DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO ORIENTADO AO MERCADO – UM ESTUDO DE CASO DA CADEIA PRODUTIVA DO ÁCIDO ACRÍLICO

Fábio de Oliveira Bello

UFRJ – Grau de Mestre

Orientadores:
Adelaide Maria de Souza Antunes, D.Sc.
Rodrigo Pio Borges Menezes, D.Sc.

UFRJ/CT/EQ
2008

DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO ORIENTADO AO MERCADO – UM ESTUDO DE CASO DA CADEIA PRODUTIVA DO ÁCIDO ACRÍLICO

Fábio de Oliveira Bello

Tese submetida ao corpo docente do Curso de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre.

Aprovada por:

_____ – Orientadora

Adelaide Maria de Souza Antunes – D.Sc.

_____ – Orientador

Rodrigo Pio Borges Menezes – D.Sc.

_____

Peter Rudolf Seidl – Ph.D.

_____

Cláudia Inês Chamas – D.Sc.

_____

Marco Antônio Gaya de Figueireido – D.Sc.

_____

Adriana Cristina Motta de Menezes Monteiro – D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil, Agosto de 2008

T
18
B446D Bello, Fábio de Oliveira

Desenvolvimento Tecnológico Orientado ao Mercado – Um Estudo de Caso na Cadeia Produtiva do Ácido Acrílico/ Fábio de Oliveira Bello. – Rio de Janeiro, 2008.

xviii, 97 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Escola de Química – EQ, 2008.

Orientadores: Adelaide Maria de S. Antunes e Rodrigo Pio Borges Menezes

1. Ácido Acrílico 2. Derivados do Ácido Acrílico 3. Desenvolvimento Tecnológico
I – Antunes, Adelaide M. S. (Orientadora) II – Universidade Federal do Rio de Janeiro - Escola de Química III – Mestrado (UFRJ/EQ)

Dedico esta tese ao meu pai Ney de Oliveira Bello (*in memoriam*)

AGRADECIMENTOS

O trabalho apresentado contou com a colaboração de inúmeras pessoas e instituições.

Agradeço ao gerente geral de participações, Patrick Horbak Fairon, representando a equipe do Abastecimento/Petroquímica (Petrobras) pela liberação de horas e apoio para o desenvolvimento deste estudo.

Agradeço a coordenadora do curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, professora Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, representando a Escola de Química – UFRJ, pela receptividade e infra-estrutura necessárias ao bom andamento do estudo.

Agradeço aos meus orientadores Adelaide Antunes e Rodrigo Pio pelo constante empenho pessoal manifestado e, pelo encorajamento e apoio dado ao longo da realização deste trabalho. As suas numerosas sugestões contribuíram, não só para o bom andamento do estudo, mas também para enriquecer a escrita desta tese.

Aos amigos do SIQUIM, em especial Priscilla e Pedro, pelas palavras de incentivo e apoio durante a realização dos estudos e a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, o meu muito obrigado!

Agradeço aos meus amigos: Luiz Carlos Assumpção e Flávio Ferreira pelo apoio fundamental nos debates relacionados ao tema da dissertação, Roberto Van Erven por compartilhar sua vasta experiência em gerenciamento tecnológico acumulada durante sua passagem pela GETEC da Petroquisa, e a Andréa Cid pela amizade e compartilhamento das aflições. A vocês, o meu eterno agradecimento pelos incentivos em todas as horas.

Agradeço ao meu pai que tornou tudo isso possível com seu esforço, dedicação e amor. A minha mãe e irmãos pelo carinho e amor em todos os momentos. A “Família Busca-Pé” que me acolheu como um filho me apoiando em todos os momentos. A Bianca, minha companheira, que esteve o tempo todo ao meu lado me apoiando com todo o seu amor e carinho, sem contar a grande ajuda no processo de revisão. Muito obrigado a todos vocês!

E, principalmente, a Deus, que sempre esteve ao meu lado, iluminando os caminhos percorridos, aperfeiçoando os meus conceitos de vida e ensinando novas maneiras de enxergar o mundo – Obrigada por Tudo!

MENSAGEM

A Perseverança é uma grande aliada
à superação de todos os nossos desafios.
Caminhar sem destino é como realizar
um passeio por simples entretenimento.

Caminhar com determinação
em busca do nosso verdadeiro propósito
é participar da vida como transformadores
das inconveniências e criadores de obras
que dignificarão nossa existência
e marcarão nossas pegadas para que muitos sigam
o nosso caminho.

Dar forma às experiências que vivemos
é o verdadeiro entretenimento; moldar nosso destino,
receber os benefícios de nosso próprio
crescimento pessoal e espiritual,
sem dúvida é o melhor dos prazeres.

