de processos petroquímicos e utilizado para diversas aplicações, a produção de vinagre é realizada através da fermentação oxidativa de etanol, o qual é também obtido por fermentação. Estima-se que cerca de 1,9 milhões de litros de vinagre contendo cerca de 10% de ácido acético (aproximadamente 190 mil toneladas de ácido acético) sejam produzidas anualmente através de processos fermentativos. O vinagre assim obtido é utilizado principalmente como condimento de cozinha ou para a fabricação de molhos.

Na fermentação acética, o microorganismo *Mycoderma aceti* produz uma enzima alcooloxidase que catalisa soluções alcoólicas, principalmente o vinho, produzindo uma solução aquosa de ácido acético, o vinagre (CARVALHO et al, 2005).

$$CH_3 - CH_2 - OH + O_{2\,(ar)} + \text{enzima} \rightarrow CH_3 - COOH + H_2O \text{ (vinagre)}$$

4.1.5.5 *Carbonilação do metanol:*

Atualmente, a carbonilação do metanol é responsável pela maior produção mundial de ácido acético – cerca de 80%. Nesse processo, o ácido acético é produzido misturando-se CO, metanol e água em um reator catalítico. A reação de carbonilação está descrita a seguir:

$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$$

Apesar da tecnologia do processo de carbonilação do metanol pertencer a BP, ela já está em domínio público. No entanto, a produção do catalisador de síntese e o elevado custo de capital desse processo, dificultam a disseminação do mesmo para outros centros de produção. Além disso, o acesso a gás natural

competitivo e com garantia de aprovisionamento de longo prazo limita o surgimento de novas plantas.

A principal vantagem deste processo está na escala de produção, que reduz significativamente os custos unitários (AQUINO, 2008).

4.1.5.6 *Oxidação do acetaldeído (via alcoolquímica)*:

A oxidação do acetaldeído é um dos processos mais antigos para a produção comercial de ácido acético. Grande parte da histórica capacidade européia de produção de ácido acético era baseada no acetaldeído, embora a carbonilação do metanol, tenha hoje uma participação majoritária. No final de 1991, a oxidação do acetaldeído já não era mais responsável por nenhuma capacidade de produção do ácido acético norte-americana. As unidades mexicanas baseadas no acetaldeído são ociosas. No entanto, a América Central e do Sul possuem uma quantidade significativa de unidades que utilizam esse processo, principalmente o Brasil. A Europa e a China possuem uma pequena parte de suas respectivas capacidades baseadas no acetaldeído. Esse processo responde por menos de 10% da capacidade global e seu uso está diminuindo.

A oxidação do acetaldeído é obtida com ar ou oxigênio na presença de acetato de manganês, formando ácido acético.

Os processos convencionais de oxidação do acetaldeído envolvem a oxidação com ar de uma solução de ácido acético contendo 5 – 15% de acetaldeído, em presença de acetato de manganês dissolvido a 50 – 80°C, sob pressão de 8 – 10 atm. Os produtos da reação são destilados e os gases, incluindo acetaldeído não convertido, acetato de metila, acetona, óxidos de carbono e nitrogênio, são removidos. É obtido ácido acético glacial. A purificação final é feita por destilação na presença de permanganato de potássio, dicromato de sódio ou oxidantes similares. A conversão do acetaldeído a ácido acético é normalmente superior a 90% e a seletividade é maior que 94%. O rendimento do processo é, tipicamente, de 95%. Podem ser utilizadas duas variantes deste processo: contínua e descontínua.

$$\boxed{CH_3COH + 1/2\ O_2 \rightarrow CH_3COOH}$$

No Brasil, a maior parte da capacidade de produção de ácido acético é baseada na oxidação do acetaldeído, obtido a partir da oxidação do etanol da cana-de-açúcar. Na China e na Índia, uma quantidade relativamente menor de produtores também utiliza o etanol para a produção de ácido acético. No geral, estima-se que 8-10% da capacidade global de ácido acético é baseada no etanol, especialmente em regiões como a América Central e do Sul, China, Índia e outros países asiáticos. No entanto, fontes da indústria observam que a maioria dessa capacidade não é utilizada, devido à falta de competitividade econômica frente à carbonilação do metanol (CEPED, 2006 e SHOCAIR, 2010).

A Tabela 20 apresenta a capacidade mundial de produção de ácido acético, dividida pelos processos de produção utilizados.

Tabela 20: Capacidade anual de ácido acético virgem no mundo por tecnologia em 2009.

Capacidade Anual de Ácido Acético no Mundo por Tecnologia – 2009 (%)	
Carbonilação do Metanol*	80
Via etanol	8-10
Oxidação do Acetaldeído	5-7
Outros	5
Total	**100%**

*Inclui coproduto da carbonilação do acetato de metila
Fonte: MALVEDA, 2010.

Os dados comprovam o domínio da rota de carbonilação do metanol no cenário mundial. Este processo demonstra ser 30% mais competitivo do que os outros. No Brasil, entretanto, o baixo preço do etanol torna a oxidação do acetaldeído um processo viável e competitivo, sendo esta a rota predominante no país (SCHOCAIR, 2010).

4.1.6 Conclusões do capítulo:

O ácido acético é um intermediário químico com ampla aplicação industrial que, nos últimos anos, tem sido importado pelo país a uma quantidade média de 100 mil t/ano. Como visto anteriormente, a capacidade instalada, atualmente, de 62 mil t/ano, não é capaz de suprir a demanda brasileira pelo produto, tornando a balança comercial do ácido acético deficitária. Isto sugere que, em princípio, haveria espaço para novos investimentos no setor. Por outro lado, apesar de existir uma rota tecnologicamente madura de produção do ácido acético renovável (oxidação do acetaldeído), esta ainda não é competitiva frente a rota petroquímica (carbonilação do metanol) que tem como vantagem a economia de escala, apesar de utilizar gás de síntese, que sempre representa altos custos de operação, face à grande demanda energética para sua geração. Além disso, existe um investimento da Petrobras para a produção deste ácido via carbonilação de metanol com uma capacidade produtiva estimada de 219 mil t/ano, o que seria suficiente para suprir, baseando-se nos números atuais, o mercado interno.

4.2. Ácido Acrílico:

O ácido acrílico foi primeiro produzido em 1930, a partir da oxidação da acroleína. Diversas rotas tecnológicas alternativas foram desenvolvidas desde então e, atualmente, o processo mais empregado é o de oxidação catalítica do propeno, rota que tem como intermediário a mesma acroleína (C_3H_4O). O ácido acrílico é comercializado em duas classes de pureza: ácido acrílico bruto (AAB), com pureza entre 96% a 97%, e o ácido acrílico glacial (AAG), com pureza superior a 99%.

Seus principais derivados são os ésteres produzidos pela reação do ácido acrílico com um álcool, sendo os mais comuns os acrilatos de metila, etila, butila e 2-etil-hexila e poli(acrilato de sódio), que integra o grupo dos polímeros superabsorventes (SAP).

O ácido acrílico e os acrilatos são monômeros com capacidade de gerar polímeros e copolímeros com um amplo leque de propriedades. Tais propriedades propiciam a utilização desses produtos em diversas aplicações, destacando-se: revestimentos, tintas, têxteis, adesivos, plásticos, produtos de higiene (fraldas e absorventes), detergentes, dispersantes, floculantes, dentre outros.

4.2.1 Produção e Mercado Nacionais e Comércio Exterior:

Não há produção de ácido acrílico no Brasil. Foi realizado um levantamento dos dados de produção, importação, exportação e consumo aparente para o ácido acrílico e alguns de seus derivados. Na Tabela 21 a seguir, é possível observar um aumento considerável do consumo aparente de ácido acrílico ao longo dos últimos dez anos.

Tabela 21: Acompanhamento do mercado nacional de ácido acrílico

Ano	Produção (t)	Importação (t)	Exportação (t)	Consumo Aparente (t)
2000	-	11.000	2	11.000
2001	-	18.000	25	18.000
2002	-	31.000	20	31.000
2003	-	32.000	6	32.000
2004	-	34.000	42	34.000
2005	-	41.000	58	41.000
2006	-	36.000	6	36.000
2007	-	41.000	47	41.000
2008	-	48.000	11	48.000
2009	-	45.000	10	45.000
2010	-	54.000	12	54.000

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Anuário da Indústria Química Brasileira (ABIQUIM, 2009); Sistema Aliceweb (MDIC).

Apesar de não ter sido identificada a produção de ácido acrílico no país, é possível observar um pequeno volume exportado do produto. Este fato pode acontecer, pois algumas empresas importam e exportam o mesmo produto.

Existem investimentos no setor que serão detalhados mais a diante.

4.2.1.1 *Acrilatos:*

A empresa Unigel possui uma unidade multipropósito com capacidade para 15.000 t/ano de acrilatos de metila e etila, mas que foi paralisada em abril de 2006. A rota tecnológica dessa unidade utilizava a acrilonitrila como matéria-prima.

Com relação ao acrilato de butila, ressalta-se que as informações da produção nacional não são divulgadas pela BASF (única empresa produtora nacional identificada). As informações disponíveis limitam-se a capacidade instalada de 50 mil t/ano, utilizando tecnologia própria.

4.2.1.2 *Polímero super-absorvente (SAP):*

De acordo com o Guia da Indústria Química (ABIQUIM) de 2010, as seguintes empresas, listadas na Tabela 22, produzem o poliacrilato de sódio, mais conhecido como SAP:

Tabela 22: Produtores nacionais de SAP

Empresa	Capacidade Instalada (t/ano)	Localização	Aplicação
Lamberti Brasil	3.000 (m)	Nova Odessa - SP	Petrolífero, Têxtil, Tratamento de água
Miracema-Nuodex	720	Campinas - SP	n.d.
Nalco	7.040 (m)	Suzano – SP	Tratamento de água
Oxiteno	15.000 (m)	Tremembé - SP	Papel e Celulose, Petrolífero, Tintas e vernizes, Tratamento de água
Produquímica	1.000	São José dos Campos – SP	Açúcar e Álcool, Mineração, Tratamento de água
Qualitech Química	200	Paulínia – SP	Sabões e detergentes, Têxtil
Resinac	1.200 (m)	Jandira - SP	Têxtil, Tratamento de Água
Rohm and Haas	15.000	Jacareí - SP	Cosméticos, Mineração, Papel e Celulose, Sabões e detergentes, Têxtil, Tintas e vernizes, Tratamento de água

(m) multipropósito
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Guia da Indústria Química (ABIQUIM, 2010).

4.2.2 Importações:

A partir de dados de volumes e valores de importação do ácido acrílico para o intervalo de 2004 a 2010, foi possível estimar o preço de importação (US$ FOB/t), conforme apresentado na Figura 16.

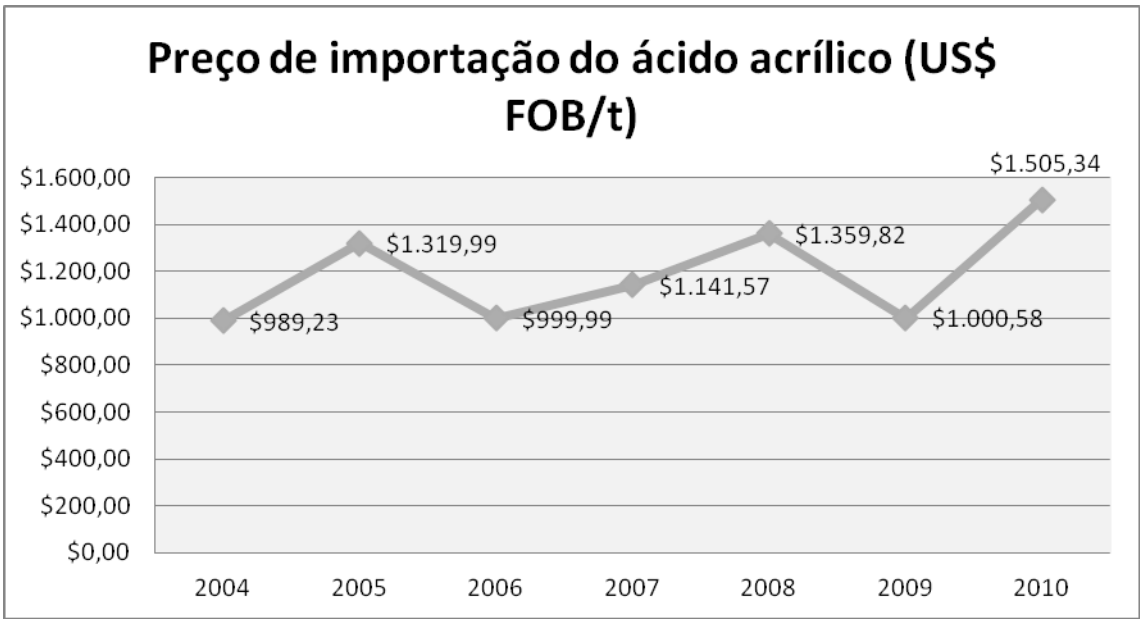


Figura 16: Preço de importação do ácido acrílico
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do sistema Aliceweb (MDIC).

Como no Brasil não há produção do ácido acrílico, a demanda local é inteiramente atendida por importações. O gráfico da Figura 17 exibe as importações (t/ano) entre os anos de 2005 e 2010 por país. É possível observar uma queda acentuada das importações oriundas dos Estados Unidos. Em contrapartida, a cada ano, aumentam as importações do ácido acrílico chinês. Em 2010, a Bélgica foi o maior exportador de ácido acrílico para o Brasil.

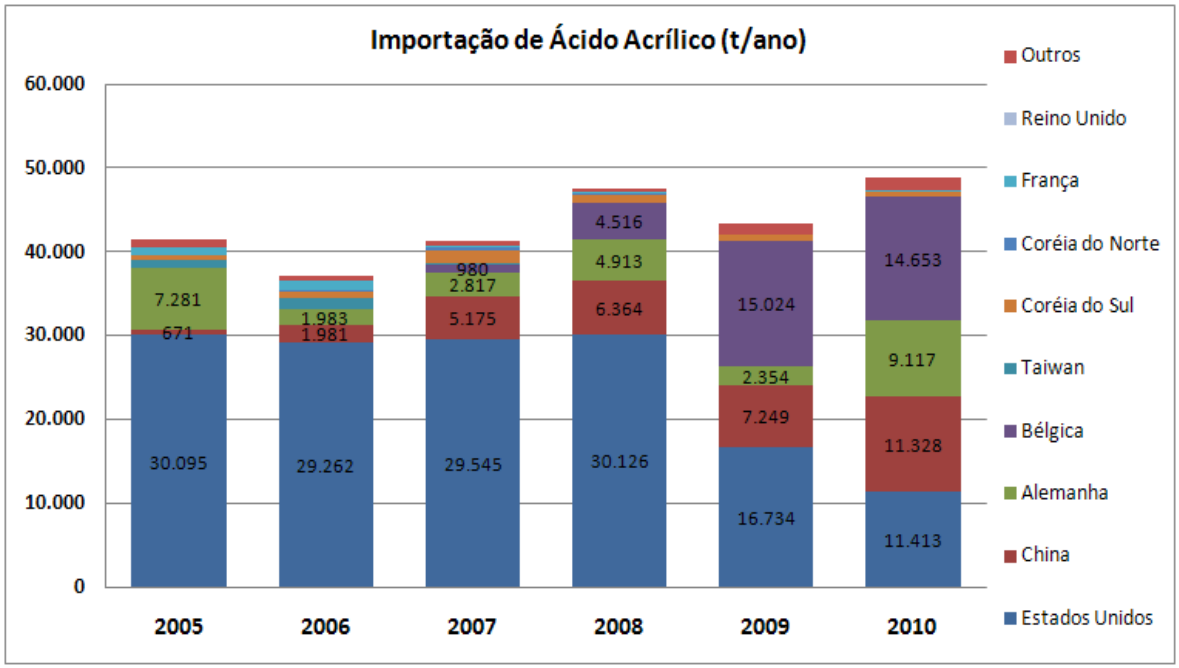


Figura 17: Importação de ácido acrílico (t/ano)
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do sistema Aliceweb (MDIC).

Como resultado de preços e volumes mais elevados (Figs. 16 e 17), as importações brasileiras ultrapassaram o patamar de US$ 80 milhões no ano de 2010, quase o dobro do valor total atingido em 2009 (US$ 45 milhões), como pode ser observado na Figura 18.

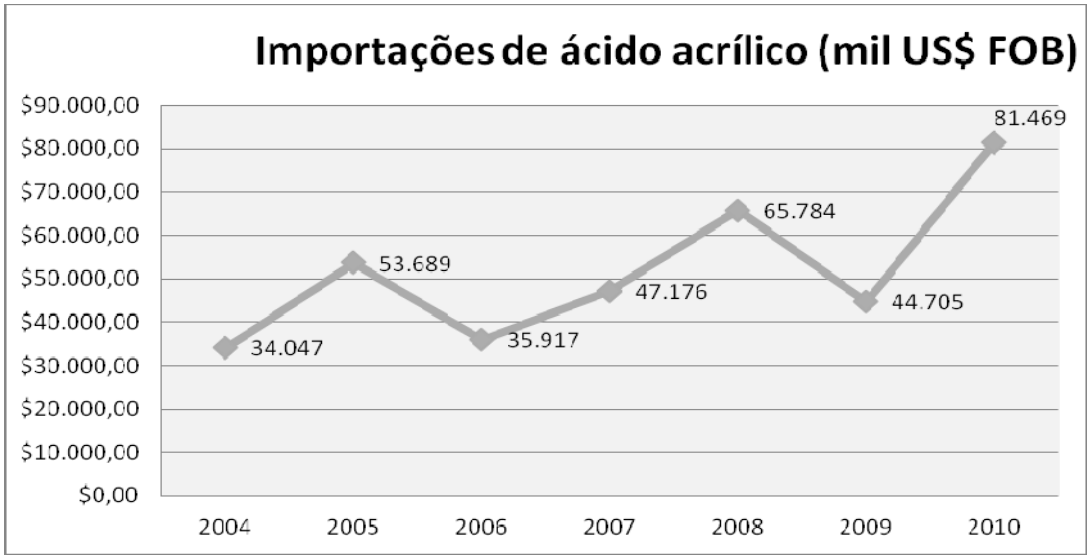


Figura 18: Importação de Ácido Acrílico (mil US$ FOB)
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do sistema Aliceweb (MDIC).

Os dados de importações e exportações de ácido acrílico e seus derivados para o ano de 2010, conforme apresentado na Tabela 23, mostram que a balança comercial para este grupo de produtos foi deficitária. Daí decorre a oportunidade de investimento neste setor da indústria química brasileira.

Tabela 23: Balança comercial do ácido acrílico e seus derivados (2010)

NCM	Descrição do Produto	Exportação US$ FOB (2010)	Importação US$ FOB (2010)	Saldo US$ FOB (2010)
29161110	Ácido Acrílico	$ 63.080,00	$ 81.469.054,00	- $ 81.405.974,00
29161120	Sais do Ácido Acrílico	$ 60.516,00	$ 214.240,00	- $ 153.724,00
29161210	Ésteres de metila do Ácido Acrílico	$ 12.168,00	$ 592.999,00	- $ 580.831,00
29161220	Ésteres de etila do Ácido Acrílico	$ 15.264,00	$ 25.740.258,00	- $ 25.724.994,00
29161230	Ésteres de butila do Ácido Acrílico	$ 5.131.132,00	$ 39.886.353,00	- $ 34.755.221,00
29161240	Ésteres de 2-etilexila do Ácido Acrílico	$ 492.676,00	$ 39.317.513,00	- $ 38.824.837,00
29161290	Outros ésteres do Ácido Acrílico	$ 202.628,00	$ 24.562.673,00	- $ 24.360.045,00
39069044	Poliacrilato de sódio, em blocos irregulares	$ 422.629,00	$ 140.229.131,00	- $ 139.806.502,00
48184010	Fraldas	$ 12.840.701,00	$ 22.706.437,00	- $ 9.865.736,00
48184020	Tampões higiênicos	$ 12.390,00	$ 2.140.612,00	- $ 2.128.222,00
48184090	Outros - Absorventes e tampões higiênicos, fraldas para bebês e artigos higiênicos semelhantes	$ 27.958.321,00	$ 7.556.373,00	$ 20.401.948,00
56011000	Absorventes e tampões higiênicos, fraldas para bebês e artigos higiênicos semelhantes	$ 5.940.391,00	$ 1.056.047,00	$ 4.884.344,00
			Total:	**- $ 332.319.794,00**

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do sistema Aliceweb (MDIC)

A seguir, são detalhados dois grupos químicos derivados do ácido acrílico: os acrilatos e o polímero super-absorvente (SAP).

4.2.2.1 *Acrilatos:*

As importações brasileiras de acrilatos podem ser observadas na Figura 19. A importação do acrilatos de etila sofreu um pequeno aumento a partir do ano de 2007, o que pode ser explicado pela paralisação da planta da Unigel.

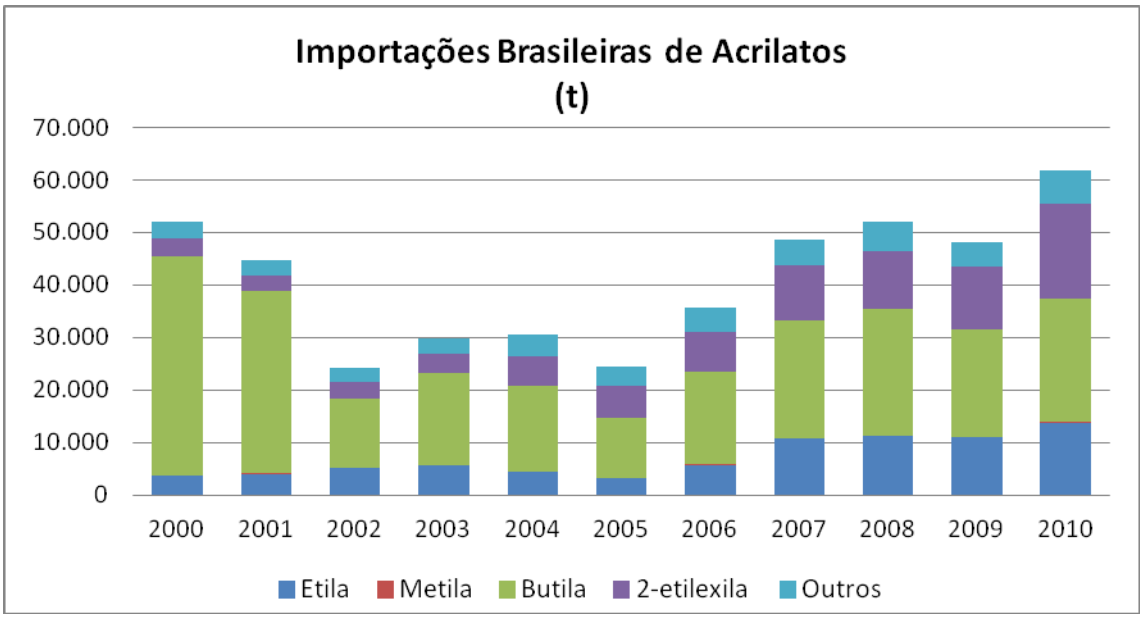


Figura 19: Importações brasileiras de acrilatos.
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do sistema Aliceweb (MDIC).

O valor das importações brasileiras no ano de 2010 foi de US$ 130 milhões e o preço médio dos acrilatos foi de US$ 2.107 FOB por tonelada.

4.2.2.2 *Polímero super-absorvente (SAP):*

A demanda brasileira do poliacrilato de sódio, mais conhecido como SAP, é atendida em sua maioria pelas importações, conforme explicitado na Figura 20.

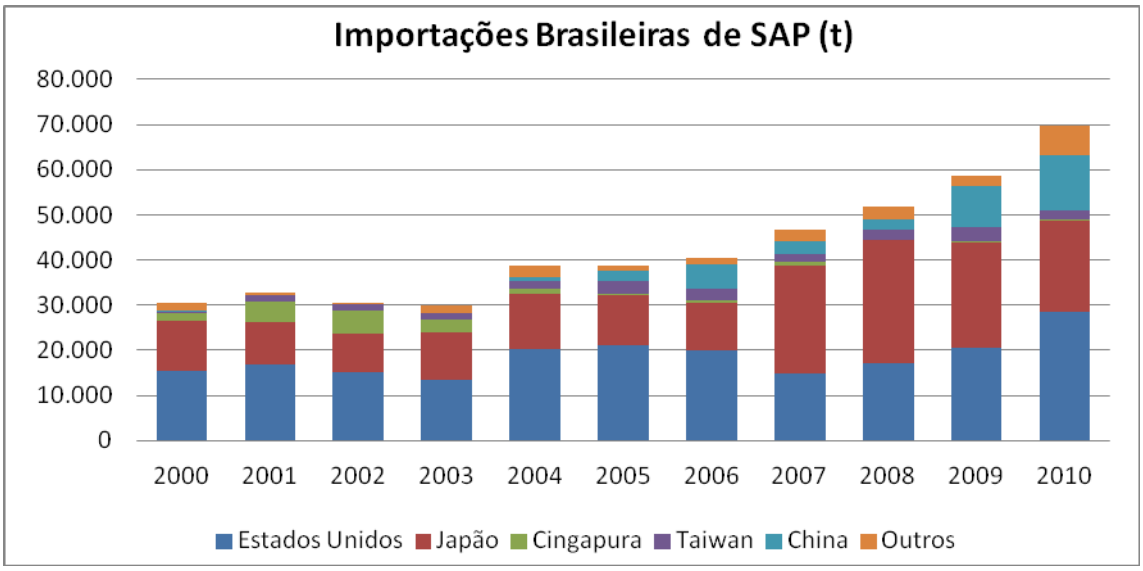


Figura 20: Importações brasileiras de SAP
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Sistema Aliceweb (MDIC)

Os dois principais fornecedores são os EUA e o Japão.

Em média, nos últimos três anos, foram importadas 60 mil toneladas de SAP por ano a um preço médio de US$ 1.854 FOB por tonelada.

4.2.3 Panorama Mundial:

A capacidade mundial de produção de ácido acrílico em 2006 foi de 4,5 milhões de toneladas. Já a produção dos ésteres de ácido acrílico alcançou 4,3 milhões de toneladas e a capacidade mundial de produção do polímero superabsorvente (SAP) foi de 1,6 milhões de toneladas (GLAUSER, et al, 2007). A Tabela 24 apresenta a oferta e a demanda mundial de ácido acrílico e de seus ésteres:

Tabela 24: Oferta/Demanda Mundial de Ác. Acrílico e seus Ésteres em 2006 (mil t)

	Capacidade Instalada	Capacidade utilizada (%)	Produção	Importação	Exportação	Consumo real
Canadá						
Ácido Acrílico Bruto	0	-	0	3	0	3
Ésteres Acrílicos	0	-	0	39	0	39
México						
Ácido Acrílico Bruto	45	100	45	6	neg	51
Ésteres Acrílicos	50	98	49	46	42	53
Estados Unidos						
Ácido Acrílico Bruto	1355	99	1200	6	71	1135
Ésteres Acrílicos	1053	99	1043	91	372	762
Brasil						
Ácido Acrílico Bruto	0	-	0	36	neg	36
Ésteres Acrílicos	65	94	61	31	3	89
Europa Ocidental						

Ácido Acrílico Bruto	1086	71	774	70	10	834
Ésteres Acrílicos	770	72	557	198	38	717
Europa Oriental						
Ácido Acrílico Bruto	80	89	71	1	17	55
Ésteres Acrílicos	97	85	82	20	77	25
África e Oriente Médio						
Ácido Acrílico Bruto	80	95	76	5	13	68
Ésteres Acrílicos	115	78	90	38	51	77
Japão						
Ácido Acrílico Bruto	520	99	517	7	33	491
Ésteres Acrílicos	410	55	224	54	22	256
Resto da Ásia						
Ácido Acrílico Bruto	1350	46	616	40	-	656
Ésteres Acrílicos	1733	32	547	-	92	455
Mundo						
Ácido Acrílico Bruto	4516	71	3299	174	144	3329
Ésteres Acrílicos	4293	62	2653	517	697	2473

Fonte: GLAUSER et al., 2007.

Pode-se destacar que os Estados Unidos e o Japão são os países que apresentam o maior volume de produção e consumo.

As Figuras 21 e 22 fornecem a distribuição da capacidade mundial para ácido acrílico bruto e para seus ésteres.

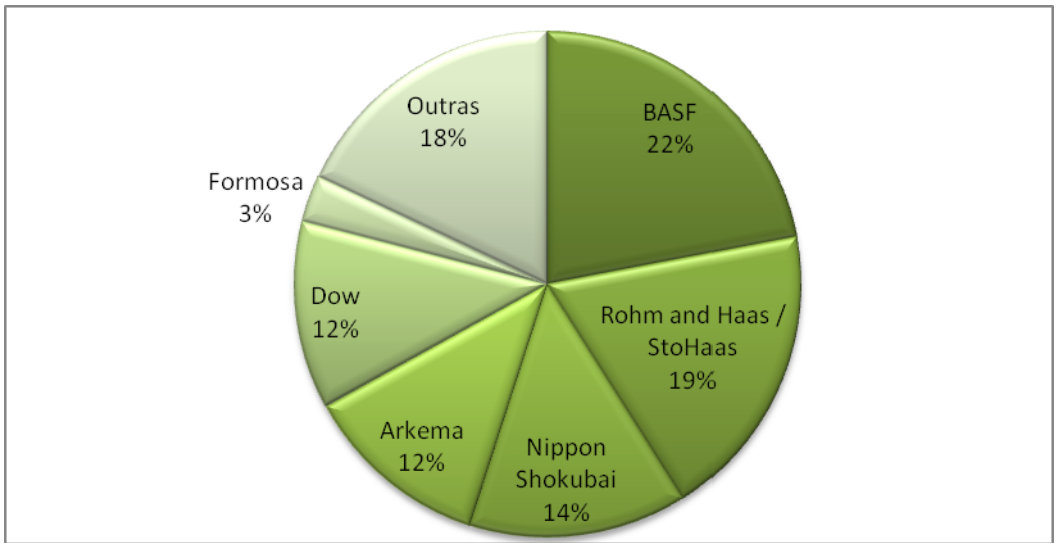


Figura 21: Capacidade mundial de Ácido Acrílico Bruto por empresa (2006)
Fonte: GLAUSER et al., 2007.

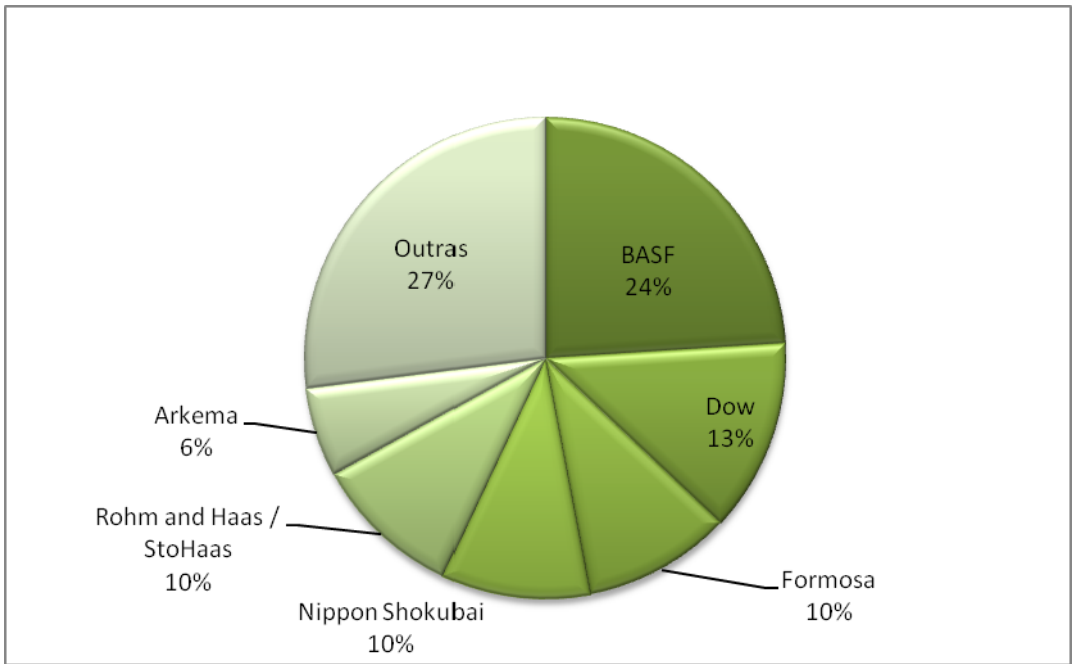


Figura 22: Capacidade mundial de Acrilatos por empresa (2006)
Fonte: GLAUSER et al., 2007.

Os maiores mercados de ácido acrílico são os ésteres acrílicos, polímeros superabsorventes e outros ácidos poliacrílicos. A Tabela 25 apresenta o consumo dos produtos finais de ácido acrílico e ésteres nas principais regiões produtoras ao longo de 2006.

Tabela 25: Consumo de ácido acrílico e ésteres por região e aplicação final (2006)

Consumo de ácido acrílico e seus ésteres por região e aplicação final (2006) (mil toneladas, ácido acrílico bruto equivalente)				
	Estados Unidos	**Europa Ocidental**	**Japão**	**Total**
Ácido poliacrílico				
Polímero Superabsorvente	330	270	308	908
Tratamento de Água	54	76	27	157
Construtores de detergentes	49	52	3	104
Total	433	398	338	1.169
Ésteres Acrílicos	452	411	134	997
Outros Acrilatos	58	25	15	98
Total	510	436	149	1.095

Fonte: GLAUSER et al., 2007.

A partir da Tabela 25, foi elaborada a Tabela 26 com as maiores empresas produtoras de ácido acrílico bruto e seus ésteres em 2006:

Tabela 26: Capacidade Mundial de Ácido Acrílico e derivados por empresa (2006)

Capacidade mundial de ácido acrílico bruto e seus ésteres por empresa em mil t (2006)		
Empresa	**Ácido acrílico bruto**	**Ésteres acrílicos**
BASF	1015	1036
Rohm and Haas	840	446
Nippon Shokubai *	653	428
Dow Chemical	555	546
Arkema *	536	270
Formosa Plastics	305	432
LG Chemical	160	230
Outras	612	905
Total	**4676**	**4293**
* Nos EUA, a planta do The American Acryl divide igualmente a capacidade produtiva de ácido acrílico entre a Nippon Shokubai e a Arkema		

Fonte: GLAUSER et al., 2007.

A BASF é a maior produtora em ambas as categorias e, juntamente com os cinco maiores produtores, representa cerca de 77% de toda a capacidade do ácido acrílico bruto e 64% de toda a capacidade de éster acrílico.

O consumo mundial de ácido poliacrílico (PAA) é responsável por 40% do consumo de ácido acrílico. Polímeros superabsorventes (SAP) representam 30% do consumo total de ácido acrílico e 75% de todo o consumo de PAA. Co-adjuvantes para detergentes e produtos químicos de tratamento de água, tais como dispersantes e espessantes, são responsáveis por 5% cada de todo o consumo de ácido acrílico, ou 12,5% cada, do consumo de PAA. A capacidade global de SAP foi estimada em 1,6 milhões de toneladas em 2006, com um consumo previsto para aumentar 4% anualmente durante o período de 2006 a 2011. As áreas com crescimento mais esperado são a Ásia (excluindo o Japão), América Latina, Centro e Leste Europeu e Oriente Médio (GLAUSER et al., 2007).

As aplicações no setor de higiene são responsáveis por quase 97% do consumo total de SAP com a demanda global crescente em 3-4% no período de 2007 a 2011, liderado por países da Ásia (excluindo Japão), América Latina, Europa

Oriental e Oriente Médio em 5-7% por ano, enquanto América do Norte, Japão e Europa estão crescendo em 2-3% anualmente.

O mercado de SAP nos outros setores está crescendo 10% ao ano, mas a partir de uma base muito menor. As outras principais aplicações são: agrícola/horticultura, fios e cabos, embalagens de alimentos e de resíduos hospitalares.

O segmento de higiene que mais cresce é o de fraldas geriátricas, seguido de higiene feminina e fraldas, mas isso varia conforme a região, e é altamente dependente da evolução demográfica. Terá continuidade o envelhecimento nos países desenvolvidos, o que levará a diminuição da natalidade. Os países em desenvolvimento terão mais nascimentos, mas há exceções. Espera-se que haverá um aumento no consumo de produtos descartáveis de higiene, entre 2010 e 2020, nos países desenvolvidos e, nas nações em desenvolvimento, durante 2020-2030. Além disso, a demografia, o produto interno bruto (PIB) e a renda disponível terão um grande impacto sobre o consumo dos produtos de higiene descartáveis. Os países em desenvolvimento têm as maiores taxas de nascimento, mas eles têm a menor renda disponível para compra de produtos de higiene descartáveis (GLAUSER et al., 2007).

4.2.4 Dinâmica de preços:

Historicamente os preços do ácido acrílico nos EUA, Europa e Ásia apresentam comportamento semelhante, sendo menores e mais voláteis na Ásia.

Os custos de purificação para obtenção do ácido acrílico glacial (99%) tornam-no US$ 200 a US$ 300 por tonelada mais caro do que o ácido acrílico bruto (96-97%). O preço do ácido acrílico se correlaciona fortemente com sua principal matéria-prima, o propeno grau químico (PGQ), conforme indicado na Figura 23 (BELLO, 2008).

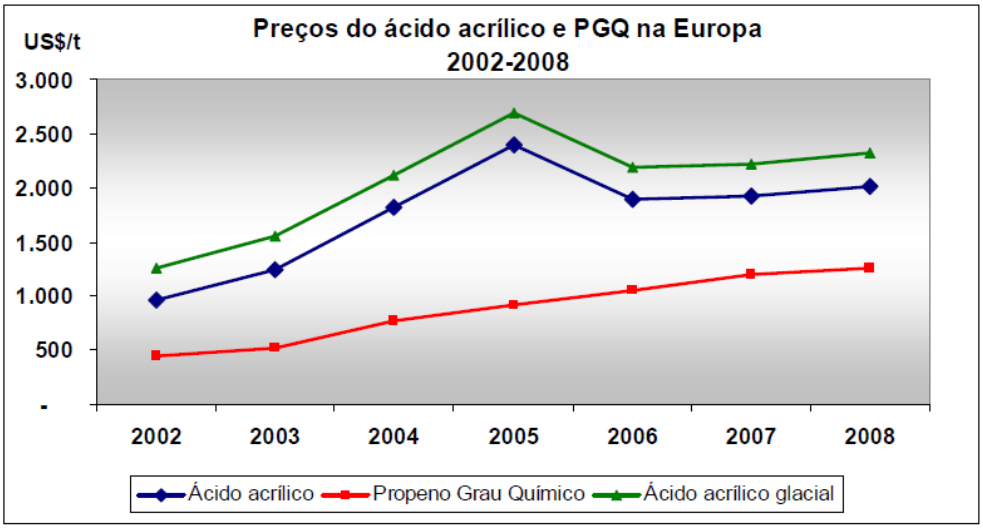


Figura 23: Preços do Ácido Acrílico e PGQ na Europa
Fonte: BELLO, 2008.

A mesma correlação pode ser observada analisando-se os preços históricos dos acrilatos no mercado internacional, conforme mostra a Figura 24.

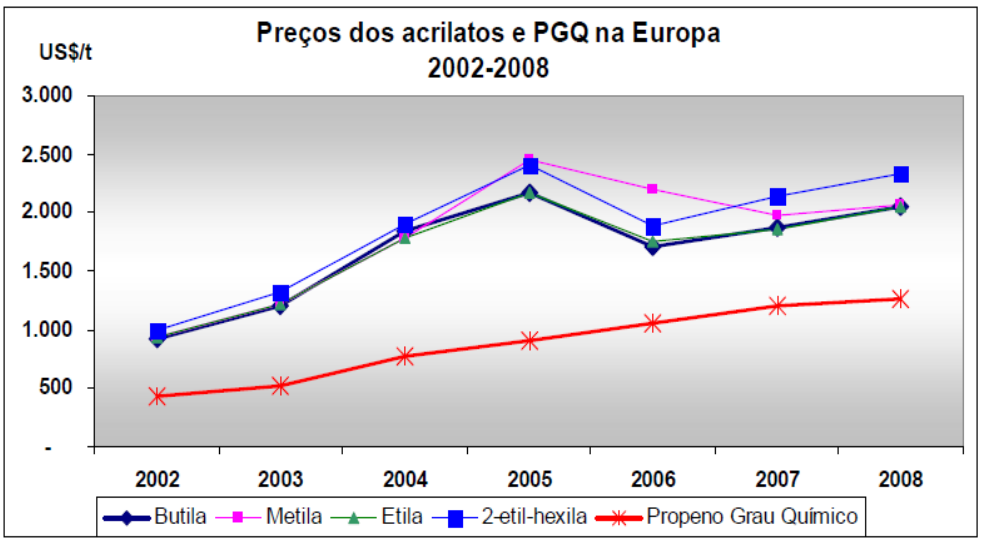


Figura 24: Preços dos Acrilatos e PGQ na Europa
Fonte: BELLO, 2008.

A Tabela 27 mostra os preços de 2005 e 2006 para o ácido acrílico e seus derivados a partir de diversas fontes: Anuário Estatístico da Secretaria de Energia do México (preço de importação), *World Trade Atlas (Global Trade Information Services)* e estimativas do *Chemical Economics Handbook* (GLAUSER et al., 2007).

Tabela 27: Comparativo de preços para ácido acrílico e seus derivados

Comparativo de preços (dólar por tonelada)								
	Ácido Acrílico Glacial		**Acrilato de Metila**		**Acrilato de Etila**		**Acrilato de Butila**	
	2005	**2006**	**2005**	**2006**	**2005**	**2006**	**2005**	**2006**
Estados Unidos	2.270	2.160	2.600	2.350	2.600	2.350	2.300	2.200
México	1.890	1.900	n.d.	n.d.	1.810	1.940	1.710	1.720
Brasil	1.320	1.330	1.970	2.220	1.720	1.640	1.590	1.510
Europa Ocidental	2.200	1.940	2.180	2.120	2.140	1.850	2.430	2.070

Fonte: GLAUSER et al., 2007.

4.2.5 Aplicações e setores demandantes:

O ácido acrílico e os acrilatos são monômeros com capacidade de gerar polímeros e copolímeros com um amplo leque de propriedades. Tais propriedades propiciam a utilização desses produtos em diversas aplicações, destacando-se: revestimentos, tintas, têxteis, adesivos, plásticos, produtos de higiene (fraldas e absorventes), detergentes, dispersantes, floculantes, etc.

Conforme citado anteriormente, a principal aplicação do ácido acrílico bruto (AAB) é a produção de ácido acrílico glacial (AAG) e acrilato de butila, que representam mais de 70% da destinação do AAB, conforme indicado na Figura 25.

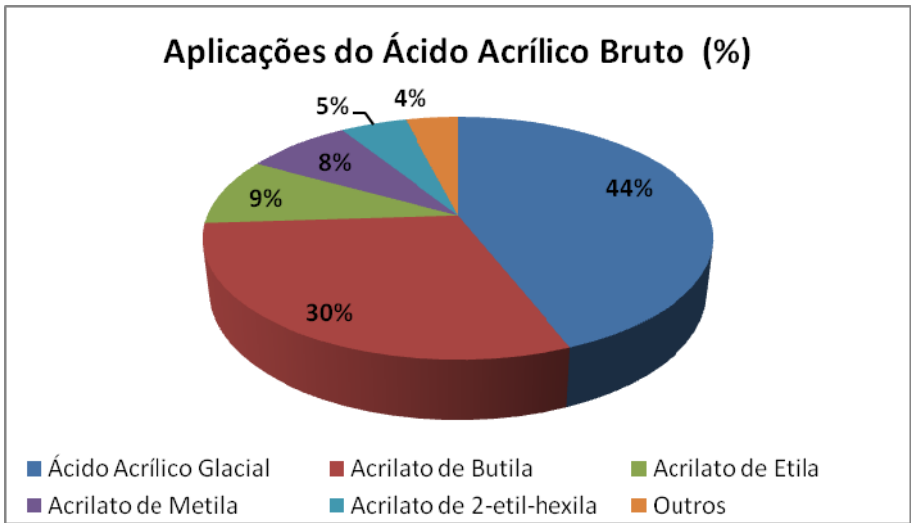


Figura 25: Aplicações do ácido acrílico bruto no mundo (2005)
Fonte: BELLO, 2008.

A principal utilização do ácido acrílico glacial (AAG) é na produção do poliácido acrílico - PAA empregado nos polímeros super-absorventes (SAP). Esses polímeros são produzidos diretamente a partir da polimerização do ácido acrílico ou alternativamente pela hidrólise dos poliacrilatos, poliacriloamida ou poliacrilonitrila e seus copolímeros.

4.2.7 Investimentos no setor:

De acordo com informações do Anuário da Indústria Química (ABIQUIM, 2009), estão previstos os seguintes investimentos, no período de 2010-2015, para a produção do ácido acrílico e derivados, conforme apresentado na Tabela 28.

Tabela 28: Investimentos no setor em ácido acrílico

Empresa	Produtos	Capacidade de produção estimada (t/ano)	Localização	Previsão de Conclusão
ELEKEIROZ	Ácido acrílico	160.000	Camaçari-BA	2013
	Ácido acrílico glacial	100.000		
	Acrilatos	100.000		
	Polímero superabsorvente	100.000		
HOMY QUÍMICA	Poliacrilatos de potássio e de sódio	2.400	Jardinópolis-SP	2014
DOW BRASIL	Emulsões (acrílicas; estirênicas; vinílicas)	100.000	Jacareí-SP	2012
BASF	Ácido acrílico, polímero superabsorvente e acrilato de butila	160.000 60.000 50.000	Camaçari - BA	2014

Fonte: Anuário da Indústria Química. (ABIQUIM, 2009)

O início dos estudos e negociações para implantação de um complexo produtor de ácido acrílico (AA), acrilatos e SAP no Brasil (Projeto do Complexo Acrílico) ocorreu na década de 90. A Petrobras possuía disponibilidade de propeno, matéria-prima para produção do AA, em sua refinaria localizada em São José dos Campos (Refinaria Henrique Lage – REVAP). As empresas envolvidas no processo de escolha do parceiro da Petrobras eram o Grupo Ultra e a Elekeiroz, este último em conjunto com a Rohm and Hass e Evonik, antiga Degussa. Em julho de 2000, a Petrobras anunciou que o parceiro escolhido seria a BASF. Esta entraria com a tecnologia e com parte dos investimentos que, segundo os estudos, apontavam para

algo em torno de US$ 300 milhões para construir a unidade, prevista para começar a operar em 2003. A capacidade anual de produção seria de 160 mil toneladas de ácido acrílico bruto (AAB), o que permitira produzir 120 mil toneladas de ácido acrílico glacial (AAG) e 70 mil toneladas de polímero superabsorvente (SAP).

Em nota publicada em 13 de junho de 2003, a Petrobras declarou que: “em comum acordo com a empresa química BASF da Alemanha, decidiu não realizar o projeto de construção de um complexo de ácido acrílico antes de 2007. O desenvolvimento econômico dos mercados para monômeros acrílicos, assim como para polímeros superabsorventes (SAP), ficaram abaixo das expectativas que fundamentaram o projeto”.