Seguir a vida sem um propósito,
acomodar-se diante das situações que nos afligem,
viver sem a intensidade dos nossos desafios,
é perder a oportunidade de existir.
(Autor Desconhecido)

RESUMO

BELLO, Fábio de Oliveira - Desenvolvimento Tecnológico Orientado ao Mercado: Um Estudo da Cadeia Produtiva do Ácido Acrílico. Orientadores: Adelaide Maria de Souza Antunes e Rodrigo Pio Borges. Rio de Janeiro: EQ-UFRJ; 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

A presente dissertação tem como objetivo avaliar a oportunidade de produção do ácido acrílico e seus derivados no Brasil, levando-se em conta a dificuldade de licenciamento da tecnologia no mercado mundial. Os detentores da tecnologia são também grandes produtores de ácido acrílico e derivados e tendem a restringir o licenciamento de suas tecnologias, dificultando a entrada de novos competidores em seus mercados. A maioria das novas plantas é direcionada a mercados com grande potencial de crescimento, China e Índia. Sem sucesso, a Petrobras, desde 2000, tem buscado parceria com detentores da tecnologia para construção de um complexo de produção de ácido acrílico, acrilatos e polímero superabsorvente (SAP) no Brasil. Neste sentido, são discutidas as alternativas brasileiras, apresentando-se uma visão geral do mercado de tecnologia na indústria química e os principais processos de obtenção desta. É descrita a implantação da indústria petroquímica nacional, baseada em aquisição de tecnologia exógena e no caso específico do mercado de ácido acrílico e seus derivados são analisadas as principais aplicações, as capacidades instaladas, e as dinâmicas de preços e de demanda. Também são abordadas as tecnologias necessárias para a implantação deste complexo, segmentadas em blocos, com a indicação dos principais fatores críticos. Observa-se que o sistema de oxidação do propeno e o reator de polimerização são os blocos com complexidade mais elevada. Por fim, são levantadas as alternativas disponíveis para atuação brasileira neste mercado: (i) manutenção das importações para atender o mercado interno; (ii) manter a política de aquisição de tecnologia externa - licenciamento ou parceria com o licenciador; (iii) desenvolver a tecnologia internamente, seja a atual rota ou a partir de matérias-primas alternativas, como a glicerina e a glicose.

ABSTRACT

BELLO, Fábio de Oliveira – Market Oriented Technological Development: A Study of the Productive Chain of Acrylic Acid. Thesis Supervisors: Adelaide Maria de Souza Antunes e Rodrigo Pio Borges. Rio de Janeiro: EQ-UFRJ; 2008. Thesis (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

The purpose of this work is to evaluate the opportunity of production of acrylic acid and its derivatives in Brazil, in view of the difficulty of licensing this technology in the global market. The owners of the technology of the production of the acrylic acid are also huge producers and try to restrict the licensing of their technologies, becoming difficult the entrance of new competitors in their markets. The majority of the new plants are directed to markets with great potential of growth and small impact for the current producers (China and India). Without success Petrobras since 2000 has attemped to form partnership with owners of technology to construct a production complex of acrylic acid, acrylates and superabsorbent polymer (SAP) in Brazil. In this way, the Brazilian alternatives are presented with a general vision of the market of technology in the chemical industry and the main processes to attainment it. As an example the implantation of the national petrochemical industry was described based in acquisition of external technology. In the specific case of the market of acrylic acid and its derivatives, the main applications, the installed capacities, and the dynamic of prices and demand were analyzed. The technologies needed for the implantation of this complex were also boarded, segmented by blocks, with the indication of the main critical factors. It was observed that the system of oxidation of propylene and the polymerization reactor are the blocks with higher complexity. Finally, the available alternatives for brazilian action in this market were identified: (i) maintenance of importations to supply the domestic market; (II) keep the politics of acquisition of external technology - licensing or make partnership with the licenser; (III) develop the technology internally, or the current route, or from alternative raw materials, as the glycerin and the glucose.

SIGLAS

AA	- Ácido Acrílico
AAB	- Ácido Acrílico Bruto
AAG	- Ácido Acrílico Glacial
ABIQUIM	- Associação Brasileira da Indústria Química
BNDES	- Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico Social
BNDESPar	- Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico Social Participações
BP	- British Petroleum
CEPED	- Centro de Pesquisa e Desenvolvimento
COMPERJ	- Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro
CONAMA	- Conselho Nacional de Meio Ambiente
COPENE	- Companhia Petroquímica do Nordeste
COPESUL	- Companhia Petroquímica do Sul
EMBRAPA	- Empresa Brasileira de Pesquisa Agrícola
EVA	- Ethylene-Vinyl Acetate (Compolímero de Etileno Acetato de Vinila)
FCC S.A.	- Fábrica de Catalisadores Carioca S.A.
FINEP	- Financiadora de Estudos e Projetos
GEIQUIM	- Grupo Executivo da Indústria Química
GETEC	- Gerência Técnica da Petroquisa
INPI	- Instituto Nacional da Propriedade Industrial
IUPAC	- International Union of Pure and Applied Chemistry
JV	- Joint Venture
NCM	- Nomenclatura Comum do Mercosul
PAA	- Poliácido Acrílico

PE	- Polietileno
PEAD	- Polietileno de Alta Densidade
PELBD	- Polietileno Linear de Baixa Densidade
PET	- Polyethylene Terephthalate (tereftalato de polietileno)
PETROBRAS	- Petróleo Brasileiro S.A.
PETROQUISA	- Petrobras Química S.A.
P&D	- Pesquisa e Desenvolvimento
PGQ	- Propeno Grau Químico
PIB	- Produto Interno Bruto
PPSA	- Petroquímica Paulínia S.A.
PQU	- Petroquímica União S.A.
PTA	- Purified Terephthalic Acid (Ácido Tereftálico Purificado)
PVA	- Polyvinyl Alcohol (Poli(Álcool Vinílico))
PVC	- Polyvinyl Chloride (Policloreto de Vinila)
REGAP	-Refinaria Gabriel Passos
REVAP	-Refinaria Henrique Lage
SAP	- Super Absorbent Polymer (Polímero Superabsorvente)