No início de 2005, foi divulgada a assinatura de um Memorando de Entendimentos (MOU27) entre Petrobras, Dow Brasil e Elekeiroz visando elaboração de Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica (EVTE) para implantação do complexo acrílico junto a Refinaria Gabriel Passos (REGAP), em Minas Gerais. Ao final de 2005, a Dow desistiu do projeto alegando que o arranjo societário e as condições econômicas não eram satisfatórios. Em entrevista, o Diretor de Abastecimento divulgou que a saída da Dow aconteceu porque a Petrobras não aceitou o preço cobrado pelo fornecimento da tecnologia.

A dificuldade de entendimento com os detentores da tecnologia, seja para se associar, seja para comprar tecnologia, levou a Petrobras a cogitar a possibilidade de desenvolver a tecnologia internamente para viabilizar a construção do complexo acrílico. (BELLO, 2008) Porém, foi divulgado que a área petroquímica da empresa foi reestruturada e as decisões sobre o setor, inclusive a implementação desta planta, passou a ser de responsabilidade da Braskem, empresa privada da qual a Petrobras detém 40% do controle (AGÊNCIA MINAS, 2011).

Por outro lado, a Braskem anuncia parceria estratégica com a BASF para fornecimento de matérias-primas e utilidades, deixando de exportar seu excedente de propeno em prol do fortalecimento local da cadeia. Esta mudança vai gerar efeitos positivos para a balança comercial do Brasil pela substituição de importações e benefícios para toda a cadeia produtiva do ácido acrílico em razão da capacidade de produção do projeto e do porte do investimento (BRASKEM, 2011). Este

complexo produtivo de escala global será destinado à produção de ácido acrílico, acrilato de butila e polímeros superabsorventes (SAP) em Camaçari, Bahia. Além disso, a BASF passará a produzir acrilato de 2-etil-hexila, uma importante matéria-prima para as indústrias de adesivos e tintas especiais, no atual Complexo Químico de Guaratinguetá, São Paulo. A construção do novo Complexo de Ácido Acrílico começou no ano de 2011 e o início das atividades produtivas está previsto para o quarto trimestre de 2014. A produção de acrilato de 2-etil-hexila em Guaratinguetá está planejada para iniciar em 2015, com base no ácido acrílico produzido em Camaçari, BA (BASF, 2011 e VALOR, 2011). A planta da BASF teria sido decisiva, por exemplo, para que a norte-americana de produtos de higiene Kimberly-Clark anunciasse, no início de outubro de 2011, a construção de uma unidade em Camaçari para fabricar fraldas, absorventes e papel higiênico.

Outra empresa que visa a produção de ácido acrílico é a Elekeiroz que está construindo em Camaçari (BA) uma planta para a produção de 160.000 t/ano de ácido acrílico bruto e 100.000 t/ano de ácido acrílico glacial. A previsão de início das operações é 2013 e o investimento é de aproximadamente US$ 250 milhões (BELLO, 2008).

4.2.7.1 *Substituição das Importações*

A Tabela 29 apresentou investimentos que corroboram para o incremento estimado de capacidade de produção de 420.000 toneladas/ano de ácido acrílico. Em contrapartida, em 2010 a importação do referido produto foi de pouco mais de 54 mil toneladas (ABIQUIM, 2009).

Ou seja, com o incremento já previsto pelos investimentos anunciados para o próximo triênio a necessidade brasileira estaria suprida com base na substituição das importações.

4.2.8 Processos de obtenção do ácido acrílico:

Na Figura 26 estão representados os principais processos de produção do ácido acrílico a partir de diferentes matérias-primas. A viabilidade econômica de cada rota está diretamente relacionada ao custo da matéria-prima, investimento, custos operacionais e resíduos gerados.

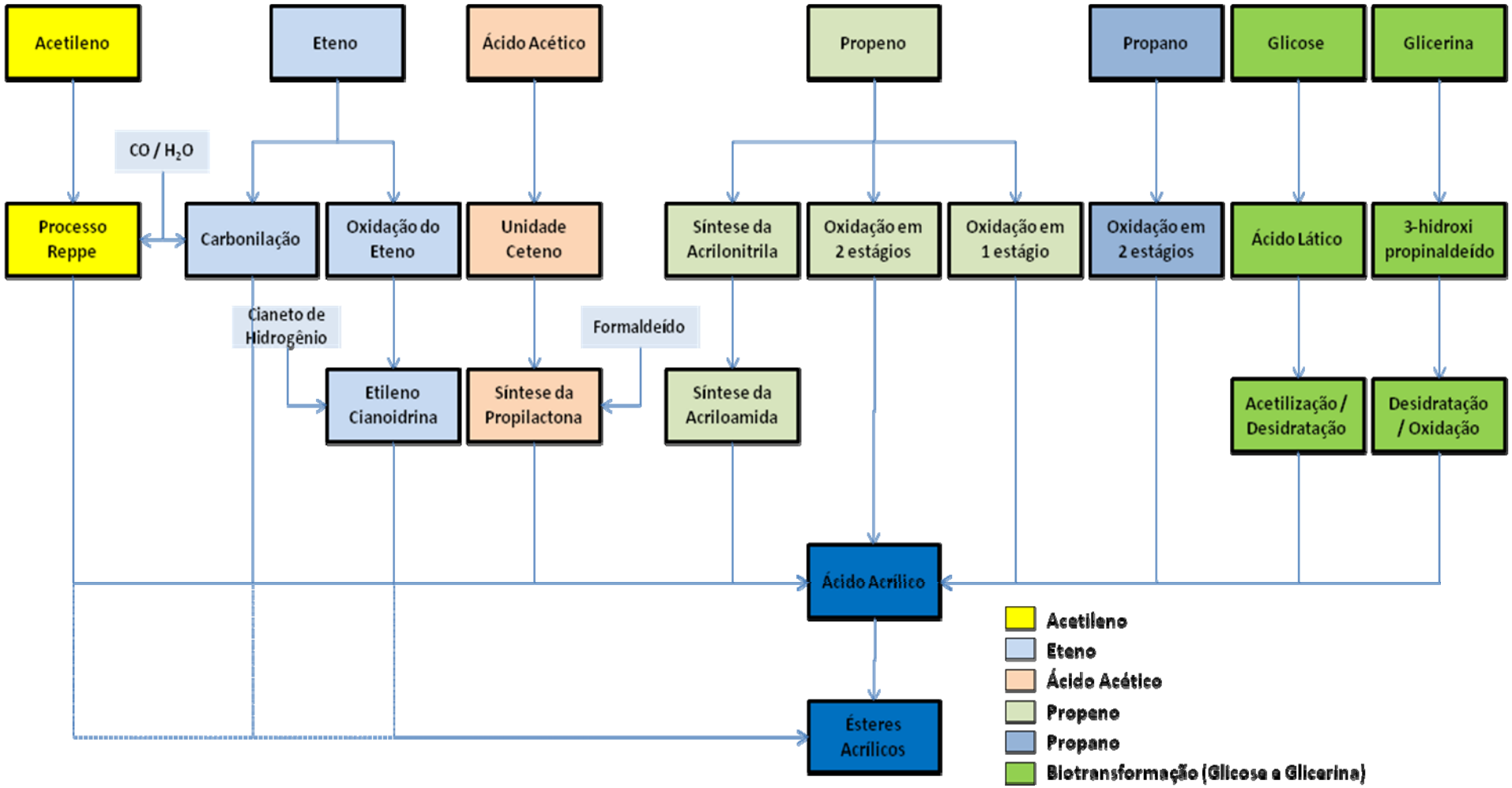


Figura 26: Rotas de Produção de Ácido Acrílico e seus Derivados.
Fonte: Elaboração Própria a partir de dados de BELLO, 2008.

A oxidação parcial do propeno, lançada na década de 70 pela empresa japonesa Nippon Shokubai, é a rota mais empregada na produção do ácido acrílico no mundo. Inicialmente, o processo em um único estágio chegou a ser utilizado, porém logo foi substituído pelo processo em dois estágios que apresenta maior rendimento e seletividade. Alternativas a essa rota encontram-se em estudo, como é o caso da oxidação do propano e das rotas que partem de matérias-primas renováveis como a glicose e a glicerina (BELLO, 2008). As demais rotas apresentadas na Figura 28 caíram em desuso.

4.2.8.1 *Oxidação parcial do propeno:*

O propeno na presença de um catalisador a base de óxido de bismuto e molibdênio é oxidado a acroleína e ácido acrílico podendo ser realizado em único estágio e ou em dois, conforme apresentado a seguir.

Atualmente as principais companhias detentoras de tecnologia de produção de ácido acrílico são: BASF, Nippon Shokubai, Mitsubishi, Dow (Celanese), Sumitomo e LG Chemical.

<u>Esquema de reação do processo de oxidação do propeno – 1 estágio:</u>

$$H_2C{=}CHCH_3 + 3/2\ O_2 \rightarrow H_2C{=}CHCOOH + H_2O \quad \Delta H{=}{-}594{,}9\ kJ/mol$$

<u>Esquema de reação do processo de oxidação do propeno – 2 estágios:</u>

Estágio 1:

$$H_2C{=}CHCH_3 + O_2 \rightarrow H_2C{=}CHCHO + H_2O \quad \Delta H{=}{-}340{,}8\ kJ/mol$$

Propeno acroleína

Estágio 2:

$$H_2C{=}CHCHO + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2C{=}CHCOOH \quad \Delta H{=}{-}254{,}1\ kJ/mol$$

O processo em dois estágios oxida inicialmente o propeno a acroleína, que posteriormente é oxidada em um segundo reator a ácido acrílico, na presença de catalisadores a base de vanádio e molibdênio. Esta rota é a mais empregada atualmente, pois permite uma melhor seletividade ao ácido acrílico (BELLO, 2008).

4.2.8.2 *Bioprocessos:*

Encontra-se em fase de estudo duas rotas de produção de ácido acrílico a partir de fontes renováveis, partindo do ácido lático produzido a partir da fermentação da glicose ou do intermediário 3-hidroxi-propinaldeído, proveniente da fermentação da glicerina, conforme indicado na Figura 27 (BELLO, 2008).

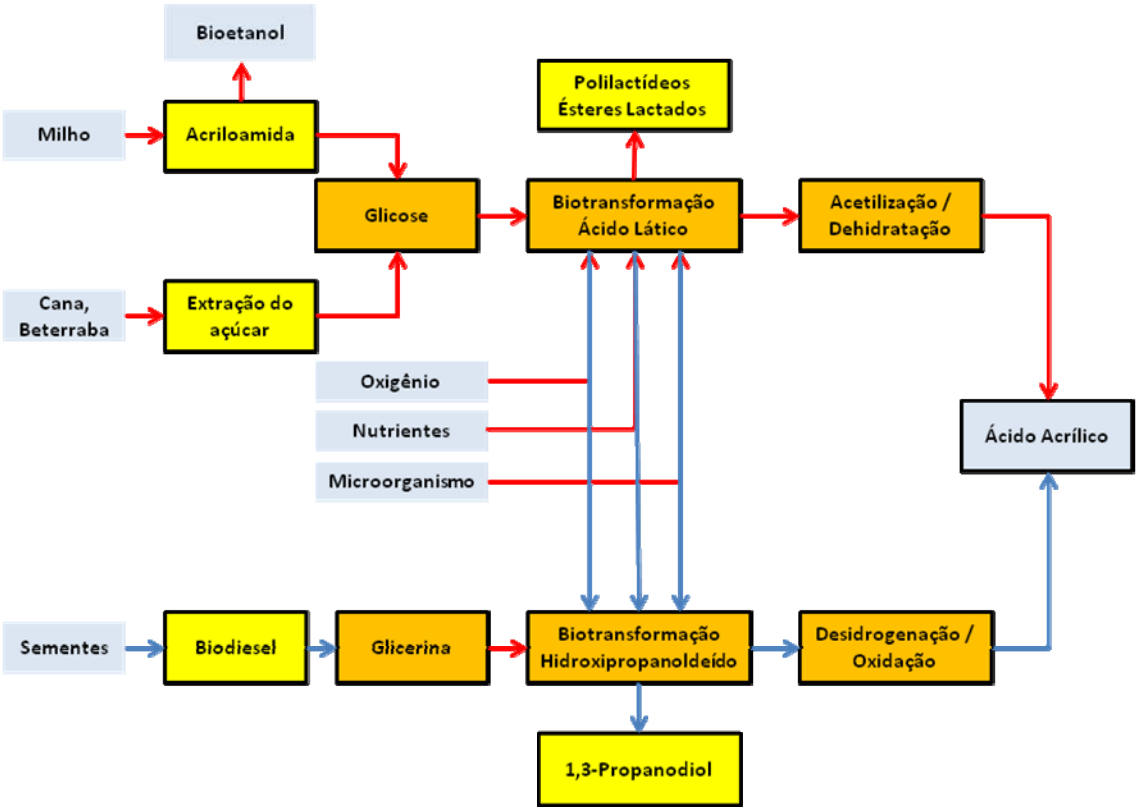


Figura 27: Produção do ácido acrílico a partir fontes renováveis
Fonte: Elaboração própria a partir de dados de BELLO, 2008.

4.2.8.3 *Rota do ácido lático – sacarose:*

Uma das rotas de produção do ácido acrílico ($C_3H_4O_2$) a partir da biomassa consiste na desidratação catalítica do ácido lático. Ela aparenta ser promissora, pois a fermentação para a produção do ácido lático em si já é comercial. A Figura 28 a seguir ilustra a concepção. Obtém-se o acrilato de metila via esterificação e desidratação a partir do ácido lático bruto (PROMON, 1981).

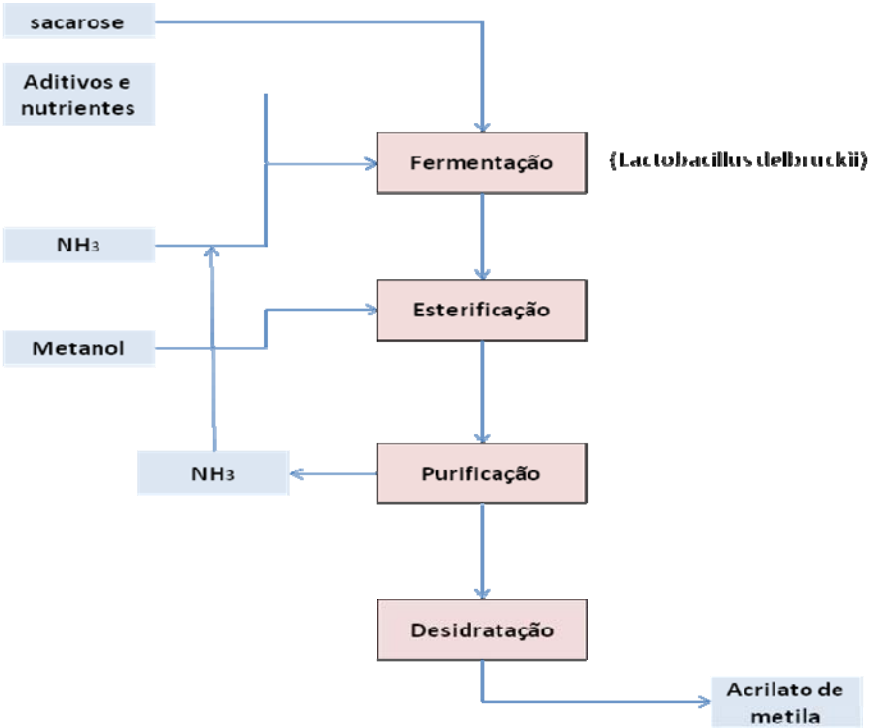


Figura 28: Produção de ácido acrílico – diagrama de blocos
Fonte: PROMON, 1981.

4.2.8.4 *Rota do ácido 3-hidroxi-propiônico:*

A produção biotecnológica do ácido 3-hidroxi-propiônico tem sido muito pesquisada, pois a desidratação deste ácido tem se mostrado mais fácil do que a do ácido lático como potencial intermediário na produção do Ácido Acrílico.

No ano de 2003, a Cargill em colaboração com a Codexis, um empresa líder em tecnologia de utilização de DNA, e o *Pacific Northwest National Laboratory* (PNNL), do Departamento de Energia dos EUA, desenvolveram nova plataforma biotecnológica que permite a geração de uma variedade de

produtos derivados do ácido 3-hidroxi-propiônico (3-HP). O cerne desta plataforma tecnológica consiste na fermentação de carboidratos para produção do 3-HP, o qual pode ser convertido em outros importantes produtos químicos, tais como o ácido acrílico e seus derivados, 1,3-propanodiol, plásticos baseados em 3-HP, e vários outros produtos de elevado valor agregado.

No mesmo sentido, a Cargill e a Novozymes estabeleceram em 2008 uma aliança para desenvolverem uma versão "verde" de ácido acrílico, via 3-HP. A Ceres e a Rohm and Hass firmaram um projeto de pesquisa colaborativo para avaliar se as mesmas plantas que são usadas para a produção de biomassa para etanol celulósico podem também ser simultaneamente utilizadas para produção de monômeros metacrílicos, aplicados na produção de tintas, revestimentos e materiais de construção.

A Cargill já possui uma patente relacionada ao 3-HPA e a Novozymes vem contribuindo com sua plataforma tecnológica em proteína e engenharia. Na Figura 29 a seguir, pode-ser observar a família de produtos derivados primários do 3-HPA.

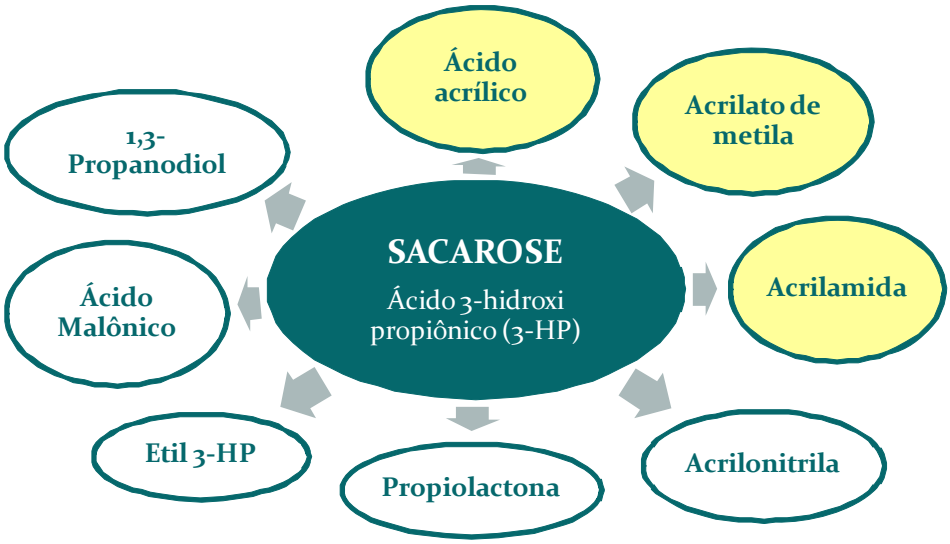


Figura 29: Derivados de 3-HPA
Fonte: NREL, 2004.

Numa rota sucroquímica para produção de ácido acrílico ter-se-ia ao menos duas etapas: fermentação dos açúcares para ácido-3-hidróxi-propiônico

e desidratação deste intermediário até ácido acrílico. A primeira etapa já possui desenvolvimentos em termos de microorganismos, enquanto a segunda etapa faz uso de catalisadores ácidos, como zeólitas e alumina.

Há também a possibilidade de produção a partir de glicerina, que, por sua vez, pode ser obtida como subproduto da fermentação de açúcares. Nesta rota, a glicerina é inicialmente desidratada a acroleína, que é oxidada pelo processo tradicional com catalisadores de vanádio e molibdênio a ácido acrílico. O desafio consiste em aperfeiçoar um catalisador para desidratação de glicerina a acroleína. A Arkema vem estudando esta rota e já possui desenvolvimentos para um processo em dois estágios, com um reator de desidratação de glicerina e outro de oxidação da acroleína produzida.

4.2.7 Conclusões do capítulo:

O ácido acrílico não é produzido no Brasil e todo o seu consumo é oriundo de importações (54 mil toneladas em 2010), conFigurando o país como um grande importador. Por outro lado, alguns investimentos na produção (via rota petroquímica) deste ácido e seus derivados foram anunciados, sendo o principal deles a parceria estratégica da Braskem (fornecedora de matérias-primas e utilidades) com a BASF (detentora da tecnologia e responsável pela construção do complexo). Ou seja, com a implantação de unidades produtoras com capacidades instaladas previstas de 420.000 toneladas/ano pelos investimentos anunciados para o próximo triênio, a necessidade brasileira estaria suprida com base na substituição das importações. Cabe ressaltar que existem rotas tecnológicas de produção do ácido acrílico a partir de fontes renováveis que estão em desenvolvimento por grandes empresas, como a Cargill e a Novozymes. Estas rotas ainda não atingiram escala comercial, porém se apresentam como uma oportunidade de investimento de produção em longo prazo do ácido acrílico a partir de açúcares (possíveis parcerias). Outro ponto a destacar é o comportamento da China como grande produtora do ácido acrílico e que concorrer com os seus baixos preços seria um grande desafio.

4.3 Ácido Cítrico:

O ácido cítrico é hoje uma *commodity* produzida e consumida no mundo inteiro. Dados estatísticos mostram que a demanda por esse ácido, inclusive em âmbito mundial, cresce de 3-5% ao ano. O ácido cítrico é atualmente um dos compostos mais amplamente empregados nas indústrias farmacêuticas, de bebidas não alcoólicas e de alimentos. Estima-se que aproximadamente 75% do ácido cítrico produzido seja voltado à indústria de alimentos e bebidas.

Devido a sua alta solubilidade em água, ao seu sabor acre, às propriedades acidulantes, palatabilidade, atoxidade, facilidade de assimilação pelo organismo humano, tamponamento e seqüestro de íons, o ácido cítrico apresenta uma série de aplicações industriais; é o acidulante/conservante alimentar mais bem adaptado ao consumo no mundo. Após a descoberta de seu potencial, a produção comercial tornou-se objetivo de diversas empresas, que logo desenvolveram métodos de extração e síntese. Porém, a obtenção de ácido cítrico pelo método fermentativo mostrou-se mais viável, sendo o responsável pela produção de quase todo ácido cítrico utilizado hoje em dia no mundo. Devido a grande demanda, o ácido cítrico passou a ser extraído comercialmente através da fermentação com a presença de *Aspergillus niger* em meio contendo uma mistura de sacarose, sais e ferro. A fermentação utilizada é a microbiana a partir de um substrato de carboidratos. Embora apresente problemas relacionados com a interferência com metais, a fermentação cítrica por fungos é um processo amplamente empregado para a produção de ácido cítrico, sendo utilizado, sobretudo, o processo de fermentação submersa.

Este composto orgânico é produzido e comercializado tanto na forma anidra como monohidratada (SANTOS, 2008).

A Tabela 29 a seguir mostra as propriedades do ácido cítrico:

Tabela 29: Características do ácido cítrico.

Características do ácido cítrico	
Geral	
Nome usual	ácido cítrico
Nome oficial	ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílixo
Outros nomes	citrato de hidrogênio
Fórmula química	$C_6H_8O_7$
Massa molecular: **Anidro** **Mono-hidratado**	 192,13 g/mol 210,14 g/mol
Aparência	Sólido branco e cristalino
Comportamento de fase	
Ponto de fusão	426 K (153 °C)
Ponto de ebulição	448 K (175 °C)
Propriedades sólidas	
Densidade	1,665 g/cm³
Solubilidade em água	133 g/100 ml (20 °C)
Riscos associados	
Principais riscos associados	Irritante aos olhos e à pele

Fonte: Elaboração própria a partir de MALVEDA, 2009

4.3.1 Produção e Mercado Nacionais e Comércio Exterior:

Através de dados da Associação Brasileira da Indústria Química, ABIQUIM, 2010 e MALVEDA, 2009, pode-se obter um histórico da produção brasileira de ácido cítrico, como demonstra a Tabela 30:

Tabela 30: Produção brasileira de ácido cítrico no período 2002-2009.