Lista de Figuras

Página

Figura II.1 – Licenciamento e diferenciação do produto 7

Figura II.2 – Modelo de aquisição e utilização tecnológica 11

Figura III.1 – Aplicações do ácido acrílico bruto 22

Figura III.2 – Aplicação dos acrilatos 23

Figura III.3 – Aplicações do SAP 25

Figura III.4 – Preços do ácido acrílico e propeno grau químico na Europa 27

Figura III.5 – Preços históricos dos acrilatos 28

Figura III.6 – Demanda regional de AAB 29

Figura III.7 – Importações brasileiras de ácido acrílico (t/a) 31

Figura III.8 – Importações brasileiras de ácido acrílico (US$ milhões) 31

Figura III.9 – Produção nacional de acrilatos (t/a) 32

Figura III.10 – Vendas nacionais de acrilatos (t/a) 32

Figura III.11 – Importação nacional de acrilatos (t/a) 33

Figura III.12 – Importação nacional de acrilatos (US$ milhões) 34

Figura III.13 – Importação nacional de SAP (t/a) 34

Figura III.14 – Importação nacional de SAP (US$ milhões) 35

Figura III.15 – Metodologia de projeção de demanda utilizada 35

Figura III.16 – Demanda agregada de ácido acrílico bruto, histórico e projeção 36

Figura IV.1 – Rotas de produção de ácido acrílico e seus derivados 38

Figura IV.2 – Processo de oxidação do propeno em dois estágios 44

Figura IV.3 – Reator tubular de produção de AA 46

Figura IV.4 – Preços de propano e propeno no golfo dos EUA 49

Figura IV.5 – Esquema de produção de AA a partir propano 51

Figura IV.6 – Produção de AA a partir das fontes renováveis 53

Figura IV.7 – Processo de produção do acrilato de butila 56

Figura IV.8 – Mecanismo simplificado de ação do agente reticulador 58

Figura IV.9 – Estrutura do SAP 59

Figura IV.10 – Absorção de água pelo SAP 59

Figura IV.11 – Esquema de produção do SAP 60

Figura IV.12 – Reator de polimerização do SAP 62

Figura IV.13 – Maiores depositantes de patentes relativas ao AA 64

Figura IV.14 – Maiores depositantes de patentes relativas aos acrilatos 65

Figura IV.15– Maiores depositantes de patentes relativas aos SAP 65

Figura V.1 – Configuração do complexo acrílico em estudo pela Petrobras 68

Figura V.2 – Segmentação das tecnologias 71

Figura V.3 – Importações brasileiras de ácido acrílico, acrilatos e SAP 75

Figura V.4 – Distribuição geográfica dos doutores em catálise 80

Lista de Tabelas

Página

Tabela II.1 – Dados de licenciamento de empresas químicas 8

Tabela II.2 – Formas de parcerias estratégicas 12

Tabela II.3 – Carteira de investimentos da indústria química 2007-2016 20

Tabela III.1– Propriedades físicas do ácido acrílico e seus ésteres 21

Tabela III.2 – Aplicações do SAP 24

Tabela III.3 – Principais produtores mundiais de AA e derivados (mil t/a) 26

Tabela III.4 – NCM do AA e derivados e, respectivo, imposto de importação (II) 30

Tabela IV.1 – Catalisadores de oxidação do propeno em estágio único 42

Tabela IV.2 – Catalisadores do primeiro estágio 43

Tabela IV.3 – Catalisadores do segundo estágio 43

Tabela V.1 – Capacidade de produção do complexo acrílico 69

Tabela V.2 – Matriz de complexidade 73

Tabela V.3 – Ranking brasileiro de importações de produtos químicos em 2007 76

Tabela V.4 – Principais projetos de AA no mundo 78

Tabela V.5 – Matriz de hipóteses 83

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO 1

II. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DA TECNOLOGIA 5
II.1. VISÃO GERAL DAS TRANSAÇÕES TECNOLÓGICAS NA INDÚSTRIA QUÍMICA 5
II.2. DESENVOLVIMENTO INTERNO 8
II.3. AQUISIÇÃO VIA LICENCIAMENTO 9
II.4. PARCERIAS 12
II.5. PROCESSO DE ESTABELECIMENTO DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA BRASILEIRA 13
II.6. ANÁLISE DA DISPONIBILIDADE LOCAL DE TECNOLOGIA VIS-A-VIS A CARTEIRA DE PROJETOS ANUNCIADOS 19

III. CADEIA DO ÁCIDO ACRÍLICO E MERCADO 21
III.1. PRINCIPAIS APLICAÇÕES 22
III.1.1. ÁCIDO ACRÍLICO 22
III.1.2. ACRILATOS 23
III.1.3. POLÍMERO SUPERABSORVENTE (SAP) 24
III.2. CAPACIDADE INSTALADA GLOBAL 26
III.3. DINÂMICA DE PREÇOS 27
III.4. PANORAMA DO MERCADO INTERNACIONAL 28
III.5. PANORAMA DO MERCADO BRASILEIRO 29
III.5.1. ÁCIDO ACRÍLICO 30
III.5.2. ACRILATOS 31
III.5.3. POLÍMERO SUPERABSORVENTE (SAP) 34
III.6. PROJEÇÃO DE DEMANDA BRASILEIRA 35

IV. TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO 37
IV.1. ROTAS DE PRODUÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO 37
IV.1.1. OBSOLETAS 37
IV.1.1.1. ACETILENO - PROCESSO REPPE 37
IV.1.1.2. ETENO 39
IV.1.1.3. ÁCIDO ACÉTICO 39
IV.1.1.4. HIDRÓLISE DA ACRILONITRILA 40
IV.1.2. ROTAS EM USO COMERCIAL 41
IV.1.2.1. OXIDAÇÃO PARCIAL DO PROPENO 41
IV.1.2.1.1. PROCESSO EM ESTÁGIO ÚNICO 41
IV.1.2.1.2. PROCESSO EM DOIS ESTÁGIOS 42