Ano	Produção brasileira de ácido cítrico (mil t)
2002	49,9
2003	51,2
2004	56
2005	59
2006	59
2007	60
2008	60
2009	59

Fonte: Elaboração própria a partir de MALVEDA, 2009
e Guia da Indústria Química (ABIQUIM, 2010).

Os produtores nacionais de ácido cítrico são a Tate & Lyle e a Cargill Agrícola. Segundo dados fornecidos pelo Manual Econômico da Indústria Química (CEPED, 2006), as empresas Tate & Lyle e Cargill são, respectivamente, a primeira e a terceira maiores fabricantes de ácido cítrico no mundo. O objetivo destas empresas com relação ao Brasil é utilizá-lo como plataforma de exportações para a América Latina. O Manual também divulga que a capacidade de produção instalada em cada planta das empresas no Brasil seria de, aproximadamente, 30.000 t/ano.

Em 1999, o grupo Tate & Lyle comprou a unidade produtora de ácido cítrico da Bayer, em São Paulo. Os investimentos para a compra e para a ampliação da capacidade produtiva da fábrica (meta de 90 mil t/ano até 2003) foram da ordem de US$ 250 milhões. Já a instalação de uma planta em Uberlândia (MG), pelo grupo Cargill, em vista a atender a demanda do mercado consumidor latino-americano, ocorreu em 2000, com investimentos de US$ 300 milhões. Uma segunda planta foi instalada em SP, em 2009. A primeira planta instalada pela Cargill tem capacidade de produzir ácido cítrico tanto por cana-de-açúcar (sacarose) quanto por açúcar de milho (glicose) e, em 2005, era a maior unidade da Cargill fora dos EUA. A Tabela 31 informa dados gerais das duas produtoras nacionais.

Tabela 31: Produtores brasileiros de ácido cítrico.

Produtores brasileiros de ácido cítrico (2009)		
Empresa e Localização	**Capacidade Instalada * (mil t)**	**Observações**
Cargill Agrícola S.A Uberlândia, MG	30	A planta de ácido cítrico é adjacente à de moagem de milho. O ácido cítrico e citratos são produzidos a partir de cana-de-açúcar e milho. A maior parte da capacidade produtiva se destina à exportação.
Tate&Lyle Brasil S.A. Santa Rosa do Viterbo, SP	30	Processo fermentativo em meio submerso
* forma anidra		

Fonte: Elaboração própria a partir de MALVEDA, 2009.

Não houve expansões de capacidade produtiva dessas empresas nos últimos anos e não há outros projetos de ácido cítrico programados para o Brasil (MALVEDA, 2009).

O Brasil é considerado auto-suficiente na produção de ácido cítrico desde 2005. O país possui vantagem de produção por possuir grande quantidade de matéria-prima (cana-de-açúcar) de baixo custo. Deve-se aproveitar este fato para melhorar a qualidade do ácido cítrico produzido e vencer a concorrência do produto chinês, que vem dominando a oferta mundial por suas plantas de alta capacidade produtiva e baixo preço praticado no mercado.

Dados de 2009 afirmam que, na América Latina, além do Brasil, apenas Colômbia e México fabricam ácido cítrico, com produção de 20 mil e 30 mil t/ano, respectivamente (MALVEDA, 2009).

De acordo com dados da ABIQUIM, é possível observar que o Brasil exporta volumes consideráveis de ácido cítrico, comparadamente aos outros países produtores. Na Tabela 32 é possível observar alguns dados de produção, importação, exportação e consumo aparente.

Tabela 32: Mercado nacional de ácido cítrico.

Ano	Produção (mil t)	Importação (mil t)	Exportação (mil t)	Consumo Aparente (mil t)
2004	56	0,6	18,5	38,1
2005	59	6,0	19,9	45,1
2006	59	7,8	19,9	46,9
2007	60	5,9	22,8	43,1
2008	60	8,9	28,6	40,3
2009	59	14,3	29,9	43,4
2010	n.d.	25,1	32,6	n.d.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados de Anuários da Indústria Química Brasileira (ABIQUIM, 2005 a 2010); MALVEDA, 2009 e Sistema Aliceweb (MDIC).

A Tabela 32 demonstra que o volume de exportação brasileira supera o de importação, o que permite concluir que a balança comercial de ácido cítrico do país é superavitária.

Espera-se que o consumo continue a crescer cerca de 4% anualmente, mas isso vai depender do nível de recuperação econômica e da tendência dos consumidores de bebidas não alcoólicas, principal setor demandante de ácido cítrico.

Um dos motivos mais importantes para o sucesso comercial do ácido cítrico é o tamanho do seu mercado. A capacidade produtiva mundial de ácido cítrico já ultrapassa 2,1 milhões t/ano, um número que excede a produção de qualquer outro ácido orgânico obtido por fermentação, sendo os maiores produtores a China, a Europa e os Estados Unidos. Durante as últimas duas décadas, um significante aumento no uso de citrato de sódio tem sido observado para substituição dos polifosfatos que podem ser nocivos ao meio ambiente (MALVEDA, 2009).

4.3.1.1 *Exportação:*

Com relação à exportação, conforme já foi dito anteriormente e mostrado na Tabela 36, os níveis brasileiros são crescentes. Entre os países de destino, destacam-se, em quantidade exportada, primeiramente a Argentina, seguida de Chile, México e Estados Unidos. As Figuras 30 e 31 a seguir auxiliam a análise da evolução da exportação brasileira:

Figura 30: Exportação brasileira em mil US$FOB, 2000-2010.
Fonte: Elaboração própria com base em dados do Sistema Aliceweb (MDIC).

Figura 31: Exportação brasileira em volume (mil t).
Fonte: Elaboração própria com base em dados do Sistema Aliceweb (MDIC).

As Figuras 30 e 31 demonstram o aumento progressivo do volume de exportação brasileira. No período de 2000 a 2002 a exportação cresceu a uma taxa média de 44% ao ano. Em 2003 recuou 8% em relação ao ano anterior e em 2004 teve um incremento de 11,3% comparada ao ano de 2003. A Figura 32 a seguir demonstra o destaque dos países citados no volume da exportação brasileira.

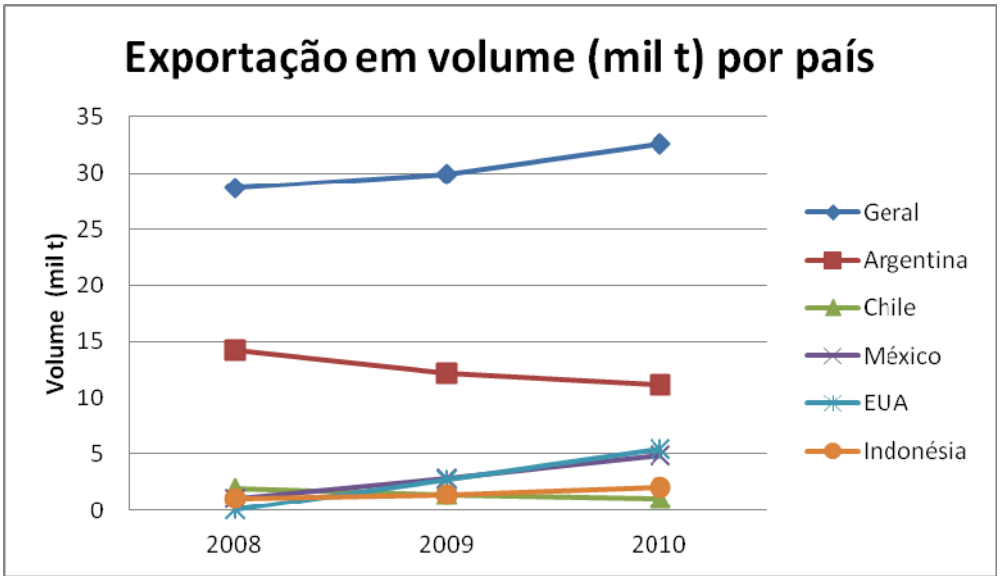


Figura 32: Exportação brasileira em volume (mil t) por país.
Fonte: elaboração própria a partir de dados do Sistema Aliceweb (MDIC).

A Figura 32 deixa claro o destaque da Argentina nas exportações brasileiras. Para exemplificar essa posição de destaque, em 2008, o volume da

exportação brasileira, que alcançou 29 mil toneladas, contou com 14 mil toneladas destinadas à Argentina, aproximadamente 50% da exportação total do ano.

A Figura 33 oferece informações sobre a oscilação do preço do produto brasileiro no mercado internacional em US$ FOB/t:

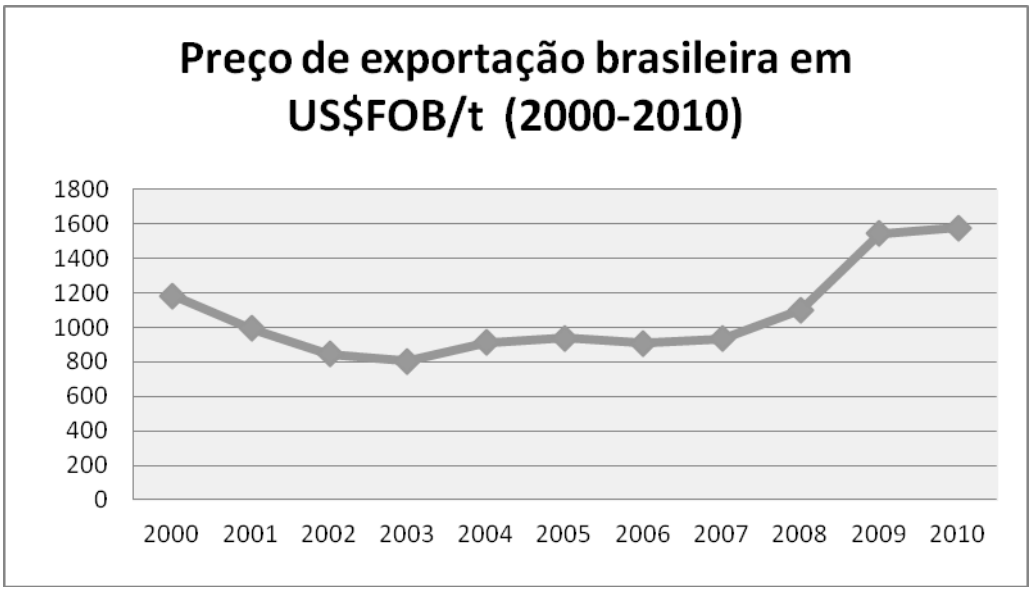


Figura 33: Preço de exportação brasileira em US$ FOB/t (2000-2010).
Fonte: Elaboração própria com base em dados do Sistema Aliceweb (MDIC).

Pela Figura anterior, pode-se concluir que o preço do ácido cítrico brasileiro está em alta. No ano de 2007, apresentava um valor médio aproximado de 933 US$ FOB/t; já em 2010, o valor alcançou o patamar de 1.577 US$ FOB/t, o que demonstra uma ascensão considerável dos preços nesse período.

4.3.1.2 *Importação:*

Em relação à importação, conforme dados anteriores, o volume brasileiro não é grande frente às outras *commodities* importadas. Nas Figuras 34 e 35, pode-se observar a evolução da importação brasileira no período de 2000 a 2010 por volume em mil toneladas e também por US$ FOB:

Figura 34: Importação brasileira no período de 2000 a 2010 em volume (mil t).
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Sistema Aliceweb (MDIC).

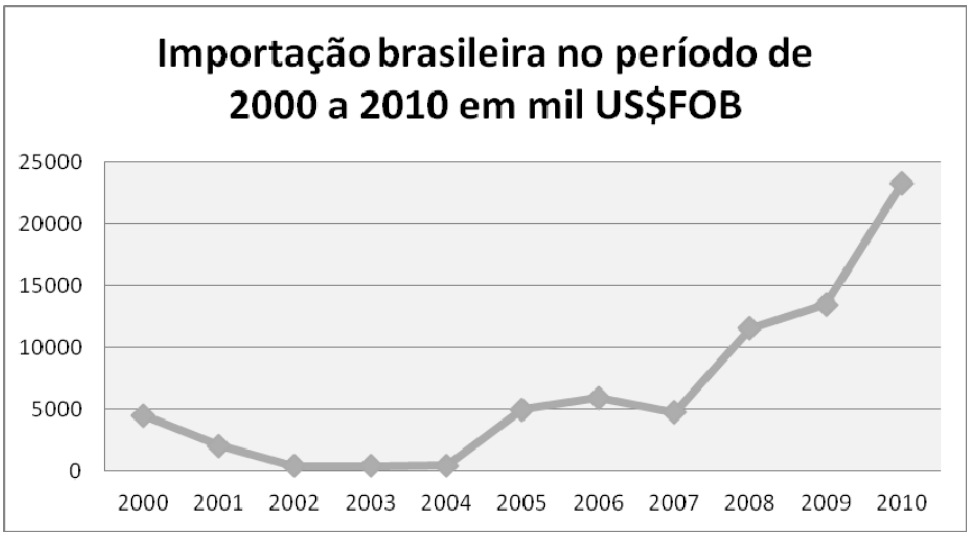


Figura 35: Importação brasileira no período de 2000 a 2010 em mil US$FOB.
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Sistema Aliceweb (MDIC).

A partir das Figuras 35 e 36, pode-se observar que, com exceção do período entre 2000 e 2002, a importação brasileira vem de uma forma geral aumentando. Pode-se também, a partir desses dois gráficos, discutir a evolução, nesse período de tempo, do preço de importação geral brasileiro.

4.3.1.3 *Preços de Importação:*

Nos últimos anos, os preços do ácido cítrico foram pressionados para baixo devido à grande capacidade global de produção, além do aumento significativo de produção na China e da tarifação em todo mundo que manteve os mercados de ácido cítrico a preços competitivos.

A participação da China nas importações brasileiras é bastante significativa. Em 2004, por exemplo, totalizaram 84,3% a um preço de US$ 612 FOB/t. Em 2010, após uma grande elevação dos preços em 2008 (US$ 1.292 FOB/t), o preço do ácido cítrico chinês voltou a cair e chegou a US$ 922 FOB/t. Neste mesmo ano, a participação da China em volume na importação brasileira já ultrapassava 98%.

É importante observar que, em 2004, por exemplo, enquanto o preço do produto chinês praticado no mercado foi de US$ 612 FOB/t, aproximadamente, o preço médio das exportações brasileiras foi de US$ 910 FOB/t. Esse dado demonstra a competitividade do produto chinês, de baixo custo no mercado.

Pode-se observar na Figura 36 a evolução do preço médio de importação brasileira no período de 2000 a 2010:

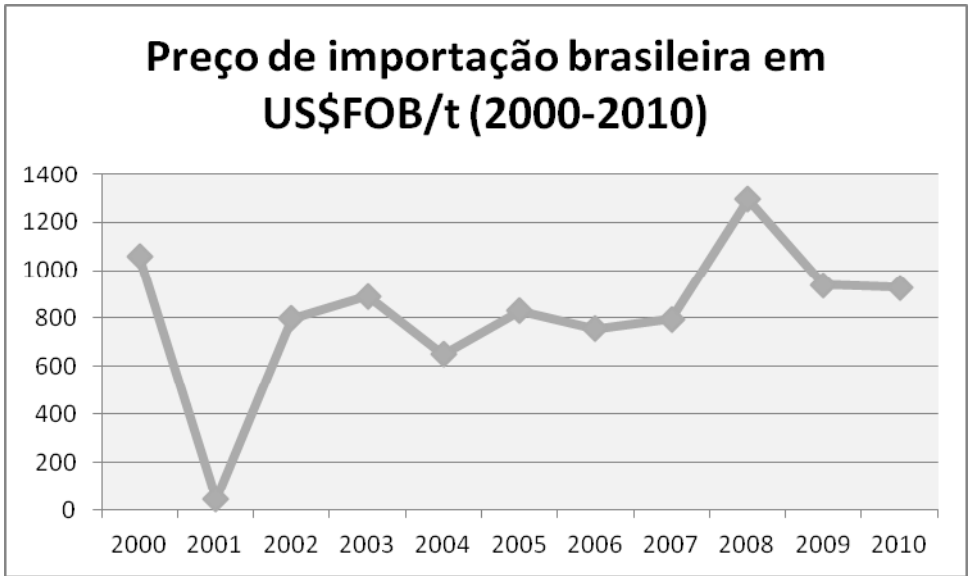


Figura 36: Preço de importação brasileira em US$FOB/t, 2000-2010.
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Sistema Aliceweb (MDIC).

O preço de importação variou bastante nesse período de 10 anos. Na Figura 37, cobrindo o período de 2008-2010, pode-se observar a tendência de

queda no preço praticado no mercado para o ácido cítrico. Além disto, é possível comparar o preço relativo em US$FOB/t de três importantes fornecedores: EUA, China, Alemanha.

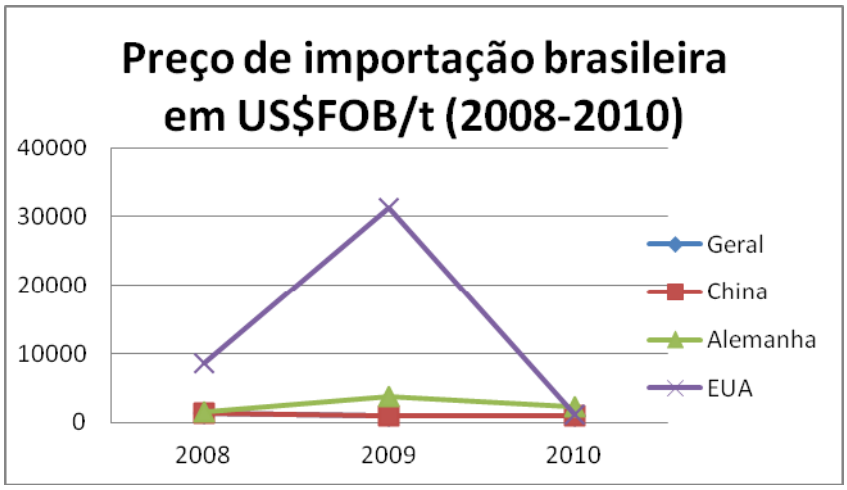


Figura 37: Preço de importação brasileira em US$FOB/t (2008-2010).
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Sistema Aliceweb (MDIC).

Essa Figura deixa mais uma vez evidente a significativa participação da China nas importações brasileiras já que mostra que a evolução do preço em US$FOB/t da importação geral brasileira quase equivale à evolução do preço do produto chinês.

4.3.2 Panorama Mundial:

A capacidade global em 2009 ultrapassou 2,1 milhões de toneladas sendo aproximadamente 75% da produção deste ano destinada a alimentos e bebidas. A China, desde essa época, já se destacava, tendo sido responsável por 63% da capacidade produtiva anual estimada, seguida pela Europa Ocidental e EUA, que ficaram com 12% dessa quantia. Em 2009, estimou-se que a participação da China na capacidade produtiva mundial chegaria a 68% e dos EUA e Europa Ocidental somados chegaria a 15%.

Quanto ao consumo, as regiões que mais se destacam são também a Europa Ocidental, os EUA, a China e a Ásia (excluindo a China e o Japão). Em 2009, a Europa Ocidental, EUA, China, Europa Central e Oriental e o resto da Ásia (excluindo a China e o Japão) juntos foram responsáveis por aproximadamente 80% do consumo global de ácido cítrico.

Atualmente, o volume do mercado e os preços de ácido cítrico são fortemente influenciados pela oferta chinesa e pelo excesso da oferta global.

A Tabela 33 informa dados de mercado de 2009 que confirmam afirmações anteriores:

Tabela 33: Mercado mundial de ácido cítrico e seus sais (2009).

Oferta/demanda de ácido cítrico e seus sais em mil t (2009)						
	EUA	**Europa Ocidental**	**China**	**América Central e do Sul**	**Ásia (sem Japão e China)**	**Total**
Capacidade anual	256	250	1377	80	68	2182,7
Produção	235	281,2	910	79	45	1657,3
Importação	120	180,6	3,6	11	141,7	787,8
Exportação	30	81,2	714,4	43	15,4	965,4
Consumo aparente	325	380,7	199,2	47	171,3	1479,9

Fonte: Elaboração própria a partir de MALVEDA, 2009

Quanto ao consumo mundial, a Tabela 34 mostra tendência de crescimento do consumo de ácido cítrico mundial e informa o valor da taxa média calculada, 4,6%:

Tabela 34: Taxa média anual de crescimento do consumo de ácido cítrico.

Taxa Média Anual de Crescimento do Consumo de Ácido Cítrico					
EUA	**Canadá**	**México**	**América do Sul e Central**	**Europa Ocidental**	**Europa Central e Oriental**
2,70%	2,40%	2,70%	3,90%	1,60%	7,50%
África	**Oriente Médio**	**Japão**	**China**	**Ásia***	**Média global**
10,20%	12,40%	2,00%	6,50%	6,40%	4,60%
*** exceto China e Japão**					

Fonte: Elaboração própria a partir de MALVEDA, 2009.

Para o caso específico dos EUA, apesar da crise em 2008 que fez diminuir o consumo em 2009, a demanda por ácido cítrico vem crescendo devido à indústria de bebidas e detergentes. Na Europa, o mercado de ácido cítrico tem estado sob pressão desde 2002 devido à concorrência com fornecedores de baixo custo, competitivos. Várias produções industriais vêm sendo encerradas e não há expectativa de novos mercados. O crescimento esperado ao consumo na Europa Central e Oriental vai ser devido também à

indústria de bebidas que hoje representa 70% da demanda. Para o caso da Ásia, onde o consumo é maior na Índia, Indonésia, Tailândia e Coréia, o crescimento no consumo deve ser dirigido também pela indústria de bebidas que representa 85-90% da demanda.

No caso de regiões de menor consumo, é esperado um crescimento significativo no mercado nos próximos anos. África e Oriente Médio são exemplos que contam com um crescimento de 10,2% e 12,4%, respectivamente. No caso do Japão, o uso de ácido cítrico em alimentos e bebidas já é maduro e, portanto, o crescimento no consumo deverá ser responsável por usos em aplicações industriais mais variadas (MALVEDA, 2009).

Além dos fatores de competição, muitos outros interferem na indústria de ácido cítrico. Entre eles, pode-se citar a globalização, as matérias-primas utilizadas, o hábito dos consumidores, os avanços tecnológicos, as questões governamentais vigentes, as questões ambientais e a economia mundial. A Tabela 35 demonstra como esses principais fatores afetam a indústria de ácido cítrico:

Tabela 35: Forças motrizes impactantes da indústria de ácido cítrico.

Forças Motrizes - ácido cítrico	
Forças Motrizes	**Impacto da Indústria**
Globalização	A taxa de crescimento de capacidade instalada e de produção na China é constante. Assim, o ácido cítrico chinês continuará a contribuir para a competição global e a afetar os preços internacionais. O crescimento da população mundial e o crescimento do PIB em países em desenvolvimento conduzirão ao aumento do consumo de ácido cítrico em alimentos e bebidas.
Matérias-Primas	Em geral, o preço das matérias-primas e sua disponibilidade afetarão a produtividade da indústria. A integração produtor-fornecedor de matéria-prima, a glicose, ou o acesso ao melaço é um fator competitivo fundamental.
Hábito dos Consumidores	A preferência dos consumidores por bebidas mais saudáveis (por exemplo, chás, sucos de frutas, bebidas esportivas, etc) aumentará o consumo maior de ácido cítrico.

Avanços Tecnológicos	O aumento da P & D para aplicações de ácido cítrico, incluindo embalagem e outras aplicações industriais propiciarão maior uso de ácido cítrico. Por exemplo, atualmente vêm sendo utilizados plastificantes com derivados de ácido cítrico; outras novas aplicações poderão incrementar esse crescimento futuro.
Questões Regulamentares (governo / política)	Medidas comerciais de proteção nacional (por exemplo, tarifa de importação) podem afetar positivamente ou negativamente o uso de ácido cítrico em uma região. Por exemplo, nos últimos anos, os Estados Unidos e alguns países europeus impuseram tarifas *antidumping* sobre o ácido cítrico chinês para limitar as importações e regular a concorrência.
Questões Regulamentares (meio ambiente)	Os regulamentos ambientais podem ter um impacto positivo no uso de ácido cítrico. Por exemplo, as políticas verdes contra detergentes à base de fosfato podem aumentar o uso de ácido cítrico.
Economia (tendências macroeconômicas)	O uso de ácido cítrico em uma região pode ser fortemente influenciado por tendências econômicas. Por exemplo, devido à recente recessão econômica, o mercado de bebidas norte-americano declinou ao fim de 2008, afetando negativamente o consumo de ácido cítrico.

Fonte: Elaboração própria a partir de MALVEDA, 2009.

4.3.2.1 *Preço:*

A Tabela 36 informa a evolução do preço praticado nos EUA e na Europa Ocidental para o ácido cítrico:

Tabela 36: Preço praticado do ácido cítrico (US$FOB/t).

Preço praticado do ácido cítrico (US$FOB/t)		
Ano	**Nos EUA ***	**Na Europa Ocidental ****
2005	1.280	670-780
2006	1.210	650-800
2007	1.220	960-1.160
2008	1.450	1.470-1.760
2009	2.380	1.100-1.620
* Ácido cítrico anidro, é o mais utilizado e de menor preço que o hidratado.		
** Inclui ácido cítrico, seus sais e ésteres. O preço dos citratos é maior que o do ácido cítrico, mas demonstram a mesma tendência. O maior preço se refere aos compostos anidro e o menor aos hidratado.		

Fonte: Elaboração própria a partir de MALVEDA, 2009.

Comparando-se os valores, pode-se observar que, em geral, os preços da Europa Ocidental tendem a ser inferiores aos preços dos EUA. O preço é

considerado vinculado à taxa cambial do dólar dos EUA face ao euro e à moeda de outros países europeus; em geral, um aumento no valor do dólar significa uma diminuição de preços em euros de ácido cítrico e citratos.

A seguir encontra-se a Tabela 37 com preço praticado no Brasil nos anos 2008, 2009 e 2010 de Janeiro a Setembro.

Tabela 37: Preço do ácido cítrico brasileiro (US$/t).

Preço do ácido cítrico brasileiro (US$FOB/kg) *	
2008	1,07
2009	1,54
2010	1,57
Aumento do preço no período	47%
*Calculado pela razão do valor exportado pela quantidade.	

Fonte: OLIVEIRA, 2010.

Como pode-se perceber, o preço do ácido cítrico vem aumentando significativamente no mercado. Tendência essa que já foi observada, anteriormente, para o preço das exportações brasileiras.

4.3.3 Aplicações e setores demandantes:

O ácido cítrico encontra nas indústrias de alimentos e bebidas seus maiores consumidores. Da produção mundial, que hoje já é quase o dobro do valor de 2004, 1,4 milhões de toneladas anuais, aproximadamente 55-60% é destinado à indústria de bebidas, 15-20% à indústria de alimentos, 15% a detergentes e sabões, 5% à indústria farmacêutica e cosméticos e os outros 5% a usos industriais (PRADO; VANDENBERGHE; SOCCOL, 2005). No Brasil, as estimativas não são diferentes. O anuário da ABIQUIM de 2006 divulgou que, das vendas internas de ácido cítrico produzido no Brasil, 81,1% são para o setor alimentício, 8% para o setor farmacêutico e os 10,9% restantes para outros setores não especificados. Os anuários dos anos seguintes, 2007, 2008, 2009 não disponibilizaram esse tipo de informação.

A Figura 38 apresenta os principais setores demandantes em 2006:

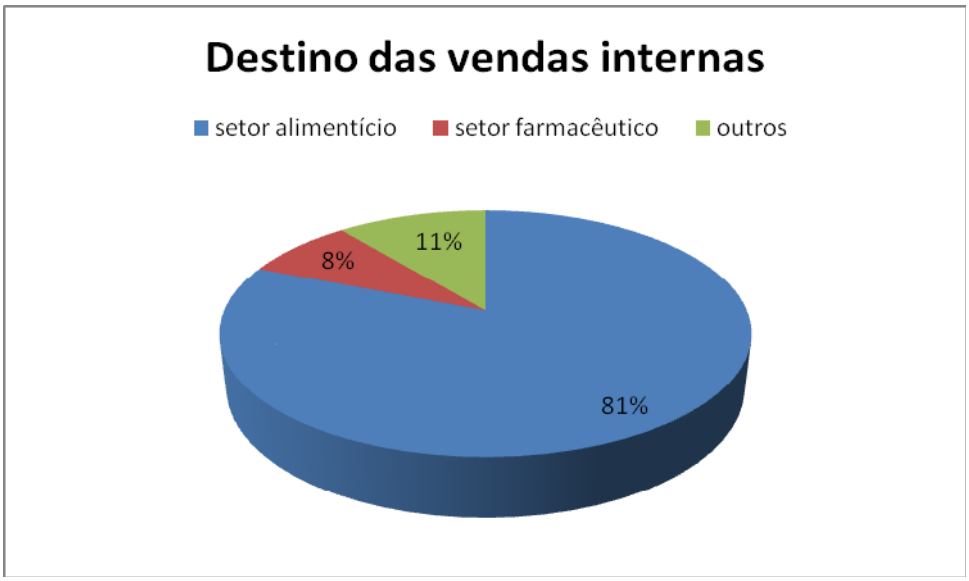


Figura 38: Destino das vendas internas brasileiras.
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Guia da Indústria Química (ABIQUIM, 2006)

Na Tabela 38 é possível observar os ramos da indústria, as aplicações e as funções do ácido cítrico:

Tabela 38: Aplicações do ácido cítrico em diversos setores industriais.

Aplicações	Indústrias	Funções
Bebidas	Refrigerantes e xaropes	Estimula o sabor natural na fruta. Atua como acidulante em bebidas a base de carbonato e sacarose.
	Suco de frutas e vegetais	Atua como estabilizante em sucos preparados comercialmente e em vegetais
	Vinhos e cidras	Previne a turbidez de vinhos e cidras e o amarelamento de vinhos brancos. Efetua o ajuste de pH e inibe a oxidação
Alimentos	Congelamento de frutas	Protege o ácido ascórbico por inativação de traços de metais.
	Produtos lácteos	Atua como emulsificante em sorvetes e no processamento de queijos. Atua como agente acidificante em queijos e também como antioxidante.
	Ração animal	Utilizado como complementação alimentar

Agricultura		Estabelece o valor de micronutrientes em fertilizantes. Aumenta a disponibilidade de fósforo nas plantas.
Farmacêutica	Cosméticos	Atua como agente tamponante e no ajuste de pH.
	Remédios	Age como efervescente ao combinar-se com bicarbonatos, antioxidantes nas preparações de vitaminas, anticoagulante, entre outras aplicações.
Outros	Limpeza de metal	Remove óxidos metálicos da superfície de metais ferrosos e não ferrosos, para operação de limpeza de óxidos de cobre e ferro.
	Óleos e gorduras	Capacidade de complexação com metais pesados como o ferro e o cobre, possibilitando assim sua utilização como estabilizante.
	Limpeza química de membrana de osmose e equipamentos de diálise	Ação desincrustante

Fonte: SANTOS, 2005 e SANTOS, 2008.

O consumo mundial de ácido cítrico vem crescendo marcadamente. O aumento do uso de detergente líquido e do interesse por produtos ecologicamente corretos derivados de ácido cítrico sem dúvidas contribui para o crescimento da demanda mundial do ácido. O interesse crescente por recursos renováveis deverá propiciar a expansão do uso de ácido cítrico em aplicações industriais na forma de plastificantes e cimento verde, por exemplo.

Ao mesmo tempo, à medida que o papel dos fortificantes aumenta na indústria de alimentos saudáveis, também aumenta o consumo de ácido cítrico na sua formulação, especialmente fortificantes minerais. Isso sugere que o uso de ácido cítrico na indústria de alimentos e bebidas continuará crescendo com a inovação tecnológica enquanto permanecer a preocupação com os hábitos alimentares mais saudáveis.

A preocupação com o meio ambiente tem alavancado a utilização de um dos derivados do ácido cítrico, o citrato de sódio. Tem sido observado, nas últimas duas décadas, um aumento significativo no uso de citrato de sódio para substituição dos polifosfatos, que podem ser nocivos ao meio ambiente (SANTOS, 2008).

A seguir, apresenta-se o panorama dos principais setores demandantes.

4.3.3.1 *Setor alimentício:*

Na indústria de alimentos e bebidas, o ácido cítrico é principalmente empregado como acidulante, antioxidante, sequestrante e emulsificante. Seu maior emprego em bebidas é como acidulante. É o ácido mais usado na indústria de alimentos e, portanto, faz parte da maioria das formulações que utilizem acidulantes. Percebe-se seu uso em sucos industrializados, águas saborizadas, refrigerantes, chás gelados, xaropes, vinhos e cidras, produtos lácteos, geléias, sobremesas a base de gelatina (flans, pudins e similares) entre outros.

Há ácidos alternativos também utilizados como acidulantes. A maioria dos casos de seleção do ácido se baseia na habilidade de realçar o sabor do alimento (MALVEDA, 2009).

Diante do significativo uso de ácido cítrico na indústria de bebidas, é interessante avaliar o panorama desse setor no Brasil e mundialmente.

Tabela 39: Consumo per capita de refrigerantes na União Européia e no Brasil (L/ano).

Consumo per capita de refrigerantes (L/ano)			
Ano	**2002**	**2005**	**2008**
União Européia	84.6	87.8	96.3
Brasil	-	71,9	82,7

Fonte: Elaboração própria a partir de MALVEDA, 2009 e da Associação Brasileira das Indústrias de Alimentação (ABIA, 2010).

Os dados da Tabela 39 permitem afirmar que o aumento do consumo de refrigerantes na União Européia é constante e progressivo, o que resulta em um aumento no consumo de ácido cítrico. Observa-se também o aumento do consumo brasileiro, que cresceu a uma taxa ainda mais elevada que a da União Européia no período de 2005 a 2008 (10,8% contra 8,5% da UE para os três anos).

A seguir, pode-se observar a evolução em consumo da indústria de bebidas não-alcoólicas no Brasil:

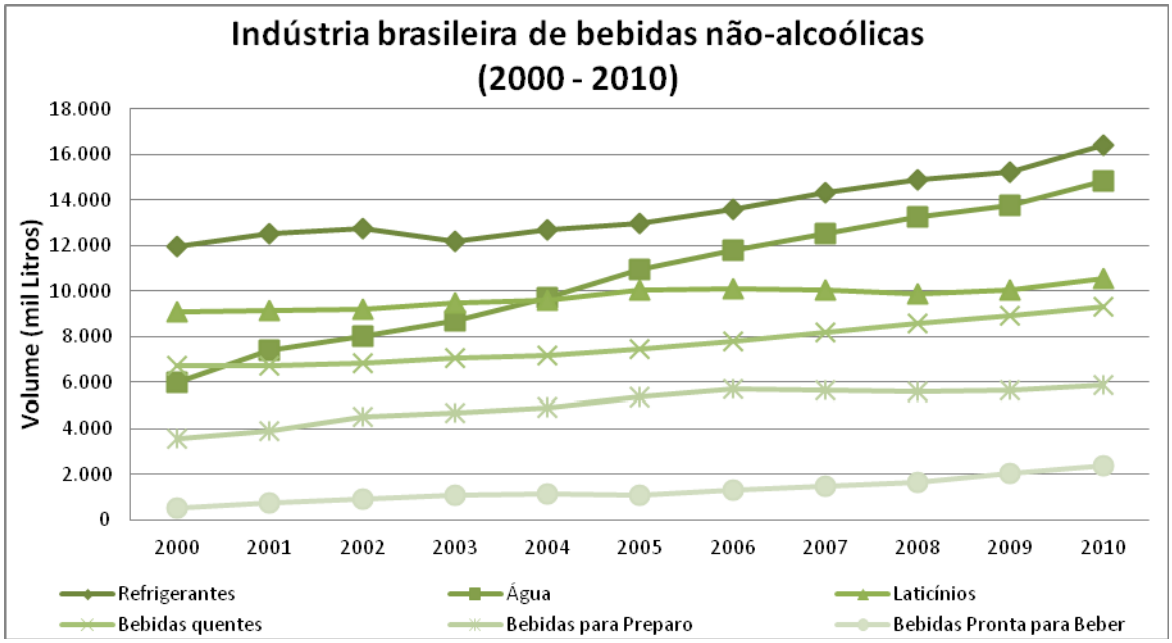


Figura 39: Indústria Brasileira de bebidas não-alcoólicas
Fonte: ABIR, 2011.

É interessante observar o aumento progressivo do consumo de bebidas não alcoólicas, principalmente os refrigerantes, que utilizam ácido cítrico como aditivo. Durante os últimos 5 anos, as bebidas não-alcoólicas nitidamente ganharam espaço, subindo de 51,6% para 53,2% de participação com todas as bebidas vendidas no país. Isto equivale a um incremento de 9 bilhões de litros e uma elevação do consumo "per capita" de 168,4 litros em 2005 para 206,7 litros ao ano, em 2010 (ABIR, 2011).

4.3.3.2 *Setor farmacêutico:*

Na indústria farmacêutica, o ácido cítrico é principalmente usado como estabilizante do ácido ascórbico. Além disso, nos anti-ácidos e analgésicos efervescentes, o ácido cítrico é utilizado juntamente com carbonatos e bicarbonatos para gerar CO_2.

Na indústria de cosméticos, o ácido cítrico atua como agente tamponante e regulador de pH (MALVEDA, 2009).

A cadeia farmacêutica tem se destacado como uma das mais inovadoras entre os setores produtivos. Nos anos 1990, os gastos com saúde aumentaram substancialmente sua participação no Produto Interno Bruto (PIB) dos principais países desenvolvidos.

Na Tabela 40 pode-se observar a participação do setor alimentício e da indústria farmacêutica na formação do PIB brasileiro; ou seja, o valor agregado, valor adicionado em porcentagem:

Tabela 40: Participação das classes e atividades no valor adicionado a preços básicos.

Classes e Atividades	2003	2004	2005	2006	2007
Indústria	**27,8**	**30,1**	**29,3**	**28,8**	**27,8**
Extrativa Mineral	***1,7***	***1,9***	***2,5***	***2,9***	***2,4***
Petróleo e Gás Natural	1,1	1,1	1,6	2,1	1,7
Minério de Ferro	0,4	0,5	0,6	0,5	0,4
Outros da Indústria Extrativa	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Indústria de Transformação	***18,0***	***19,2***	***18,1***	***17,4***	***17,0***
Alimentos e Bebidas	2,6	2,9	2,8	2,7	2,4
Produtos do Fumo	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Têxteis	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6
Artigos do Vestuário e Acessórios	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7
Artefatos de Couro e Calçados	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
Produtos de Madeira - Exclusive Móveis	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4
Celulose e Produtos de Papel	0,8	0,8	0,6	0,6	0,6
Jornais, Revistas, Discos	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7
Refino de Petróleo e Coque	1,1	0,6	0,7	0,3	0,6
Álcool	0,5	0,3	0,3	0,4	0,4
Produtos Químicos	0,7	0,8	0,6	0,5	0,5
Fabricação de Resina e Elastômeros	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2
Produtos Farmacêuticos	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7
Defensivos Agrícolas	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
Perfumaria, Higiene e Limpeza	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3
Tintas, Vernizes, Esmaltes e Lacas	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Produtos e Preparados Químicos Diversos	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Artigos de Borracha e Plástico	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Cimento	0,3	0,2	0,1	0,2	0,1
Outros Produtos de Minerais Não-metálicos	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5
Fabricação de Aço e Derivados	0,8	1,4	1,1	0,9	1,0
Metalurgia de Metais Não-ferrosos	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4
Produtos de Metal - Exclusive Máquinas e Equipamentos	1,0	1,1	1,2	1,0	1,1
Máquinas e Equipamentos, Inclusive Manutenção e Reparos	1,0	1,0	0,9	1,0	1,1
Eletrodomésticos	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Máquinas para Escritório e Equipamentos de Informática	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Máquinas, Aparelhos e Materiais Elétricos	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5
Material Eletrônico e Equipamentos de Comunicações	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2
Aparelhos/Instrumentos Médico-hospitalar, Medida e Óptico	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Automóveis, Camionetas e Utilitários	0,1	0,3	0,2	0,3	0,3
Caminhões e Ônibus	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Peças e Acessórios para Veículos Automotores	0,5	0,7	0,8	0,8	0,8
Outros Equipamentos de Transporte	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
Móveis e produtos das Indústrias Diversas	0,7	0,8	0,8	0,7	0,7
Eletricidade e Gás, Água, Esgoto e Limpeza Urbana	***3,4***	***3,9***	***3,8***	***3,8***	***3,6***
Construção Civil	***4,7***	***5,1***	***4,9***	***4,7***	***4,9***

Fonte: IBGE, 2010.

A indústria de alimentos, maior setor demandante de ácido cítrico é, entre as indústrias de transformação, a que mais contribui para o PIB industrial brasileiro.

4.3.4 Investimentos no setor:

De acordo com a ABIQUIM, não há previsão de nenhum investimento em plantas de ácido cítrico para o período de 2010 a 2015.

4.3.4.1 *Substituição das Importações*

Com a falta de investimentos anunciados até o momento e um volume de importações de aproximadamente 25 mil toneladas em 2010, tem-se uma oportunidade de contribuição na reversão do saldo da balança comercial da indústria química como um todo mediante a substituição das importações do ácido cítrico.

4.3.5 Processos de obtenção de ácido cítrico:

Originalmente, o ácido cítrico era extraído diretamente do limão. Atualmente, o ácido cítrico comercializado no mundo inteiro é obtido industrialmente por fermentação de carboidratos – dextrose ou melaço - por meio de fungos. Muitos fungos são produtores de ácido cítrico, porém, o mais usado é o *Aspergillus niger*, por apresentar elevado rendimento.

Podem ser utilizados 2 procedimentos de fermentação: em superfície ou em meio submerso. De uma forma geral, é reconhecido que esses procedimentos alternativos, em meio submerso ou em meio superficial, são comparáveis economicamente. É importante observar que os processos de produção de ácido cítrico são exclusivamente fermentativos, sendo utilizada comercialmente, apenas, a rota sucroquímica. Na prática, o ácido cítrico é produzido a partir de sacarose ou da fonte de carboidrato bruto, de preço mais

conveniente, como melaço de cana de açúcar, melaço de beterraba, sacarose bruta, caldo de cana e hidrolisado de amido.

Alguns produtores mundiais de ácido cítrico apenas transformam o ácido cítrico bruto em ácido cítrico refinado. O Japão, por exemplo, não tem mais nenhuma operação básica de fermentação significativa; a maior parte do processamento realizado nesse setor é de refino de ácido cítrico bruto importado (MALVEDA, 2009).

A principal dificuldade do processo fermentativo é a presença de contaminantes das matérias-primas. Além de metais, em alguns produtos encontram-se substâncias inibidoras e/ou promotoras de crescimento, a maioria pouco conhecidas ou analisadas. Algumas técnicas são utilizadas para remover ou neutralizar a inibição por esses contaminantes; a adição de ferrocianato de potássio e metanol, por exemplo, é bastante comum.

A Figura 40 ilustra a conversão de glicose em ácido cítrico pelo processo fermentativo de molde enzimático:

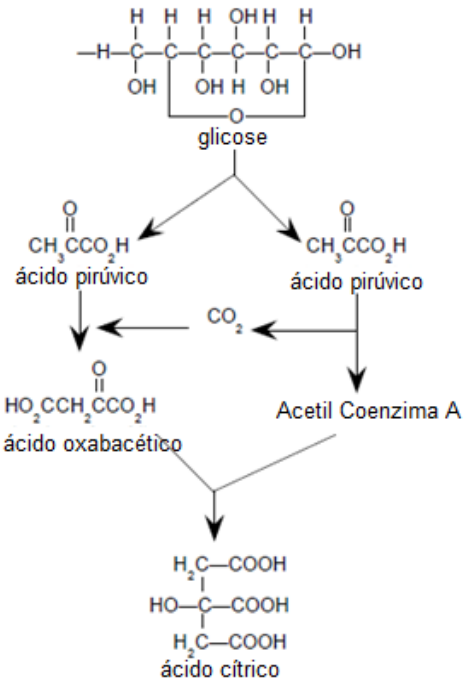


Figura 40: Conversão de glicose em ácido cítrico – processo fermentativo.
Fonte: MALVEDA, 2009.

Reação:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O + 3O_2 \rightarrow 2C_6H_8O_7 + 4H_2O$$

sacarose ácido cítrico

A seguir, são descritos em detalhe, os 2 processos utilizados:

4.3.5.1 *Fermentação em meio superficial:*

O meio de cultura consta de soluções de melaços naturais ou açúcares, contendo cerca de 50% a 80% de açúcar em peso. O pH é ajustado para condições ótimas e adicionados os nutrientes, como potássio, fósforo e nitrogênio. A mistura é esterilizada e diluída com água a uma concentração de 15% a 20% de açúcar. O meio de cultura, depois de preparado convenientemente, é semeado com a cultura do fungo na forma esporulada. Nesse processo, o ar circula por uma camada do meio, permitindo que a fermentação ocorra principalmente na superfície. A fermentação requer 8-12 dias.

Finda a fermentação, a solução é decantada e filtrada. A solução clarificada é colocada em vaso com agitador e aquecida a 80-90ºC. No caso de se proceder com o método de precipitação, o ácido oxálico presente é precipitado pela adição de hidróxido de cálcio e filtrado. A solução é novamente tratada com hidróxido de cálcio na temperatura de 95ºC, precipitando citrato de cálcio, que é filtrado. O bolo de citrato de cálcio é acidulado com ácido sulfúrico diluído, para formar sulfato de cálcio e ácido cítrico, e filtrado. A solução que contém o ácido cítrico é descorada, concentrada a vácuo; em alguns casos, deionizada ou desmineralizada; e, por fim, cristalizada, formando o ácido cítrico mono-hidratado. Mais a frente serão descritas as etapas pós-fermentativas .

O processo de fermentação em meio superficial em bandejas permite obter não só ácido cítrico, como também os citratos mono-hidratados de sódio

e de potássio, além de monossódico. Esta rota é preferível em algumas situações pois, apesar de exigir agitação regular e mais espaço, ela gera um menor gasto de energia. Atualmente, o processo de cultura de superfície não é utilizado nos EUA; por outro lado, nos países menos industrializados, o processo representa uma parcela razoável da produção de ácido cítrico produzido (SANTOS, 2008).

4.3.5.2 *Fermentação em meio submerso:*

Esse processo é atualmente o processo preferido no mundo industrial, especialmente quando se trabalha com grande volume de produção. Nesse processo, para que ocorra a fermentação, ar é forçado no meio. O ciclo fermentativo é executado de 5 a 14 dias. Utiliza-se a fermentação aerada de solução de açúcar cristal, seguida de extração por solvente, evaporação e cristalização a vácuo com tecnologia da Miles Laboratories Inc.

Processo mais moderno que o anterior, requer menos espaço, menos mão de obra, permite manter o meio livre de bactérias contaminantes e proporciona alta produtividade, garantindo vantagem comparativa ao processo em meio superficial em termos de custos de investimento e operação. As desvantagens desse processo incluem o maior consumo de energia e um controle rigoroso da pureza da solução de açúcares. Porém, de fato, as vantagens (menor investimento, menor depreciação e menos mão de obra) compensam as desvantagens.

O rendimento desse processo pode variar de 80% a 95%, dependendo da pureza do carboidrato utilizado como matéria-prima e da eficiência do organismo utilizado no processo fermentativo (SANTOS, 2008).

4.3.5.3 *Processos comerciais:*

A recuperação e purificação do ácido cítrico são etapas pós-fermentativas semelhantes para ambos processos fermentativos possíveis. Após a fermentação, o ácido é separado do licor por um dos 3 métodos possíveis:

- Precipitação na forma de citrato de cálcio tetra-hidratado;
- Extração líquida;
- Utilização de resinas de troca iônica.