IV.1.2.1.3. CATALISADORES DE OXIDAÇÃO DO PROPENO 43
IV.1.2.1.4. DESCRIÇÃO DO PROCESSO 44
IV.1.3. NOVOS DESENVOLVIMENTOS 48
IV.1.3.1. PROCESSOS VIA PROPANO 48
IV.1.3.1.1. OXIDAÇÃO DIRETA DO PROPANO 50
IV.1.3.1.2. OXIDAÇÃO INDIRETA 50
IV.1.3.1.3. LEITO FLUIDIZADO 52
IV.1.3.2. BIOPROCESSOS 52
IV.1.3.2.1. ROTA DO ÁCIDO LÁTICO – GLICOSE 53
IV.1.3.2.2. ROTA DO 3-HIDROXIPROPINALDEIDO - GLICERINA 53
IV.2. ROTAS DE PRODUÇÃO DOS ACRILATOS 54
IV.3. ROTA DE PRODUÇÃO DO SAP 57
IV.4. PATENTES RELACIONADAS AO ÁCIDO ACRÍLICO E DERIVADOS 62

V. PERSPECTIVA BRASILEIRA DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACRÍLICO 66
V.1. BREVE HISTÓRICO 66
V.2. ANÁLISE QUALITATIVA DA COMPLEXIDADE TECNOLÓGICA 69
V.3. ALTERNATIVAS BRASILEIRAS 74
V.3.1. MANUTENÇÃO DAS IMPORTAÇÕES 74
V.3.2. AQUISIÇÃO DE TECNOLOGIA EXTERNA 77
V.3.3. DESENVOLVIMENTO INTERNO 79
V.3.3.1. ROTA EM UTILIZAÇÃO COMERCIAL 79
V.3.3.2. ROTAS NÃO CONVENCIONAIS 80
V.4. MATRIZ DE HIPÓTESES 82

VI. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES 84

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 88

VIII. ANEXO 97

I. INTRODUÇÃO

A presente dissertação tem como objetivo avaliar a oportunidade de produção do ácido acrílico e seus derivados no Brasil tendo em conta a dificuldade de licenciamento dessa tecnologia no mercado mundial.

O ácido acrílico e os acrilatos são monômeros com capacidade de gerar polímeros e copolímeros com um amplo leque de propriedades. As propriedades levam à utilização desses produtos em diversas aplicações, destacando-se: revestimentos, tintas, têxteis, adesivos, plásticos e polímeros superabsorventes (utilizados em fraldas descartáveis e absorventes).

O mercado brasileiro de ácido acrílico e seus derivados é, na sua maior parte, atendido por importações provenientes dos EUA, totalizado para o Brasil um desembolso anual médio de US$ 200 milhões.

A rota tecnológica mais usada na produção do ácido acrílico é a oxidação do propeno. Os principais detentores da tecnologia são grandes empresas que também atuam na produção do ácido acrílico e derivados, como Dow, Basf, Mitsubishi, Nippon Shokubai e Rohm and Hass. Essas empresas tendem a formar parcerias somente entre si para atender mercados em crescimento, ao invés de licenciar diretamente sua tecnologia, evitando com isso a entrada de novos competidores no mercado.

A Petrobras, desde 2000, tem buscado parceria com os detentores da tecnologia, como por exemplo, Basf e Dow Chemical para instalação de um complexo de produção de ácido acrílico, acrilatos e polímero superabsorvente (SAP) utilizando como matéria-prima o propeno proveniente de suas refinarias. Entretanto, as negociações ainda não resultaram na implantação do complexo acrílico no Brasil.

Como se pretende estudar a questão de acessibilidade à tecnologia de ácido acrílico e seus derivados, vis-à-vis o interesse de produzir tais produtos no Brasil, optou-se pela abordagem qualitativa do tipo estudo de caso, fundamentada nos pressupostos de Yin (1999), o qual é freqüentemente utilizado para coleta de dados na área de estudos organizacionais.

A seleção do caso baseou-se nas dificuldades de licenciamento de tecnologia no mercado mundial, encontrada pela Petrobras na tentativa de viabilizar seu projeto de construção de um complexo de produção de ácido acrílico e derivados, denominado “Complexo Acrílico”.

O referencial teórico necessário à fundamentação da análise do estudo de caso, para garantir a validade e fidedignidade à pesquisa, utilizou uma base de dados proveniente de múltiplas fontes. As informações foram coletadas sob diferentes condições, ao longo do tempo, tais como:

a) Fontes primárias: livros, artigos em periódicos, patentes, teses e dissertações.

b) Fontes secundárias: site de produtores, de consultorias e de associações; notícias em revistas especializadas; bases de dados de preços, de mercado e de estatísticas relativas à inovação; manuais, catálogos e enciclopédia.

O acesso às fontes secundárias não oficiais como estudos adquiridos de consultorias externas, não disponibilizadas oficialmente, serviram de base para nortear as pesquisas nas fontes oficiais. Esta foi uma das limitações encontradas na elaboração desta dissertação, que tomou o devido cuidado em não divulgar informações consideradas confidenciais para as empresas, restringindo-se as informações de conhecimento público, que muitas vezes não possuem grande profundidade. Como por exemplo, não houve acesso a informações sobre o custo da tecnologia, o detalhamento dos investimentos, os custos de produção, dentre outros.