As empresas produtoras variam na escolha do método de separação. A Cargill e a Tate & Lyle utilizam-se do processo de extração líquida e ainda assim, cada uma tem suas diferenciações. No caso da Cargill, a planta de Eddyville, Iowa, triplicou sua produção desde 1990, mas com uma expansão mínima da planta. Metade das melhorias baseou-se na otimização do organismo utilizado e a outra metade consistiu na otimização do projeto dos fermentadores. O resultado foi um novo processo de extração líquida de tecnologia exclusiva e proprietária.

Quanto ao processo fermentativo utilizado, os maiores produtores mundiais de ácido citrico - ADM, Cargill, Jungbunzlauer e Tate & Lyle - tendem a utilizar o processo de fermentação em meio submerso; outros grandes produtores como Citrique Belge utilizam, por sua vez, o processo em superfície. A produção chinesa de ácido cítrico é basicamente a partir do processo submerso.

Sempre foi de interesse das empresas conseguirem, cada vez mais, otimizar o processo de produção e aumentar seu rendimento. No mundo de hoje, onde grandes volumes de produção e baixo custo são imprescindíveis ao sucesso das empresas, têm se concentrado na criação de linhagens mais eficientes de *Aspergillus niger*, no estudo de novas linhagens e no controle do processo. Alguns estudos demonstram que a adição de soro doce, metanol e fosfato tricálcico ou melaço poderia ter uma influência significativa sobre a produção de ácido cítrico por *A. Niger*. Como já foi explicado anteriormente, parte desse fato se deve à neutralização da interferência do processo fermentativo por metais; o metanol é uma substância capaz de minimizar esse problema.

Outro fator chave de competitividade que é fundamental para a sobrevivência no mercado, cada vez mais pressionado, do ácido cítrico é a integração com um fornecedor de matéria-prima, a aquisição de uma cadeia de

fornecimento, de preferência do local da empresa para evitar custos com transporte. Dos maiores produtores da indústria, as empresas agrícolas ADM, Cargill e a Tate & Lyle estão em vantagem por terem acesso a matéria-prima abundante e barata.

Quanto a matéria-prima, o amido de milho é a principal matéria-prima utilizada nos Estados Unidos e Canadá. Na China, a fonte de ácido cítrico pode variar de região para região; há regiões que utilizam mandioca e outras utilizam milho. No entanto, a maior parte do ácido cítrico é produzida a partir de batata-doce. Na Europa Ocidental utiliza-se, principalmente, o melaço de beterraba. No Brasil, é utilizado tanto a cana-de-açúcar quanto o milho (apenas a Cargill) para a obtenção de ácido cítrico (MALVEDA, 2009).

4.3.5 Conclusões do capítulo:

Com relação ao ácido cítrico, o Brasil é considerado auto-suficiente na sua produção desde 2005. O país detém vantagens produtivas por possuir grande quantidade de matéria-prima (cana-de-açúcar) de baixo custo. Deve-se aproveitar este fato para melhorar a qualidade do ácido cítrico produzido e vencer a concorrência do produto chinês, que vem dominando a oferta mundial por suas plantas de alta capacidade produtiva e baixo preço praticado no mercado. Seu processo produtivo mais utilizado já é através de uma rota sucroquímica e o seu destino principal é a indústria de alimentos e bebidas, um setor em crescimento e com grande participação no PIB. Por outro lado, com os números atuais, os produtores nacionais já suprem grande parte do mercado interno, somente uma pequena parcela deste resta para novos entrantes. Assim, o foco de investimento de produção do ácido cítrico deve ser priorizando o mercado internacional, que apresenta demanda crescente, o que levaria a competição com os grandes produtores mundiais, sobretudo a china.

4.4 Butanol :

O butanol é um líquido claro, com odor característico e sufocante, não residual. Ele é miscível com todos os solventes comuns, incluindo alcoóis, cetonas, aldeídos, éteres, glicóis e hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. Sua solubilidade em água, no entanto, é limitada. O butanol possui um ponto de ebulição (118°C) mais alto que o de vários outros alcoóis, como o etanol (78°C), n-propanol (97°C), isopropanol (82°C) e álcool terc-butílico (82°C). É inflamável, combustível e seus gases são tóxicos (LINAK, et al., 2010).

O consumo do butanol no mercado nacional é determinado pelos fabricantes de tintas, solventes e plastificantes. Como solvente, é usado na formulação de tíner, *wash primer*, resinas de uréia-formaldeido e na preparação de lacas de nitrocelulose, produtos direcionados principalmente para a indústria de tintas e vernizes. Sua aplicação na área de plastificantes concentra-se na fabricação do dibutilftalato (DBP), diisobutilftalato (DIPB) e dibutilmaleato (DBM), empregados na formulação de objetos plásticos de PVC. Também é usado na produção de éteres glicólicos e de ésteres de acrilato/metacrirato (ATANOR, 2010).

Existe um crescente interesse no uso de butanol como componente na formulação de combustível para transporte. Uma mistura 85% butanol e 15% de gasolina pode ser usada em motores do ciclo Otto (gasolina) sem alteração de parâmetros mecânicos. Efetivamente, o valor energético do butanol (110 mil Btu/gal) comparado com o do etanol (84 mil Btu/gal) e o da gasolina (115 mil Btu/gal), sugere a possibilidade deste álcool substituir a gasolina e/ou etanol na formulação de combustível para motores Otto. O butanol seria mais vantajoso que o etanol, devido a sua baixa solubilidade na água, baixa corrosividade e ainda apresentar propriedades semelhantes à gasolina usada nos dias atuais. Também pode ser transportado em oleodutos existentes (CGEE, 2010).

Uma das rotas de produção do butanol é através da hidrogenação do n-butiraldeído, que por sua vez, é obtido pela reação do gás de síntese com propeno, em um processo chamado hidroformilação (EBTP, 2010).

O butanol também pode ser produzido através da fermentação ABE (acetona, butanol e etanol) tradicional - a conversão anaeróbia de carboidrato por cepas de *Clostridium* em acetona, butanol e etanol. Porém, os custos, relativo baixo-rendimento e longos tempos de fermentação, assim como problemas causados pela inibição do produto, mostraram que o butanol produzido pela fermentação ABE não poderia competir em uma escala comercial com o butanol produzido sinteticamente. Logo, quase toda a produção via fermentação ABE cessou à medida que a indústria petroquímica foi evoluindo.

4.4.1 Produção e Mercado Nacionais e Comércio Exterior:

De acordo com a ABIQUIM, a Elekeiroz seria a única empresa produtora de butanol no país. No entanto, a HC Sucroquímica também produz butanol, a partir da cana-de-açúcar (ABIQUIM, 2010).

Na Tabela 41, são detalhados os dados da produção nacional de butanol para cada empresa.

Tabela 41: Empresas produtoras de butanol no Brasil

Empresas Produtoras de Butanol no Brasil					
Empresa	**Localização**	**Capacidade Instalada**	**Principais matérias-primas**	**Aplicação**	**Processo**
HC Sucroquímica/ Usina Paraíso	Campos, RJ	7,3 mil t/ano de solventes	Cana-de-açúcar	Indústrias químicas, farmacêuticas, de tintas, têxteis, cera, tíner e outros solventes.	Via fermentação Aceto-butílica (fermentação ABE)
Elekeiroz S/A	Camaçari, BA	150 mil t/ano*	Gás natural, propeno grau químico	Consumo próprio, defensivos agrícolas, plastificantes, solventes.	hidroformilação do propeno – processo OXO

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Anuário da Indústria Química Brasileira (ABIQUIM, 2010) e JORNAL CANA, 2006. *Planta multipropósito (iso-butanol, octanol)

A HC Sucroquímica visa o pequeno consumidor, sendo a principal utilização do butanol a produção de acetato de butila para fabricação de tintas. Porém, qualquer que seja o mercado para rota do petro-butanol, o biobutanol pode substituí-lo.

A empresa produz os solventes verdes biobutanol e bioacetona através da fermentação do caldo de cana, com bactérias do gênero *clostridia*, através

da fermentação ABE. A produção se dá somente em período de safra da cana-de-açúcar, que em sua região, Campos (RJ), ocorre entre os meses de maio e novembro.

A HC Sucroquímica tem capacidade para 7,3 mil t/ano de solventes e, em uma segunda fase, ampliará sua capacidade para 18,3 t/ano. O custo atual dos biossolventes é maior do que o da rota petroquímica face à valorização cambial do Real (barateia as importações) e à necessidade de aprimorar a tecnologia da fermentação ABE (COUTINHO, 2011).

A Elekeiroz S.A. foi a pioneira na produção de diversos produtos químicos no país, como anidrido ftálico, bissulfeto de carbono, octanol e butanol a partir de álcool de cana, trimetilolpropano, ácido etil hexanóico, entre outros. A empresa destina parte do butanol produzido para a produção de ftalato de butila, para aplicação em plásticos, com uma capacidade instalada de 150 mil t/ano de butanol em uma planta multipropósito, que (segundo a ABIQUIM), produz também iso-butanol e octanol (ELEKEIROZ, 2010).

O mercado brasileiro para o consumo de butanol está em crescente expansão, com apenas as duas empresas produtoras nacionais mencionadas, Elekeiroz e HC Sucroquímica.

A Tabela 42 mostra os dados da produção nacional de butanol, importação, exportação e consumo aparente.

Tabela 42: Mercado nacional de butanol.

Mercado Nacional de Butanol				
Ano	**Produção (mil t)**	**Importação (mil t)**	**Exportação (mil t)**	**Consumo aparente (mil t)**
2000	22	8	4	26
2001	21	17	3	35
2002	22	24	5	42
2003	20	26	5	42
2004	24	32	5	51
2005	22	35	3	54
2006	26	32	3	52
2007	31	28	7	53
2008	30	32	3	59
2009	23	30	2	51

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Anuário da Indústria Química Brasileira (ABIQUIM, 2010); Sistema Aliceweb (MDIC).

Nota-se que houve um aumento do consumo aparente de butanol ao longo dos últimos anos. A Tabela 43 apresenta o destino das vendas de butanol no Brasil.

Tabela 43: Destino aproximado das vendas de butanol no Brasil.

Destino Aproximado das Vendas de Butanol		
Aplicações	**2008**	**2009**
Solventes	38%	29%
Plastificantes	4%	71%
Outras	58%	-
Total	**100,0%**	**100%**

Fonte: Anuário da Indústria Química Brasileira (ABIQUIM, 2008 e 2009)

O uso do butanol como solvente e para a produção de plastificantes foram responsáveis, individualmente, pela parcela mais significativa do destino das vendas em 2008 e 2009, respectivamente. De fato, sua aplicação como solvente tem grande destaque no cenário mundial, sendo o setor de tintas o mais representativo. No Brasil, o butanol é muito utilizado como solvente para a fabricação de defensivos agrícolas. Sua aplicação como plastificante se destina, principalmente, à produção de PVC (ABIQUM, 2009).

A Tabela 44 apresenta dados de importação e exportação brasileiras do butanol de 2000 a 2010.

Tabela 44: Dados de importação/exportação para o butanol.

Dados de Importação / Exportação para o Butanol						
Ano	Importação de butanol			Exportação de butanol		
	Mil t	Milhões US$FOB	US$FOB/t	Mil t	Milhões US$FOB	US$FOB/t
2000	8	3	409	4	2	521
2001	17	7	435	3	1	521
2002	24	11	449	5	2	451
2003	26	13	508	5	3	576
2004	32	19	608	5	3	638
2005	35	29	517	3	2	888
2006	32	34	1.043	3	3	1.177
2007	28	37	1.322	7	9	1.378
2008	32	50	1.561	3	4	1.536
2009	30	28	925	2	3	1.147
2010	43	53	1.226	6	8	1.514

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do sistema Aliceweb (MDIC).

Pode-se observar um crescimento acelerado do déficit da balança comercial desse produto, passando, em 2000, de US$ FOB 1 milhão, para US$ FOB 45 milhões em 2010. Os valores da Tabela estão ilustrados nas Figuras 41 e 42.

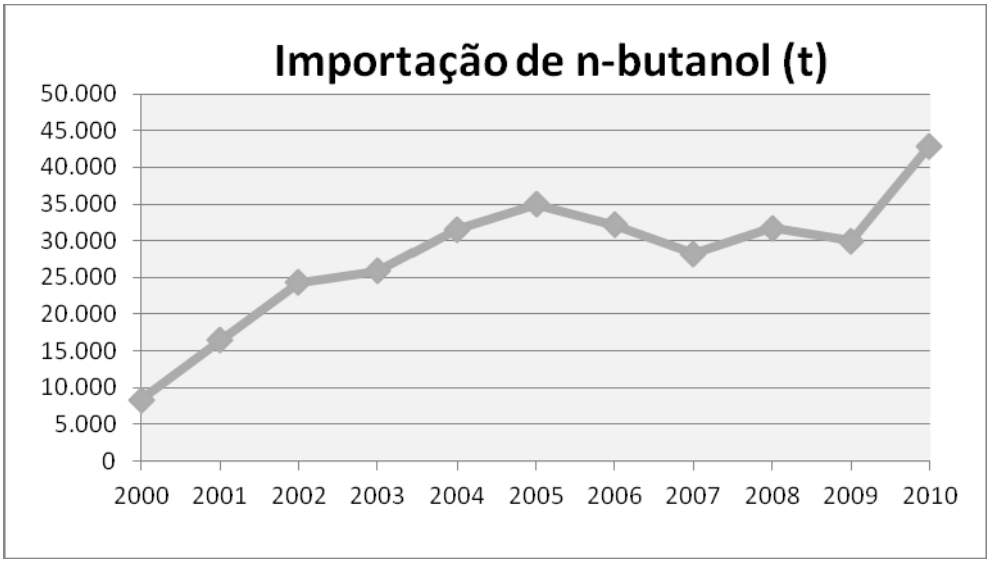


Figura 41: Importação do butanol.
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do sistema Aliceweb (MDIC).

O Brasil importa, em média, 30 mil toneladas de butanol por ano. Entretanto, a capacidade instalada atual de 150 mil t/ano, segundo a ABIQUIM, sugere que o custo de importação é menor do que o custo de produção nacional.

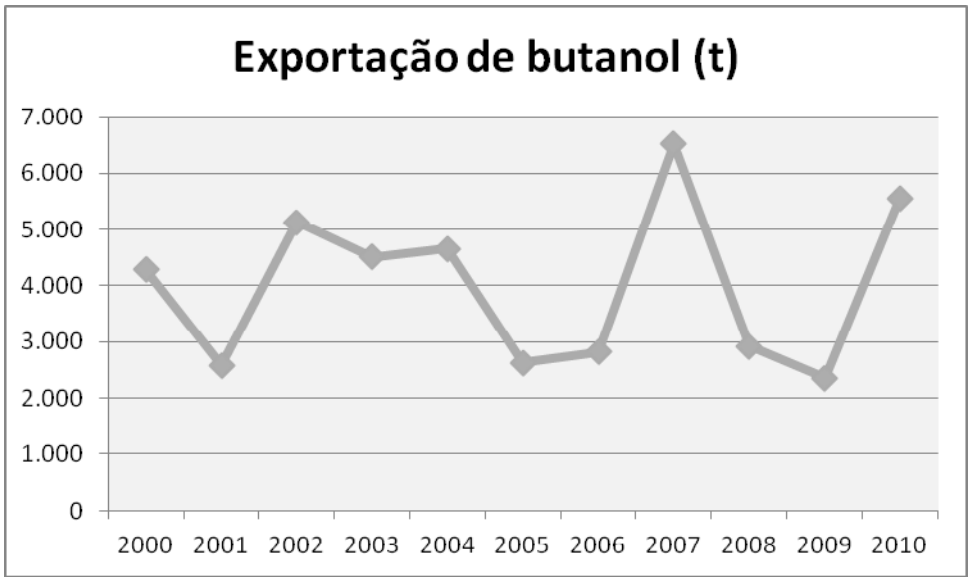


Figura 42: Exportação do butanol.
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Sistema Aliceweb (MDIC).

Existe, ainda, um mercado para exportação do produto, com remessas externas anuais entre 2 e 6 mil toneladas. Principalmente países da América do Sul importam o butanol do Brasil, como Argentina, Bolívia e Uruguai.

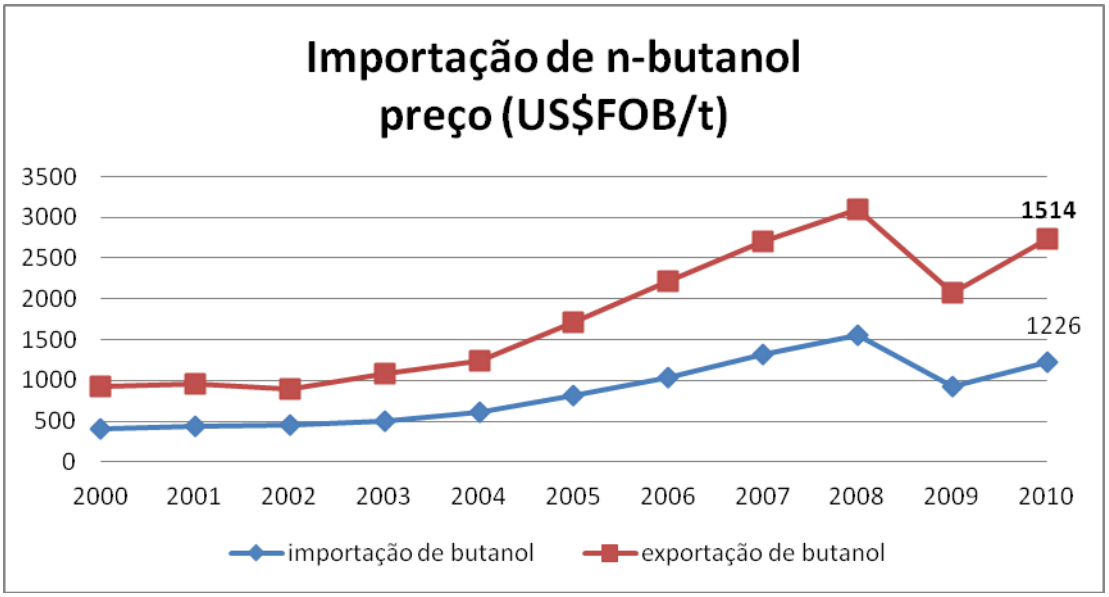


Figura 43: Preço de importação e de exportação do butanol.
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Sistema Aliceweb (MDIC).

Conforme observa-se na Figura 43, tanto os preços de importação quanto o de exportação estão em ascensão. Pode-se observar pico em 2008 e, devido à crise financeira mundial, queda em 2009, com retorno de crescimento em 2010. Nos últimos 2 anos, o preço de exportação superou o de importação em mais de US$ 200 FOB por tonelada.

Na Figura 44, foram incluídos apenas os países exportadores de butanol que destinaram uma quantidade significativa do produto para o Brasil.

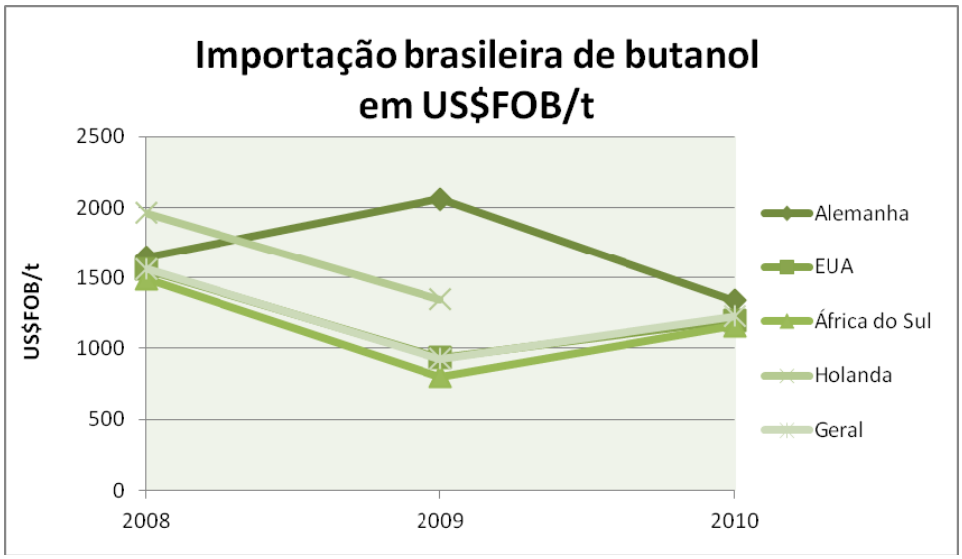


Figura 44: Importação brasileira do butanol.
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do sistema Aliceweb (MDIC).

De acordo com a Figura 44, nota-se que o preço de importação do produto sul-africano é o mais baixo de todos, inferior à média ("Geral"). Em 2010, no entanto, observou-se uma convergência dos preços de importação da Alemanha, EUA e África do Sul. O país do qual o Brasil importa a maior quantidade de butanol é os EUA e por isso sua curva de preço coincide com a curva "Geral", da média de importação brasileira.

4.4.2 Panorama mundial:

A produção e o consumo mundial de butanol foram de, aproximadamente, 2,6 milhões de toneladas em 2009. Estima-se um crescimento da demanda global de 3,5-4,5% ao ano durante o período de 2009-2014; a maior parte dele será para a produção de acrilato de butila e não como solvente.

A Tabela 45 a seguir apresenta os dados de produção das maiores empresas produtoras:

Tabela 45: Maiores produtores mundiais de butanol.

Maiores Produtores Mundiais de Butanol			
Empresa	**Localização da Planta**	**Capacidade Anual em abril de 2010 (mil toneladas)**	**Matéria-prima / processo**
Dow Chemical	Taft, Louisiana, EUA	272	Propeno. Produção de acetatos, acrilatos e ésteres glicólicos
	Texas City, Texas, EUA	254	Propeno. Produção de acrilato de n-butila
Eastman Chemical	Longview, Texas, EUA	130	n-butiraldeído
BASF	Freeport, Texas, EUA	220	n-butiraldeído Produção de acrilato de n-butila ou vendido como solvente
	Ludwigshafen, Alemanha	450	n-butiraldeído. Produção de acetatos, acrilatos e ésteres glicólicos, ou vendido como solvente
	Nanjing, China (joint-venture com Sinopec Yangzi Petrochemicals)	185	n-butiraldeído Produção de acrilato de n-butila ou vendido como solvente
	Kuantan, Malásia (joint-venture com Petronas)	116	n-butiraldeído Produção de acrilato de n-butila ou vendido como solvente
OXEA	Bay City, Texas, EUA	200	n-butiraldeído. Produção de acetato de n-butila
	Oberhausen, Alemanha	120	n-butiraldeído. Produção de acetato de n-butila
Total		**1.947**	

Fonte: LINAK et al., 2010.

O consumo mundial de butanol como solvente, em 2009, foi de 400 mil toneladas e é projetado um crescimento a uma taxa média anual de 2-3% ao ano durante o período de 2009-2014 (LINAK, et al., 2010).

O consumo mundial de butanol como solvente por região e por aplicação, em 2009, é apresentado nas Figuras 45 e 46, respectivamente.

Figura 45: Consumo mundial de butanol como solvente por região em 2009.
Fonte: LINAK et al , 2010.

Figura 46: Consumo mundial de butanol como solvente por aplicação em 2009.
Fonte: LINAK et al, 2010.

De acordo LINAK et al. (2010), as empresas DuPont e BP estão investindo na produção de butanol por uma rota sustentável, implementando

uma planta-piloto de biobutanol no Reino Unido usando açúcar de beterraba como matéria-prima.

Em meados de 2010, o preço do butanol no mercado aberto de Rotterdam era $1,36-1,37/Kg.

4.4.3 Aplicações e setores demandantes:

As aplicações atuais do butanol são para os seguintes setores: solventes, tintas e vernizes, plastificantes, éteres glicólicos e álcool combustível. Os usos do butanol são detalhados a seguir:

- Solvente latente para tíner, *wash primer*, resinas de uréia-formaldeído, uréia-melamina e na preparação de lacas de nitrocelulose, dirigidos principalmente para a indústria de tintas e vernizes;

- Produção de tintas de impressão para a indústria gráfica;

- Auxiliar na indústria de corantes;

- Agente desidratante (nas destilações azeotrópicas);

- Uso direto como solvente;

- Ingrediente em fórmulas de detergentes;

- Fabricação de dibutilftalato (DBP), empregado na transformação de PVC;

- Solvente para a fabricação de explosivos a base de nitrocelulose;

- Solvente para a fabricação de couros artificiais;

- Agente de extração para diversas gorduras, óleos, ceras e resinas;

- Solvente para a fabricação de filmes a base de acetato de celulose;

- Solvente para a fabricação de *rayon* (seda artificial);

- Produção de acetato de butila, usado como solvente no mercado de tintas e vernizes;

- Produção de resinas amino, n-butilaminas e outros compostos. Muitas resinas melamínicas são fornecidas em soluções de butanol para uso como agentes de cura no revestimento de poliéster;

- Produção de ésteres de acrilato/metacrilato;

- Produção de éteres glicólicos (ATANOR, 2010).

Os itens a seguir apresentam uma descrição dos principais setores demandantes de butanol: tintas, éteres glicólicos e defensivos agrícolas (sendo o butanol utilizado com solvente em todas estas aplicações), plastificantes e combustíveis:

4.4.3.1 *Setor de tintas:*

O setor de tintas é o principal destino das vendas de butanol como solvente no mundo. O Brasil é um dos cinco maiores mercados mundiais para tintas, com centenas de fabricantes, de grande, médio e pequeno porte, espalhados por todo o país. Os dez maiores fabricantes respondem por 75% do total das vendas.

Os grandes fornecedores mundiais de matérias-primas e insumos para tintas estão presentes no país, de modo direto ou através de seus representantes, juntamente com empresas nacionais, muitas delas detentoras de alta tecnologia e com perfil exportador (ABRAFATI, 2010).

A Tabela 46 apresenta alguns dados do setor de tintas no Brasil.

Tabela 46: Dados do setor de tintas no Brasil.

Dados do Setor de Tintas no Brasil							
Ano	Faturamento líquido (bilhões)	Volume Produzido (bilhões de litros)	Capacidade Instalada	Empregados diretos	Crescimento	Exportações	Importações
2009	US$ 3	1,2	Mais de 1,4 bilhões de litros/ano	18 mil	n.d.	n.d.	n.d.
2010	US$ 3,9 (estimativa)	1,4			10,3% (estimativa 2010/2009)	US$ 132 milhões (estimativa)	US$ 125 milhões (estimativa)
2011	-	-			8,2% (previsão 2011/2010)	-	-

Fonte: ABRAFATI, 2010.

O setor está em crescente expansão, como ilustra a Figura 47, e possui uma expectativa de crescimento para 2011 de 8,2%.

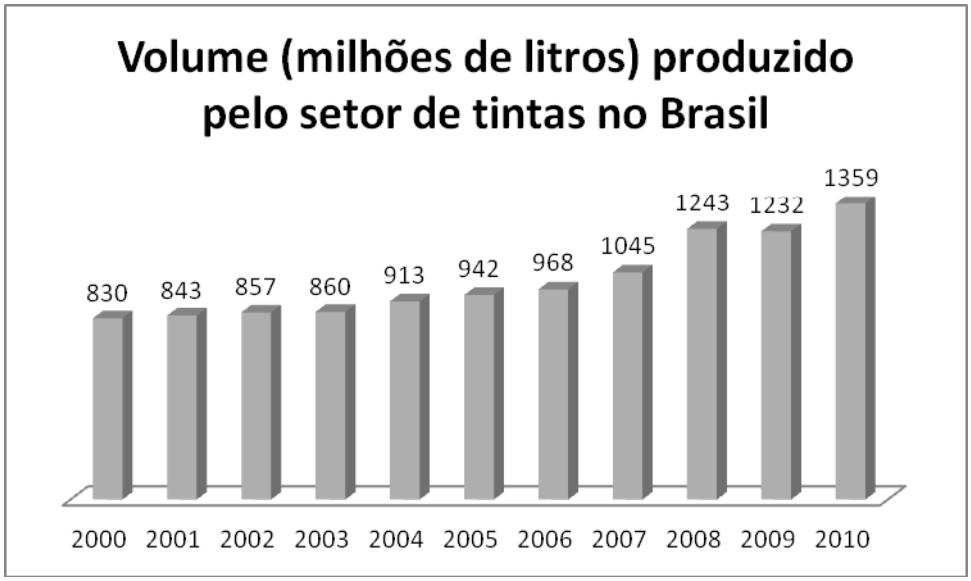


Figura 47: Volume (milhões de litros) produzido pelo setor de tintas no Brasil
Fonte: Elaboração própria a partir de dados da ABRAFATI, 2010.

O gráfico da Figura 48 a seguir apresenta os segmentos do mercado de tintas no país:

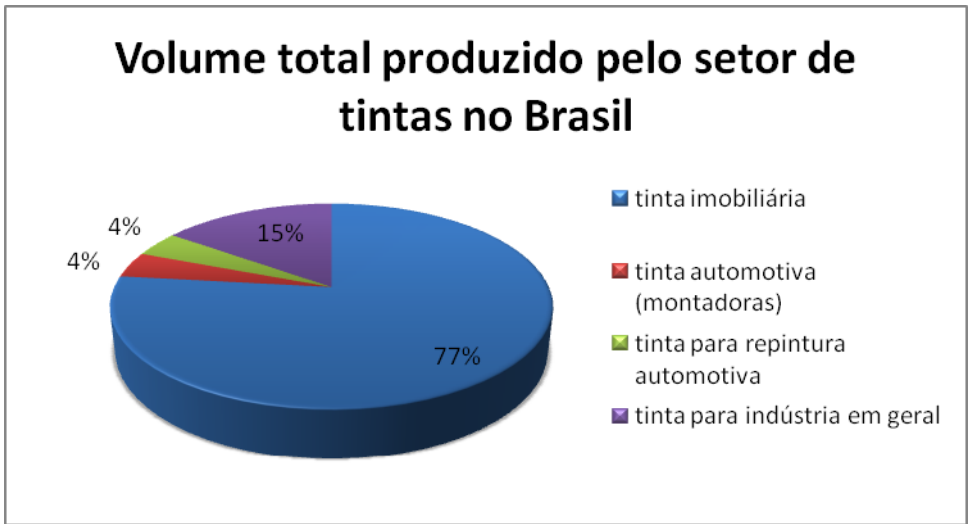


Figura 48: Volume produzido pelo setor de tintas no Brasil
Fonte: Elaboração própria a partir de dados da ABRAFATI, 2010.

4.4.3.2 *Éteres glicólicos:*

De acordo com a ABIQUIM, no Brasil, apenas a Oxiteno produz éteres glicólicos, em suas duas plantas em Mauá (SP) e em Camaçari (BA). Ela utiliza como matérias-primas etanol, butanol, metanol e óxido de eteno. As principais aplicações dos éteres glicólicos são nos setores de tintas e vernizes, petrolífero e para a fabricação de líquidos para transmissões hidráulicas.

4.4.3.3 *Defensivos agrícolas:*

Um dos maiores usos do butanol no Brasil é para a produção de defensivos agrícolas. O setor é composto pelas indústrias produtoras e canais de distribuição. Atualmente existem 84 fabricantes de defensivos agrícolas no país.

Em 2009, foram comercializadas 725 mil toneladas de produtos formulados. A principal classe é dos herbicidas com 59% (429.693 toneladas) do destino das vendas, como mostra a Figura 49 a seguir:

Figura 49: Destino das vendas de defensivos agrícolas em 2009.
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do SINDAG, 2010.

O Mato Grosso, maior produtor brasileiro de soja, é o Estado líder em vendas (20%), seguido por São Paulo (15%), Paraná (14%), Rio Grande do Sul (11%), Goiás (10%) e Minas Gerais (9%). O mercado de defensivos agrícolas no Brasil, em 2009, foi de US$ 6,6 bilhões (R$ 12,9 bilhões), 7% a menos que

2008. Deste valor, o mercado de herbicidas representou 38% (US$ 2,5 bilhões), seguido por inseticidas e acaricidas, com 31% (US$ 2,1 bilhões), fungicidas com 27% (US$ 1,8 bilhões) e outros, com 4% (US$ 0,3 bilhões). A previsão para 2010 era de crescimento do mercado de 10% em relação ao ano anterior. Observa-se uma consistente sazonalidade nas vendas de defensivos agrícolas. As maiores vendas ocorrem no segundo semestre: 71% em 2009, 66% em 2008 e 72% em 2007.

O uso por unidade de área de defensivos agrícolas no Brasil ainda é relativamente baixo, de US$ 88/ha, comparado com a França, cujo consumo é de US$ 197/ha e do Japão, US$ 851/ha. Conseqüentemente, o custo para o agricultor brasileiro é bem menor quando comparado a outros países: no Brasil, gastam-se US$ 7,40/t produzida, enquanto os EUA gastam US$ 9,41/t produzida, França US$ 22,14/t produzida e o Japão US$ 72,87/t produzida.

Trata-se de um mercado concentrado, de grande concorrência, com franja competitiva[4], não havendo indícios de cartelização. São 84 indústrias em livre concorrência; um dos resultados é a redução dos preços em cerca de 40%, desde 2003.

O setor de defensivos agrícolas é um dos que mais investe em P&D em relação às vendas, cerca de 12%, enquanto o setor petrolífero, por exemplo, investe menos de 1%. Este alto custo de produção de novos defensivos é uma das principais razões das fusões e aquisições de empresas que ocorreram. Graças a este esforço em inovação tecnológica, comparando-se os defensivos lançados recentemente com os lançados na década de 1960, houve uma redução de cerca de 90% na dose empregada, 160 vezes na toxicidade aguda, além de surgimento de novos mecanismos de aplicação e menor impacto ambiental (SINDAG, 2010).

[4] Franja competitiva: é o grupo de pequenos agentes de mercado que não detêm poder econômico isoladamente, mas em conjunto conseguem exercer pressão sobre o preço do produto no mercado relevante e minar as ações dos agentes dominantes.

4.4.3.4 *Plastificantes – PVC:*

A aplicação do butanol no setor de plastificantes se destina, principalmente, à indústria de PVC.

A Indústria de produtos plásticos de PVC no Brasil conta atualmente com 301 empresas ativas, o que corresponde a um aumento de 25% com relação a 1997, quando havia cerca de 240 empresas ativas no país.

Há uma forte concentração do volume consumido de PVC nas regiões sul e sudeste, que, juntas, participam com 87,8% do mercado brasileiro, considerando o consumo aparente de PVC em 2007 (820 mil toneladas).

As Figuras 50 e 51 mostram a evolução da produção brasileira de PVC:

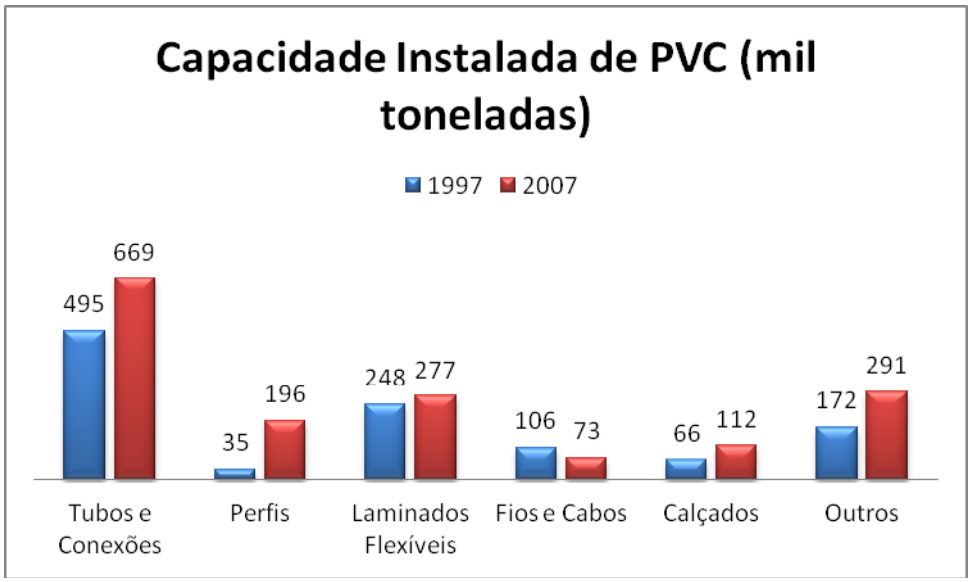


Figura 50: Capacidade instalada de PVC.
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Instituto do PVC, 2010.

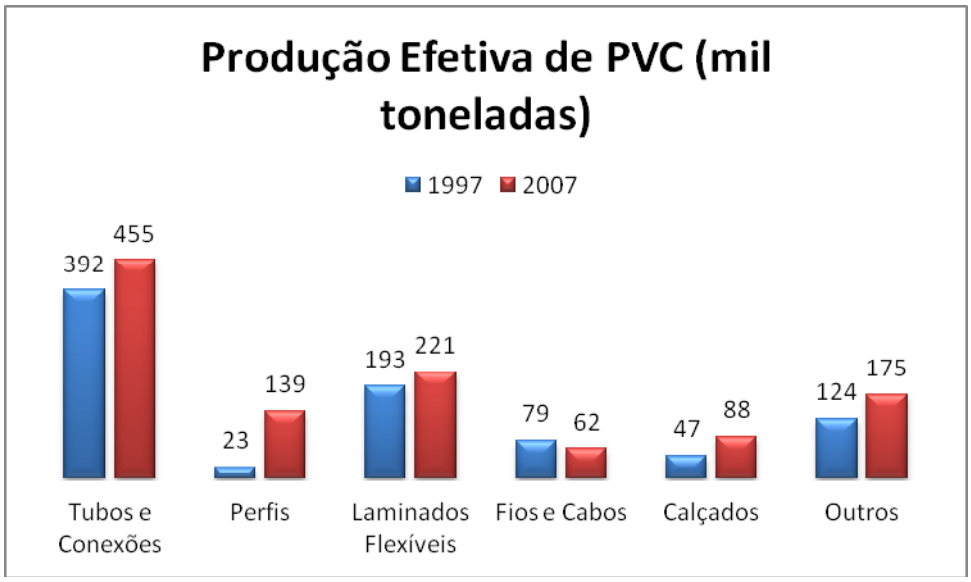


Figura 51: Produção efetiva de PVC.
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Instituto do PVC, 2010.

Os gráficos apresentam a comparação dos dados de 1997 e 2007 referentes à capacidade instalada e produção efetiva de PVC em diferentes segmentos. A capacidade instalada de produtos de PVC transformados da Indústria de Produtos Plásticos de PVC (IPP-PVC) em 2007 foi de 1.618 mil , com um crescimento de, aproximadamente, 44% sobre a registrada em 1997 (1.123 mil). Foram produzidas 1.141 mil de produtos de PVC em 2007, um acréscimo de 33%, quando comparado com 1997 (858 mil) (INSTITUTO DO PVC, 2010).

4.4.3.5 *Novas aplicações: biobutanol combustível*

O sistema energético mundial está enfrentando um conjunto amplo e diversificado de desafios. Uma preocupação é a elevação do custo marginal de longo prazo do petróleo. Além disso, o crescente consenso acerca dos impactos negativos das mudanças climáticas, resultantes das emissões de carbono de combustíveis fósseis está afetando as políticas, estratégias e processos decisórios governamentais e empresariais. Portanto, a importância dos biocombustíveis tem crescido dramaticamente nos últimos anos. Muitos vêem o etanol e o biodiesel como parte de um elenco de respostas a essas preocupações.

No entanto, enquanto o etanol e o biodiesel possuem muitas propriedades benéficas para substituírem a gasolina e o diesel, os dois também apresentam inconveniências. No caso do etanol, elas incluem o aumento da pressão de vapor da gasolina (pressão de vapor Reid) devido à formação de azeótropos com n-pentanos, que requer a remoção de pentanos e butanos da gasolina a ser misturada com etanol; afinidade pela água, que limita o uso em comum com outros combustíveis em oleodutos e pode danificar componentes dos motores; e um menor poder calorífico que a gasolina; tudo isso se traduzindo em complexidade logística de uso.

Pelo acima exposto, desenvolveu-se o interesse em biocombustíveis alternativos, como o biobutanol. O biobutanol tem um poder calorífico mais próximo ao da gasolina (mais de 90%) do que o etanol (cerca de 60%), e por isso pode ser adicionado em maior volume à gasolina convencional, sem perda de rendimento (km/litro). O biobutanol oferece vantagens em relação ao etanol decorrendo daí a expectativa de que seu uso como combustível venha a crescer no futuro, se tecnologias eficientes em custo forem desenvolvidas.

As implicações práticas das propriedades do butanol são que ele pode ser transportado em oleodutos existentes e não é necessário nenhuma adaptação dos veículos para o consumo como combustível. O biobutanol também é menos corrosivo e menos propenso à contaminação com água que o etanol (NEXANT, 2009).

A Tabela 47 compara as propriedades do butanol com as de outros combustíveis:

Tabela 47: Propriedades de alcoóis combustíveis e gasolina.

Propriedades de Alcoóis Combustíveis e Gasolina			
Densidade, 20ºC (kg/m^3)	720-775	794	801
Octanagem pelo método RON	91	109	105
Octanagem pelo método MON	83	90	91
Pressão de vapor Reid (psi)	7-15	19	5,2
Calor de combustão (MJ/L)	32,2 (100%)	21,1 (66%)	26,6 (84%)
Ponto de ebulição (ºC)	210	78,3	108

Fonte: RAMEY, 2007.

A empresa Butamax Advanced Biofuels, uma joint venture entre a companhia petrolífera inglesa BP e a americana Du Pont, está desenvolvendo o biobutanol no Brasil. Sua unidade em Paulínia terá capacidade para produção em escala industrial entre 2012 e 2013 e para exportar o produto para os EUA a partir de 2013. O mercado inicial para o biobutanol no mundo serão os EUA. A empresa já está negociando a venda da licença de uso da nova tecnologia para usinas brasileiras (VALOR, 2010).

A ButylFuel é uma empresa de Ohio, EUA, que pertence à Environmental Energy, Inc. (EEI) e que desenvolveu um processo que torna o butanol derivado da fermentação mais economicamente viável e competitivo com as atuais rotas petroquímicas e com a produção de etanol. A empresa diz que os recentes desenvolvimentos tecnológicos permitiram que matérias-primas renováveis, como o milho, fossem fontes economicamente competitivas do butanol. Anteriormente, a produção de butanol a partir da glicose do milho e outras fontes de biomassa era prejudicada pelos baixos rendimentos e baixas concentrações.

A Environmental Energy, Inc. patenteou o novo processo DIRCR™ (Dual Immobilized Reactors with Continuous Recovery). A rota produz biobutanol a partir do milho, sem produzir acetona ou etanol, como na fermentação ABE. Além disso, o processo também gera hidrogênio, produto que a empresa acredita que poderá receber atenção no futuro como combustível alternativo.

A patente para a produção do butanol se baseia em 2 culturas separadamente imobilizadas: *Clostridium tyrobutyricum* e *Clostridium acetobutylicum*. No primeiro estágio, o substrato de açúcares é convertido em ácido butírico, dióxido de carbono e hidrogênio. No segundo estágio, o ácido butírico é convertido em butanol. Dessa forma, não são criados co-produtos, como na fermentação ABE e só o butanol é produzido.

Atualmente, o desenvolvimento da tecnologia pela empresa se encontra em fase de comercialização do processo de produção em larga escala de biobutanol com base nos resultados de planta piloto. Em 2009, a

ButylfuelTM construiu uma moderna planta piloto de bioconversão e um laboratório de pesquisa de fermentação (RAMEY, 2007).

A Tabela 48 compara as propriedades do etanol produzido do milho com as do butanol produzido pelo processo da ButylfuelTM:

Tabela 48: Comparações energéticas – etanol do milho x processo da ButylFuelTM

Comparações Energéticas – Etanol do Milho x Processo da ButylFuelTM					
BTU/libra		13	16	61	
BTU/galão		84	105		
Galões/bushel de milho		2,5	2,5		
Libra/galão		6,6	6,8		
Libra/bushel	56	16,5	16,9	0,6	
BTU/bushel de milho		211	262	38	
Aumento de BTU; butanol e hidrogênio separadamente e cumulativamente superior ao etanol (%)			24	18	42

Fonte: RAMERY, 2007.

Além da possibilidade do uso do biobutanol em motores do ciclo Otto, em mistura com a gasolina, alguns estudos recentes sugerem a possibilidade de mistura com o diesel de petróleo. A adição de butanol ao óleo diesel traz muitas vantagens em relação ao etanol. O índice de cetanas e o ponto de fulgor do combustível são menos afetados quando se usa butanol ao invés de etanol misturado ao óleo diesel. Além disto, há uma maior afinidade do butanol por hidrocarbonetos, o que permite misturá-lo ao óleo diesel em percentuais bem maiores que o etanol e sem a necessidade de co-solventes ou aditivos estabilizadores. A adição de butanol ao diesel diminui as emissões de gases poluentes, sobretudo o monóxido de carbono e particulados.

No Brasil, o diesel é o principal combustível automotivo. Trata-se de mercado onde combustíveis derivados da cana-de-açúcar ainda não conseguiram penetração significativa. No passado, chegou-se a misturar 3% de etanol ao óleo diesel e foi considerada a adição de maiores percentuais, o que requereria o uso de co-solventes e aditivos estabilizadores, tornando a proposição anti-econômica. Por isso, uma forma da sacarose da cana penetrar no mercado do diesel seria através do butanol.

4.4.4 Investimentos no setor:

Segundo a ABIQUIM, não há nenhuma previsão de investimentos em butanol até 2014. No entanto, a Butamax Advanced Biofuels (BP e DuPont) anunciou em novembro de 2010 a criação de seu primeiro laboratório no Brasil (Paulínia, SP) para o desenvolvimento e produção de biobutanol, conforme mencionado anteriormente.

4.4.4.1 *Substituição das Importações*

Com a falta de investimentos em produção anunciados formalmente até o momento e um volume de importações de aproximadamente 42 mil toneladas em 2010, tem-se uma oportunidade de reversão do saldo da balança comercial para o produto mediante a substituição das importações.

4.4.5 Processos de obtenção do butanol:

O Butanol é obtido industrialmente pelos seguintes processos:

4.4.5.1 *Pela condensação do acetaldeído:*

A condensação do acetaldeído é efetuada a 10-20ºC por meio de soda cáustica, a 1,25%, utilizada na proporção de 2/1 em relação ao acetaldeído. A condensação dá lugar à formação do 3-hidróxi-butanal, conhecido também como aldol. A seguir, o aldol é desidratado por meio de uma solução de fosfato monossódico a 30%, formando o crotonaldeído. Este aldeído é hidrogenado cataliticamente por níquel em presença de água, formando butanol e butiraldeído. O butanol é separado e purificado (CEPED, 2006).

4.4.5.2 *Pela hidroformilação a partir de propeno (síntese OXO):*

Este processo é mais conhecido como processo OXO e aplica-se à síntese de numerosos aldeídos e alcoóis, a partir de olefinas que tenham um átomo de carbono a menos que o aldeído ou álcool que se deseja obter. No caso do butanol, utiliza-se como matéria-prima o propeno.