No caso do levantamento das patentes, tanto na base de dados da Derwent e quanto na do INPI, foram encontradas algumas dificuldades na pesquisa, uma vez que os filtros de busca não são totalmente eficientes para eliminar assuntos que não eram objeto da consulta. Portanto, foi necessária uma depuração manual dos resultados, de modo a garantir que as estatísticas apuradas estavam relacionadas ao assunto desejado.

Tendo como referência o conhecimento do problema, as informações levantadas foram separadas segundo sua destinação ao desenvolvimento do projeto de pesquisa: cadeia do ácido acrílico e seus derivados, obtenção da tecnologia, tecnologia de produção e perspectiva brasileira neste mercado. O tratamento e a análise destas informações subsidiaram a elaboração dos capítulos descritos a seguir, gerando a argumentação necessária para a avaliação final do estudo de caso, com a constatação dos pontos positivos e negativos das hipóteses levantadas.

O Capítulo II que trata do Processo de obtenção da tecnologia aborda questões gerais sobre a capacitação técnica da firma, bem como o processo de transferência tecnológica com foco nos países em desenvolvimento, que é o caso do Brasil. Adicionalmente analisa-se o processo de formação da indústria petroquímica brasileira, que foi baseado na aquisição de tecnologias exógenas, sem um foco definido no processo de desenvolvimento tecnológico nacional capaz de suportar demandas futuras.

O terceiro capítulo apresenta a Cadeia do ácido acrílico abordando as aplicações, os mercados mundial e brasileiro, a dinâmica de preços, a capacidade instalada e o balanço de oferta versus demanda. Adicionalmente, é projetada a demanda para os próximos anos para o Brasil de forma avaliar qual seria a potencial capacidade do complexo a ser instalado no Brasil.

O quarto capítulo, Tecnologias de produção de ácido acrílico e derivados, é realizada a análise das tecnologias de produção do ácido acrílico (AA), acrilatos e SAP para suporte as discussões estratégicas. Apresentam-se as tecnologias empregadas, tida como obsoletas, as utilizadas atualmente e novos desenvolvimentos, que se destacam por um potencial de utilização futura, como é o caso da rota que utiliza a glicerina como matéria-prima para produção de ácido acrílico e derivados.

O quinto capítulo, Perspectiva brasileira de produção de ácido acrílico, se inicia com um histórico das iniciativas brasileiras para se produzir o ácido acrílico. Em seguida, analisa-se de forma qualitativa o grau de complexidade das tecnologias do complexo acrílico. Por fim, apresenta-se as alternativas que o Brasil dispõe para produzir o AA, com destaque para os cenários denominados:

manutenção das importações, aquisição de tecnologia externa, seja via licenciamento direto ou através de parcerias, e desenvolvimento interno da rota atual ou de uma nova rota como é caso da glicerina.

O sexto e último capítulo, apresenta as conclusões e recomendações da dissertação para estudos futuros a cerca do ácido acrílico e derivados.

II. PROCESSO DE OBTENÇÃO DA TECNOLOGIA

A tecnologia é um elemento estratégico para o crescimento e fortalecimento do poder competitivo das empresas. O ambiente externo cada vez mais competitivo exige das empresas maior nível de capacitação tecnológica para enfrentarem concorrentes e conquistarem uma melhor posição no mercado. As empresas precisam desenvolver e introduzir inovações tecnológicas, a fim de criar e sustentar vantagens competitivas, e usufruir do poder monopolista por um certo período de tempo.

Na indústria química a difusão tecnológica é possível graças à existência de um mercado de transações envolvendo tecnologia entre as empresas, conforme demonstrado a seguir.

II.1. VISÃO GERAL DAS TRANSAÇÕES TECNOLÓGICAS NA INDÚSTRIA QUÍMICA

Segundo Pavitt (1984), o setor químico pode ser classificado como baseado em ciência (science basied) cuja característica é ter como principal fonte de tecnologia a Pesquisa & Desenvolvimento. No entanto, desde que foi possível o acesso à tecnologia a indústria petroquímica no mundo adquiriu como características marcantes: ser intensiva em capital, movimentar grandes volumes de matéria-prima e produtos, e buscar economias de escala e escopo expressivas.

Arora e Fosfuri (2000), com base em um grande banco de dados sobre os investimentos da indústria química mundial na década de 80, sugeriram que as patentes facilitaram a comercialização da tecnologia na indústria química. Por outro lado, as patentes isoladamente, não seriam suficientes para impulsionar o mercado de tecnologia. A presença de empresas especializadas em engenharia contribuiu para dispersão da tecnologia e forçou as grandes corporações da indústria química a modificarem suas estratégias tecnológicas, tendendo normalmente para campos mais protegidos, de novos entrantes, como *Life*

Sciences[1]. No entanto, no Brasil a participação das empresas especializadas em engenharia foi limitada à realização de atividades de menor importância como detalhamento de unidades auxiliares, sistemas de utilidades, desenhos para construção e montagem, enquanto que a engenharia básica e o detalhamento dos principais equipamentos foram contratados no exterior [Antunes, 1998].