O processo industrial comporta numerosas variantes tecnológicas. Em resumo, o propeno reage a 140-170ºC e 270-300 atm com monóxido de

carbono e hidrogênio, em fase líquida, na presença de catalisador de cobalto em solução aquosa. Os butiraldeídos (mistura de butanal e 2-metil-propanal, com predominância do primeiro) formados, juntamente com o butanol, são separados em duas colunas em série. O butanol bruto, que contém ésteres e subprodutos pesados, é purificado em uma terceira coluna, obtendo-se o butanol livre de resíduos. Este procedimento está sempre associado à produção de n-butiraldeído. Entre os produtores que utilizam esta rota com variantes tecnológicas citam-se: Ruhrchemie, Basf e Mitsubishi Chemical (CEPED, 2006).

4.4.5.3 *A partir da fermentação do melaço – fermentação ABE:*

A obtenção do butanol a partir da fermentação de melaço é uma rota sucroquímica. Neste procedimento fermentativo são produzidos concomitantemente acetona e butanol.

Num procedimento típico, o melaço é diluído com água e misturado com sais nutrientes, sendo o pH da mistura controlado pela adição de solução tampão alcalina. A cultura de bactérias (*Clostridium saccharobutilacetonicum liquefaciens*) é cultivada em melaço esterilizado e adicionada assepticamente às dornas. Durante a fermentação formam-se gases constituídos principalmente de hidrogênio e dióxido de carbono. Após 36 horas, a fermentação está terminada. O mosto fermentado, que contém 1,5 – 2,5% de mistura de solventes, é levado a uma coluna de destilação onde ocorre sua separação. A mistura de solventes segue para uma segunda coluna onde são separados da água. As frações de acetona, etanol e butanol são a seguir retificadas. As proporções médias dos produtos são as seguintes: butanol – 70%, acetona – 25% e etanol – 5% (CEPED, 2006). A reação encontra-se exemplificada na Figura 52 a seguir:

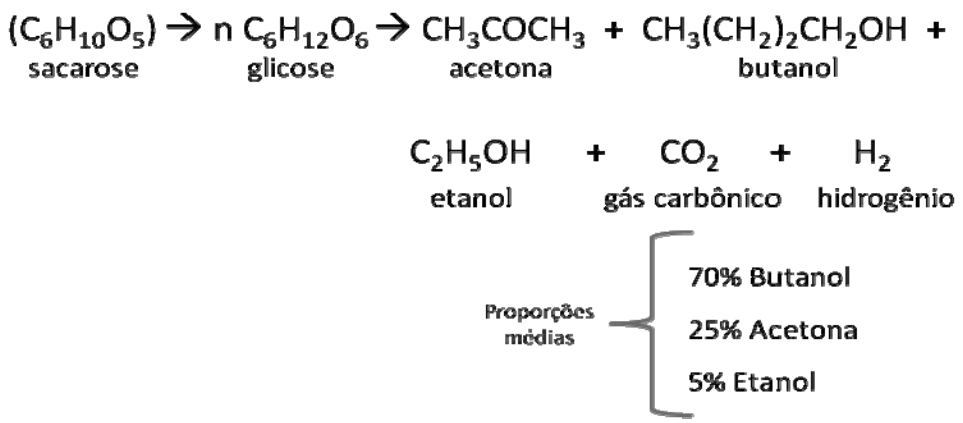


Figura 52: Reação de fermentação do melaço.
Fonte: CEPED, 2006.

4.4.6 Conclusões do capítulo:

O butanol é um produto com balança comercial deficitária. Além de importarmos um volume anual considerável (30 mil toneladas importadas em 2009), o mercado interno se apresenta aquecido e em crescimento. Quanto a sua produção, esta pode se dar pela hidroformilação do propeno (rota petroquímica), a partir do acetaldeído (rota alcoolquímica) e pela fermentação ABE (rota sucroquímica), onde a rota alcoolquímica é uma tecnologia consolidada e madura. Por outro lado, percebe-se que iniciativas têm sido lançadas para responder aos desafios e explorar as oportunidades que as matérias-primas renováveis oferecem para produção de combustíveis líquidos. (COUTINHO et al, 2011). O biobutanol, deve começar a ser produzido pelas usinas brasileiras a partir de 2013 ou 2014. A patente do produto, que vai disputar mercado com o etanol, está sendo desenvolvida globalmente há sete anos pela companhia britânica Butamax, uma associação entre a British Petroleum (BP) e a americana DuPont . A empresa inaugurou em Paulínia (SP), em uma unidade da Dupont, um laboratório para adaptar a produção do novo biocombustível às condições brasileiras, incluindo a sua exposição à microbiologia local e às variedades de cana existentes no País. O novo biocombustível produzido no Brasil deve ser exportado aos Estados Unidos, para ser misturado à gasolina, e não deve ser comercializado no mercado interno brasileiro. A Butamax estima que o Brasil poderá exportar 7,6 bilhões de litros de biobutanol entre 2013 e 2020. Uma das preocupações da Butamax é mostrar que o biobutanol não será uma ameaça ao etanol. Os dois

combustíveis, porém, passarão a concorrer pela mesma matéria-prima e pelo mesmo mercado. O biobutanol é o que os americanos chamam de "drop-in fuel", ou seja, um combustível que pode ser utilizado com a mesma infraestrutura existente para a gasolina. A composição química do biobutanol também permite elevar o teor de mistura com combustíveis fósseis, percentual que pode chegar a 24%. Com a adição de biocombustíveis à gasolina, os EUA deverão reduzir em 20% as importações de petróleo.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:

A partir dos parâmetros mercadológicos e tecnológicos levantados de cada um dos quatro produtos selecionados para o estudo, foi possível construir a Tabela 49. Como se pode observar, para cada produto, foram explicitados os pontos mais significativos em relação a cada parâmetro.

Tabela 49: Matriz de Análise

Parâmetros	Ácido Acético	Ácido Acrílico	Ácido Cítrico	Butanol
Produção e Mercado Nacionais e Comércio Exterior	O Brasil é um grande importador	O Brasil é um grande importador	Brasil é auto-suficiente	Balança deficitária - mercado interno em crescimento;
	Concorrência com produto importado (rota petroquímica);	Não há produção nacional;	Matéria-prima de baixo custo Exportações crescentes	Apenas dois produtores nacionais;
Panorama Mundial	Mundo desenvolvido em declínio; China em ascensão;	Mercado mundial de ácido acrílico estabelecido;	Demanda mundial crescente;	Preço do butanol mais caro que o do etanol.
		Concorrência difícil com o produto no mercado internacional;	Competição internacional (china).	
Aplicações e Setores Demandantes	Ampla aplicação industrial; Setores: petroquímico, têxtil, de alimentos, corantes, tintas e farmacêutico.	Ampla aplicação industrial revestimentos, tintas, têxteis, adesivos, plásticos, produtos de higiene (fraldas e absorventes), detergentes, dispersantes, floculantes, etc	Mercado principal: indústria de alimentos e bebidas – setor em crescimento;	Novas aplicações: combustível; Setores demandantes em expansão (tintas, defensivos agrícolas);
				OBS: Uso combustível com ênfase em mistura com diesel
Investimentos no Setor	Projeto de produção de ácido acético via carbonilação de metanol	Planos de investimento no Brasil em complexo acrílico de base fóssil e grande escala.	Não foram identificados projetos de investimento em produção no Brasil	Em curto prazo, não foram identificados projetos de investimento em produção no Brasil. Butamax investindo em P&D para produção a partir da cana de açúcar
Processos de obtenção	Rotas maduras (oxidação do acetaldeído – via alcoolquímica).	P&D em rotas a partir de açúcares por grandes empresas.	Tecnologia Madura e consolidada (rota sucroquímica);	Tecnologia madura (fermentação ABE) pouco competitiva
	Rota petroquímica mais competitiva (carbonilação do metanol)	- Rotas renováveis ainda em desenvolvimento;	Competitividade de matéria-prima.	Novas rotas renováveis ainda em desenvolvimento.

Fonte: Elaboração Própria

Frente ao exposto, conclui-se como real oportunidade de investimento a produção de **ácido cítrico** voltado à exportação, considerando uma visão de uma empresa interessada em investir na produção de um destes produtos no Brasil. O mercado crescente aliado a uma rota sucroquímica consolidada e a falta de sinalização para formação de fortes parcerias, corroboram para a indicação deste produto que, ao receber investimentos de um grande produtor de matéria-prima, por exemplo, teria grande competitividade com relação ao preço.

Como sugestão para trabalhos futuros, primeiramente sugere-se uma atualização da base de dados construída para este trabalho, visto que a cada dia novas pesquisas são anunciadas, por exemplo, e os parâmetros mercadológicos se alteram ao longo do tempo.

Outra sugestão seria uma validação dos resultados obtidos com atores envolvidos, como: empresas, governo e centros de pesquisas/universidades, possibilitando a identificação de oportunidades de investimentos, levantamento de informações e interação entre associações, empresas e especialistas. Esta pode ser realizada através de um workshop ou questionário *Delphi*;

E por fim, a realização de estudo de prospecção tecnológica em patentes, utilizando bases de dados como a USPTO (*United States Patent and Trademark Office*), com foco na produção dos produtos selecionados, a fim de identificar novas tecnologias a partir de rotas renováveis.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ABIA – Associação Brasileira das Indústrias de Alimentação, Dados do setor, disponível em www.abia.org.br, acessado em outubro de 2010.

ABIPET – Associação Brasileira da Indústria do PET. Panorama do Setor. Disponível em www.abipet.org.br em setembro de 2011.

ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química e Petroquímica. Pacto Nacional da Indústria Química, disponível em http://www.abiquim.org.br /pacto/Pacto_Nacional_Abiquim.pdf, acessado em julho de 2011.

ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química e Petroquímica. Disponível em www.abiquim.org.br entre julho de 2011 e dezembro de 2011.

ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química e Petroquímica. Anuários da Indústria Química Brasileira, ABIQUIM, São Paulo – SP, 2005 a 2010.

ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química e Petroquímica. Guia da Indústria Química Brasileira, ABIQUIM, São Paulo – SP, 2010.

ABIR – Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerantes e de Bebidas Não-alcoólicas. Dados retirados do site www.abir.org.br em setembro de 2011.

ABRAFATI – Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas, Números do Setor. Disponível em www.abrafati.com.br em dezembro de 2010.

AGÊNCIA MINAS, Governo do Estado de Minas Gerais, Entrevista do Governador Antônio Anastasia, disponível em www.agenciaminas.mg.gov.br, acessado em 23/03/2011.

AGRA, F. M. M. R.; SANTOS, F. A. A; Globalização e Economia Brasileira, Material didático, disponível em www.portalsaofrancisco.com.br em julho 2011.

AGRO – Portal Agro, “Amyris obtém R$ 22 milhões do BNDES para unidade industrial no Brasil”, disponível em www.souagro.com.br/amyris-obtem-r-22-milhoes-do-bndes-para-unidade-industrial-no-brasil, acessado em novembro de 2011.

AGRO – Portal Agro, “Solvay retoma plano para fábrica de plástico "verde", disponível em www.brasilagro.com.br/index.php?noticias/detalhes/17/32651, acessado em novembro de 2011.

AMYRIS, Amyris Brasil S.A., Processo de Produção, disponível em www.amyris.com/pt/ciencia/processo-de-producao, acessado em novembro de 2011.

ANTUNES, A. Estrutura da Indústria Química. Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

AQUINO, A. S.; Análise de Rotas Alternativas para Seqüestro Químico de CO2: Produção de Metanol, Gás de Síntese e Acido Acético. Monografia, Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

ARANGO, C. T.; A Indústria Química Brasileira e o Programa Atuação Responsável: O caso de uma empresa nacional, Caderno de Pesquisas em Administração, v. 1, n. 8, São Paulo, 1999.

ATANOR, Produtos Químicos, N-butanol, Dados disponíveis em www.atanor.com.ar/por/negocios_domesticos/quimicos/productos/butanol.php, acessado em outubro de 2010.

BASF, “BASF investe em Complexo de Ácido Acrílico de escala global no Brasil“, disponível em www.basf.com.br/default.asp?id=6689, acessado em novembro de 2011.

BASTOS, V. D.; COSTA, L. M.; Déficit comercial, exportações e perspectivas da indústria química brasileira, Estudo Setorial Complexo Químico, BNDES, 2010.

BASTOS, V. D.; COSTA, L. M.; FAVERET, L. G.; Desempenho recente da balança comercial e os limites ao crescimento da indústria química, Estudo Setorial Complexo Químico, BNDES, 2010.

BASTOS, V. D.; Etanol, Alcoolquímica e Biorrefinarias, Estudo Setorial, BNDES, 2007.

BELLO, F. O.; Desenvolvimento tecnológico orientado ao mercado – um estudo de caso da cadeia produtiva do ácido acrílico, Dissertação de Mestrado, Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

BIODIESELBR, “Mercado de Bioquerosene é de US$ 300 bi”, disponível em www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/mercado-bioquerosene-us300-bi-210311.htm, acessado em julho de 2011.

BIODIESELBR, “Petrobras acelera programa para produzir bioquerosene”, disponível em www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/petrobras-acelera-programa-bioquerosene-311011.htm, acessado em julho de 2011.

BNDES, Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável / organização BNDES e CGEE, Rio de Janeiro, BNDES, 2008.

BORSCHIVER, S.; ANTUNES, A. M. S.; WONGTSCHOWSKI, P.; A Classificação Industrial e sua Importância na Análise Setorial, Ciência da Informação (Impresso), Brasília, v. 33, p. 9-21, 2004.

BORSCHIVER, S.; As classificações de atividades econômicas e de produtos aplicadas à indústria química. Perspectivas em Ciência da Informação, Belo Horizonte, v. 13, n. 3, 2008.

BRASKEM, “Braskem apóia lançamento de Complexo Acrílico”, disponível em www.braskem.com.br/site.aspx/Detalhe-releases/Braskem-apoia-lancamento-de-Complexo-Acrilico, acessado em novembro de 2011.

BUTILAMIL, Disponível em: www.butilamil.com.br. Acesso em: Outubro de 2010.

CALIL NETO, A.; A Química Verde e o papel da catálise no contexto da Inovação e do Desenvolvimento Tecnológico Sustentável. Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

CARRARA JR., E.; MEIRELLES, H.; A Indústria Química e o Desenvolvimento do Brasil (1500-1889), Metalivros, Rio de Janeiro, 1996.

CARVALHO, W.; SILVA, D. D. V.; CANILHA, L.; MANCILHA, I. M.; Aditivos alimentares produzidos por via fermentativa. Parte I: ácidos orgânicos.

Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Departamento de Biotecnologia. Revista Analytica, agosto/setembro 2005.

CAVALCANTE, F. S. S.; Monitoramento tecnológico de ésteres de sacarose, Dissertação de Mestrado, Escola de Química, UFRJ, 2011.

CEPED – Centro de Pesquisas e Desenvolvimento. Manual Econômico da Indústria Química, 8ª edição, CEPED, Camaçari – BA, 2006.

CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos - Química verde no Brasil: 2010-2030 – Edição revista e atualizada, Brasília - DF, 2010.

CHINN, H.; KÄLIN, T.; YOKOSE, K.; Vinyl Acetate, SRI Consulting, CEH Marketing Research Report, 2008.

CLOROETIL, Disponível em: www.cloroetil.com.br. Acesso em: Outubro de 2010.

COUTINHO, P.; BOMTEMPO, J. V.; Roadmap tecnológico em matérias-primas renováveis: uma base para a construção de políticas estratégicas no Brasil, Química Nova, Vol. 34, 2011.

DOW, “Dow e Mitsui concluem a formação de Joint Venture no Brasil para criar plataforma de produção de biopolímeros para atender aos mercados de produtos de higiene, médicos e de embalagens”, disponível em www.dow.com/brasil/la/bra/pt/news/2011/20111110b.htm, acessado em novembro de 2011.

EBTP – European Biofuels Technology Plataform, Biobutanol, Disponível em www.biofuelstp.eu/butanol.html em agosto de 2010.

ELEKEIROZ, Produtos Químicos, N-butanol, Dados disponíveis em www.elekeiroz.com.br, acessado em outubro de 2010.

EXAME,” Braskem inaugura fábrica de eteno verde no RS“, notícia disponível em www.exame.abril.com.br/negocios/empresas/noticias/braskem-inaugura-fabrica-eteno-verde-rs-599310, acessado em dezembro de 2010.

FATOR BRASIL, Portal Fator Brasil, “Embraer mantém o foco nas questões ambientais”, disponível em www.revistafator.com.br, acessado em outubro de 2011.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, F. C.; Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. Química Nova, Vol. 32, Nº. 3, pp. 623-638, 2009.

GAMARRA, J. E. T.; NEUTZLING, D. M.; CALLADO, A. L. C.; RODRIGUEZ, I. C.; As fontes de vantagem competitiva na cadeia brasileira do etanol à luz da visão baseada em recursos (RBV), 48º Congresso SOBER, Campo Grande, MS, 2010.

GENNARI, A. M.; Globalização, neoliberalismo e abertura econômica no Brasil nos anos 90, Pesquisa & Debate, v.13, n. 1, São Paulo, 2001

GLAUSER, J.; BLAGOEV, M.; FUJITA, K.; Acrylic and Acid Esters. SRI Consulting, CEH Report, 2007.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Classificação Nacional de Atividades Econômicas, versão 2.0, Comissão Nacional de Classificação, Rio de Janeiro, 2007

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Anuário Estatístico da Secretaria do Desenvolvimento da Produção, Indicadores da Indústria, disponível em: www.mdic.gov.br/sitio/interna/interna.php?area=2&menu=1479, acessado em outubro de 2010.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Produção e vendas dos produtos e/ou serviços industriais, segundo classe de atividades e descrição dos produtos - Brasil – 2008, disponível em: http://www.ibge.gov.br.

INSTITUTO DO PVC – Panorama do setor. Disponível em www.institutodopvc.org em dezembro de 2010.

IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, Competitividade no Agribusiness Brasileiro – Sistema Agroindustrial da Cana-de-Açúcar e da Soja, v. 5, São Paulo, 1998

JORNAL CANA, Gênios da cana na usina São Domingos, Ed. 153, 2006, disponível www.canaweb.com.br/pdf/153/%5Cpesqdesen.pdf.

JORNAL CANA, Números do Setor Sucroenergético, disponível em www.jornalcana.com.br/Conteudo/Conheca%20o%20Setor.asp janeiro de 2011.

KLINE, C.H.; Maximizing profits in chemicals. Chemtech, p.148-151, 1976.

KRAR, S.; Technology resources, Advanced Manufacturing Magazine, 2009, disponível em: http://www.automationmag.com/images/stories/LWTech-files/83%20Technology%20Resources.pdf, acessado em outubro de 2010.

LACERDA, M. B.; Análise Multivariada da inovação nos setores da Indústria Química nacional, Dissertação de Mestrado, Escola de Química, UFRJ, 2009.

LINAK, E.; BIZZARI, S.; Global Solvents Report: Opportunities for Greener Solvents, SRI Consulting, Safe & Sustainable Chemicals Report, 2010.

MALVEDA, M. P.; FUNADA, C.; Acetic Acid, SRI Consulting, CEH Marketing Research Report, 2010.

MALVEDA, M. P.; JANSHEKAR, H.; INOGUCHI, Y.; Citric Acid, SRI Consulting, CEH Marketing Research Report, 2009.

MDIC – Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, Nomenclatura Comum do Mercosul (NCM), disponível em www.mdic.gov.br/sitio/interna/interna.php?area=5&menu=411, acessado em julho de 2011.

NEXANT; Biobutanol: The Next Big Biofuel – A Techno-Economic and Market Evaluation, Nexant with Chemical Strategies, New York, 2009.

NREL, National Renewable Energy Laboratory, Top Value Added Chemicals from Biomass, Volume I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, 2004.

OLIVEIRA, A. B.; Análise Prospectiva da Utilização de uma Usina como Plataforma para uma Biorefinaria, Dissertação de Mestrado, Fundação Getúlio Vargas (FGV), 2010.

OLIVEIRA, L. H.; CARVALHO, R. S.; Um olhar sobre a história da química no Brasil, Revista Ponto de Vista, v.3, Viçosa, Minas Gerais, 2002.

PETROBRAS, Iega assume projeto da unidade de fertilizantes no Espírito Santo,Notícias Engenharia, Revista Petrobras, Ano 21, nº 225, Janeiro de 2011.

PORTAL BRASIL, "Exportações do agronegócio alcançam US$ 76 bi e superam em 18% o resultado de 2009", disponível em http://www.brasil.gov.br/noticias/arquivos/2011/01/12/exportacoes-alcancam-us-76-bi-e-superam-em-18-o-resultado-de-2009, acessado em novembro de 2011.

PRADO, F. C.; VANDENBERGHE, L. P. S.; SOCCOL, C. R.; Relation between citric acid production by solid-state fermentation from cassava bagasse and respiration of Aspergillus niger LPB 21 in semi-pilot scale. Brazilian Archives of Biology and Technology, Curitiba, v. 48, 2005.

PROMON; Subsídios para a implantação de uma Indústria Sucroquímica em Pernambuco - Recife, Secretaria de Planejamento, Centro de Tecnologia Promon, 1981.

RAMEY, D.; YANG, S.; Production of Butyric Acid and Butanol from Biomass, U.S. Department of Energy, Morgantown, WV, 2004, disponível em http://www.afdc.energy.gov/afdc/pdfs/843183.pdf, acessado em outubro de 2010.

RAMEY, D.E.; Butanol: The Other Alternative Fuel, Agricultural Biofuels: Technology, Sustainability and Profitability, 137-47, 2007. Disponível em http://nabc.cals.cornell.edu/pubs/nabc_19/NABC19_5Plenary2_Ramey.pdf, acessado em Outubro de 2010.

RHODIA, Disponível em: www.rhodia.com.br. Acesso em: Outubro de 2010.

RHODIA, Rhodia 90 anos de sucesso empresarial no Brasil, disponível em: www.rhodia.com.br/pt/news_center/news_releases/Success_Story_in_Brazil_241109.tcm. Acesso em outubro de 2010.

ROMÃO, M. A. S.; DE PAOLI, M. A.; Poli-Tereftalato de Etileno, PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem, Instituto de Química, Unicamp, 2009.

SANTOS, J. A. F.; Avaliação dos resíduos dos processamentos de suco de laranja e de cerveja para obtenção de ácido cítrico por fermentação em estado sólido, Dissertação de Mestrado, USP, 2008.

SANTOS, R. S.; Obtenção de ácido cítrico por fermentação submersa a partir de hidrolisado hemicelulósico em biorreator, Dissertação de Mestrado, USP, 2005.

SCHOCAIR, A.; Alcoolquímica: Ácido Acético – Cadeia de Valores, Ciclo de Seminários, Escola de Química, UFRJ, 2010.

SEIDL, P. R.; BORSCHIVER, S.; FREIRE, E.; MOTA, C. A.; Uma química diferente para ajudar o País e o planeta, Rio Pesquisa, ano IV, nº 15, Rio de Janeiro, 2011.

SHELL, “Shell e Cosan anunciam Raízen”, Disponível em http://www.shell.com/home/content/bra/aboutshell/media_centre/news_and_media_releases/2011/news/shell_cosan_jointventure_100211.html acessado em julho de 2011.

SINDAG – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola, Dados do setor, disponível em: www.sindag.com.br, acessado em Outubro de 2010.

SISTEMA ALICE WEB, MDIC - Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, Disponível em: http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/ Acessos de em 24/01/2011.

VALOR, Valor Econômico, “Butamax cria base de exportação de biobutanol no país”, disponível em www.valor.com.br/impresso/british-petroleum/2836/331159

/butamax-cria-base-de-exportacao-de-biobutanol-no-paisntes, acessado em novembro de 2011.

VALOR, Valor Econômico, “País ganhará fábrica de ácido acrílico”, disponível em www.valor.com.br/empresas/979992/pais-ganhara-fabrica-de-acido-acrilico, acessado em novembro de 2011.

VICHNEWSKI, H. T.; Indústrias Matarazzo em Ribeirão Preto, Fundação Instituto do Livro, Coleção Identidades Culturais, Ribeirão Preto, 2010.

WONGTSCHOWSKI, P.; Indústria Química: Risco e Oportunidades, 2ª ed., Edgar Blucher: São Paulo, 2002.