Arora e Fosfuri acreditam também que os ganhos gerados pelo licenciamento superam as perdas pelo aumento da competição no mercado. Apenas o licenciador recebe pela venda da tecnologia, enquanto que as perdas de mercado são divididas com os demais competidores. Como exemplo, elas citam a atuação da BP Chemicals[2] que atuava de forma diferenciada na comercialização das suas tecnologias de produção de ácido acético e polietileno (PE). No primeiro produto, a BP é um forte proprietário de tecnologia, mas o seu licenciamento é muito seletivo, tipicamente para ter acesso a mercados que não possuía abertura. Por outro lado, no caso do PE, em função da sua pequena participação no mercado (menos 2% de market-share) licencia sua tecnologia (vários processos comprovados de produção de PE) de forma agressiva, competindo com a Union Carbide[3] que na época era o líder no mercado de licenciamento.

Também comprovaram que o licenciamento da tecnologia é mais comum em setores com grande escala de produção, com produtos relativamente homogêneos e com um grande número de novas plantas. No entanto o licenciamento é menos comum em setores marcados pela diferenciação de produtos, customização e pequenas escalas de produção. A Figura II.1 confirma a hipótese, que a indústria química pode ser classificada em três categorias de acordo com o nível de diferenciação do produto[4]: homogêneo, intermediário e

---

[1] A Monsanto é um exemplo. No segmento de *Life Sciences* (ciências da vida) as empresas possuem as maiores margens de rentabidade.
[2] BP Chemicals - Em dezembro de 2005, a BP Innovene que concentrava o negócio de poliolefinas da BP, incluindo as tecnologia de produção de PP e PE, foi vendida para a INEOS [http://www.innovene.com/genericarticle.do-categoryId=9005423&contentId=7013137.htm].
[3] Em 2001 a Dow Chemical adquiriu a Union Carbide e hoje as tecnologias de PE estão concentradas na Univation, joint venture tecnológica entre a Dow e Exxon [http://www.univation.com/about.overview.php].
[4] Maiores detalhes sobre a forma de classificação adotada, vide ARORA e FOSFURI, 2000.

diferenciado. Observa-se que o número de licenças por detentor de patentes aumenta quando o mercado tende para o produto mais homogêneo.

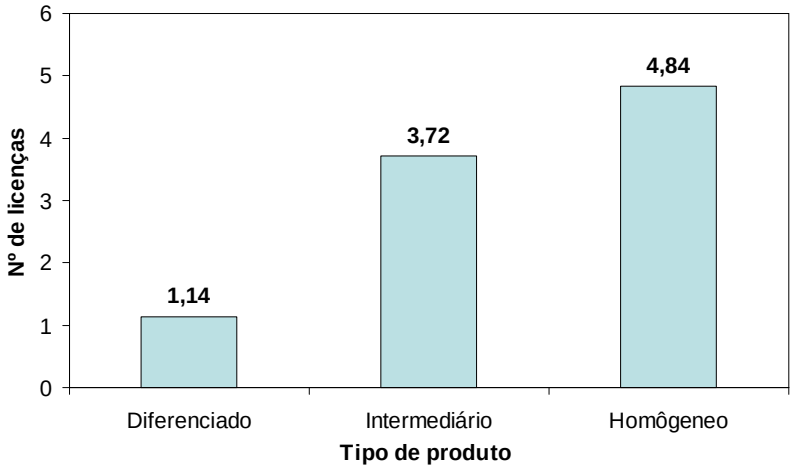


Figura II.1. – Licenciamento e diferenciação do produto.

Fonte: Arora e Fosfuri, 2000.

Adicionalmente, observa-se que a maior parte das licenças está relacionada ao processo.

Em média, os *royalties*[5] cobrados pelas empresas variam entre 2% a 5% da Receita Líquida. Na Tabela II.1, estão apresentados dados do estudo apresentado por Arora e Fosfuri (2000) sobre empresas químicas. Cabe ressaltar o elevado retorno apresentado pela Union Carbide sobre seus investimentos em P&D, ou seja, para cada dólar investido retornariam 3,25 vezes em termos de faturamento com licenciamento.

Em termos da tecnologia uma empresa química ao decidir fabricar um novo produto, possui três alternativas ao seu alcance: desenvolver internamente, adquirir a tecnologia de terceiros por licenciamento, ou realizar algum tipo de associação com o detentor da tecnologia, conforme será apresentado a seguir [Wongtschowski, 2002]. A literatura sobre o desenvolvimento tecnológico e transferência de tecnologia é vasta e com

[5] *Royalties*: Importância cobrada pelo proprietário de uma patente de produto, processo de produção, marca, entre outros, ou pelo autor de uma obra, para permitir seu uso ou comercialização.

enfoques diferenciados, dependo do país em questão, e de sua condição de desenvolvimento. Na presente dissertação, o enfoque principal é dado às abordagens que versam sobre o desenvolvimento tecnológico em países em desenvolvimento mediano.

Tabela II.1. Dados de licenciamento de empresas químicas.

Empresa	Receita Líquida 1988 US$ mil	N° Total de Licenças - 1980-90	Receita média anual est. c/ licenciamentos US$ mil (A)	Invest. P&D - 1988 US$ mil (B)	A/B
Air Liquide	3.539	129	233	120	1,94
Monsanto	7.453	113	204	590	0,35
Union Carbide	8.324	106	192	59	3,25
Shell	11.848	101	183	773	0,24
ICI	21.125	93	168	1.020	0,16
Air Products	2.237	59	107	72	1,49
Amoco	4.300	55	100	nd	nd
Phillips	2.500	55	100	nd	nd
Rhone-Poulenc	10.802	44	80	632	0,13
Texaco	1.500	44	80	nd	nd
BASF	21.543	37	67	1.010	0,07
Exxon	9.892	35	63	551	0,11
Mitsui Toatsu	2.991	35	63	nd	nd
Hoechst	21.948	34	62	1.363	0,05
Du Pont	19.608	33	60	1.319	0,05
TOTAL		**973**	**1.760**	**7.509**	**0,23**

Fonte: Adaptado de Arora e Fosfuri, 2000.

II.2. DESENVOLVIMENTO INTERNO

O desenvolvimento interno de uma nova tecnologia de forma independente é muito difícil, pois em geral, a maioria das empresas não possui as competências necessárias internamente. Somado a isso, a necessidade de um desenvolvimento rápido, em função da competição global, também pode impossibilitar a opção pelo desenvolvimento interno de forma independente. Em um estudo sobre grandes corporações norte americanas no período entre 1980 a 1990, foi observado um crescimento de 400% na utilização de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) colaborativa entre as empresas [Steensma, 1999].

O processo de desenvolvimento de um novo produto pode durar até 10 anos e engloba as seguintes etapas: (i) análise da oportunidade de negocio; (ii) Elaboração de um projeto de P&D; (iii) Obtenção e análise das informações; (iv) Elaboração de um plano geral de experimentos; (v) realização de experimentos

em bancada, planta piloto e protótipos; (vi) consolidação dos dados básicos do projeto; (vii) análise final de viabilidade técnica e econômica; (viii) testes industriais [Cavalcanti, 2005].

Após o desenvolvimento de um novo processo em escala laboratorial são necessários mais dois a três anos de teste em planta piloto para confirmar a viabilidade de produção em escala industrial [Kirk, 1998].

II.3. AQUISIÇÃO VIA LICENCIAMENTO

A aquisição da tecnologia é uma prática corrente da indústria para se manter atualizada com as novas tendências tecnológicas além de ser uma estratégia comum para o crescimento da corporação [Hagedoorn and Shakenraad, 1994]. A principal dificuldade para as organizações consiste na maneira de adquirir a tecnologia necessária [Steensma, 1996].

A aquisição de tecnologia pode ser definida com sendo um processo de planejamento, seleção, identificação das vantagens que a nova tecnologia pode trazer para a empresa, ou as aplicações e os ganhos econômicos advindos dessa nova tecnologia [Lambe e Spekman, 1997]. Como um dos componentes da estratégia tecnológica, a empresa deve escolher o modo apropriado para adquirir a tecnologia necessária [Chesbrough, 2006; Chesbrough e Crowther, 2006]. Em função da natureza da tecnologia, sua aquisição não é simplesmente comprar o capital intelectual ou adquirir o direito de explorar as patentes. O comprador é normalmente obrigado a dedicar substanciais recursos para assimilar, adaptar e melhorar a tecnologia original [Barney, 1991].

Segundo Barney (1991), os recursos podem ser categorizados em: físicos, humanos e organizacionais. Os recursos físicos incluem os ativos fixos como a planta, os equipamentos e os ativos intangíveis como marcas e patentes. Recursos humanos incluem experiência, habilidades da equipe, enquanto os recursos organizacionais incluem cultura, estrutura, gerenciamento da empresa [Tsang, 1997].

O licenciamento pode ser definido com sendo um método de se obter a permissão para utilização de certa tecnologia, bem como o acesso ao know-how

secreto detido por uma outra organização [Contractor, 1980; Kurokwa, 1997; Yoshikawa, 2003]. O licenciamento de uma tecnologia com aplicação comprovada pode ser uma excelente opção, pois reduz os riscos de desenvolvimento e implantação minimizando incertezas sobre seu desempenho, além de encurtar o longo caminho que a curva de aprendizagem[6] impõe.

Alp e Ormurtag (1997) propuseram um modelo simplificado de Aquisição e Utilização Tecnológica que pode ser aplicado tanto a empresas em países desenvolvidos, como em empresas em países em desenvolvimento, conforme apresentado na Figura II.2.

O modelo pode ser dividido em três níveis ou zonas, conforme descrito a seguir:

No primeiro nível (Zona de necessidade) identifica-se a necessidade de aquisição de uma nova tecnologia, seja por uma demanda do mercado ou pelo estabelecimento de alguma exigência regulatória determinada pelo governo. Por outro lado, a aquisição está limitada pela capacidade interna da firma.

No segundo nível (zona de aquisição da tecnologia) inclui identificação, pesquisa, avaliação e seleção da nova tecnologia. A aquisição pode ser conduzida de duas maneiras diferentes. A primeira é criar uma nova tecnologia internamente via P&D. A segunda é adquiri-la onde estiver disponível.

O terceiro e último nível (zona de utilização da tecnologia) compreendem a fase de adaptação, absorção, implementação e utilização da nova tecnologia.

[6] Curva de aprendizagem: conceito que relaciona o aumento da produtividade à medida que aumenta o conhecimento do processo.

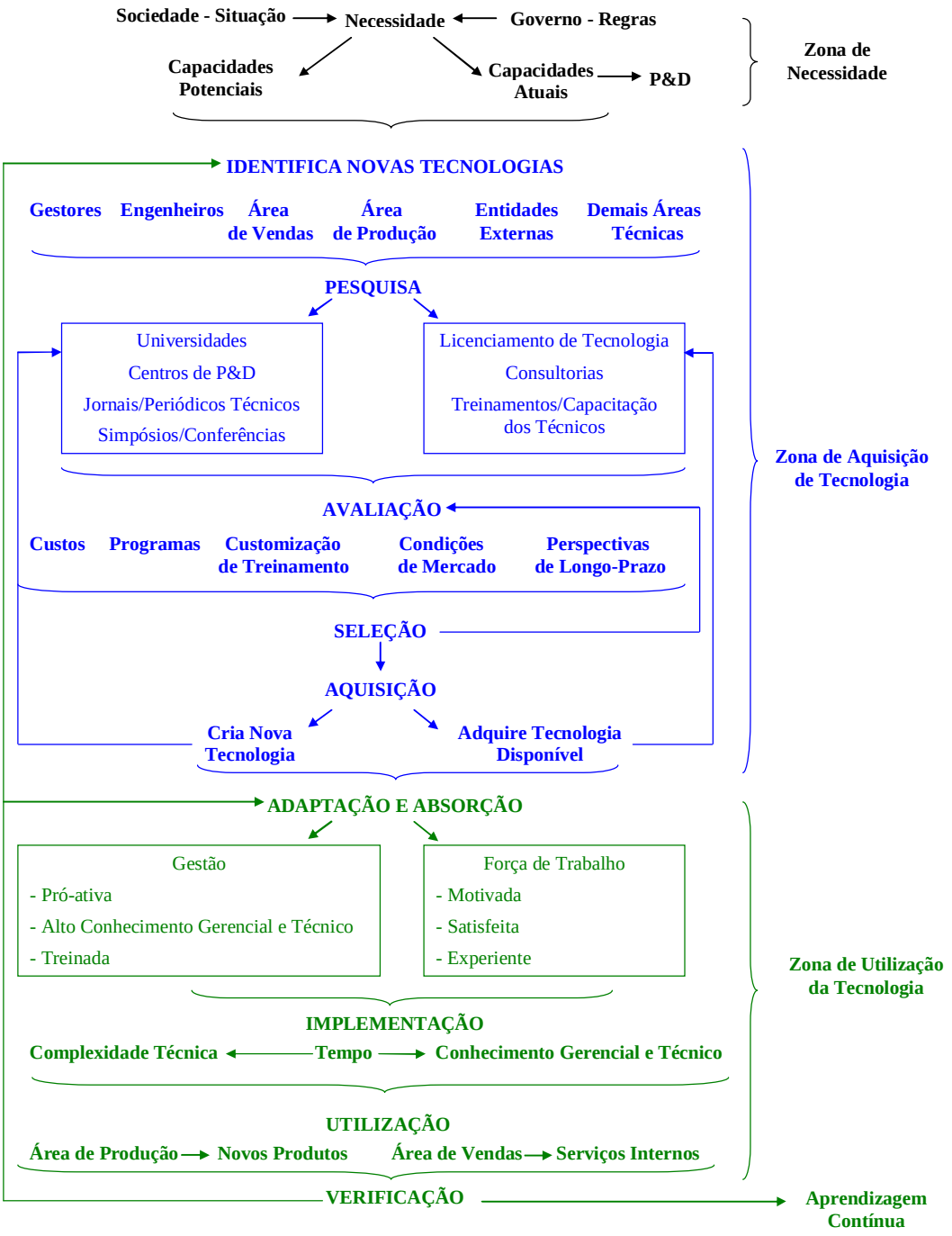


Figura II.2. – Modelo de Aquisição e Utilização Tecnológica.

Fonte: Alp e Ormurtag, 1997.

II.4. PARCERIAS

Várias são os tipos de parcerias adotadas pelas empresas. Não existe uma forma ótima de colaboração, sendo que na prática a característica tecnológica e de mercado irão restringir a escolha e a cultura da empresa e considerações estratégicas irão determinar o que é possível e o que é desejável. As alianças podem ser caracterizadas em termos de sua importância estratégica ou duração, conforme apresentado na Tabela II.2 [Tidd, 1997].

Dentre os vários tipos de parcerias apresentados, as *joint ventures*[7] *(JV)* são as mais utilizadas. Em geral sua duração é de longo prazo, tendo com principal vantagem a complementaridade de know-how das empresas. Por outro lado, a principal desvantagem reside na divergência estratégica entre as companhias.

Tabela II.2. Formas de Parcerias estratégicas.

Tipos de Parceria	Duração Típica	Vantagens	Desvantagens
Subcontratar	Curto Prazo	- Custo e risco reduzido; - Implementação rápida.	- Encontrar equilíbrio entre produto, desempenho e qualidade.
Inter-licenciamento (Cross Licensing)	Prazo Fixo	- Aquisição da Tecnologia	- Dificuldade para definir custos de contratação (Constrangimento)
Consórcios	Médio Prazo	- Acesso a normas padrão, *expertise* e facilidades de financiamento.	- Dificuldade de diferenciação, limitação de aplicação do conhecimento adquirido.
Alianças Estratégicas	Flexível	- Baixo comprometimento e acesso ao mercado.	- Potencial bloqueio para transmissão do conhecimento adquirido.
Joint Venture	Longo Prazo	- Complementação de *know-how*, gestão dedicada ao negócio.	- Divergências estratégicas, desencontro cultural entre as empresas.
Network	Longo Prazo	- Potencial aprendizagem de forma dinâmica (rede de troca de informação).	- Ineficiências estáticas.

Fonte: Tidd, 1997.

[7] *Joint Venture (JV)*: é um instrumento jurídico que estabelece as regras de relacionamento entre duas ou mais empresas, sem interferir na estrutura societária, restringindo-se aos aspectos operacionais. Disponível em: http://www.nardonnasi.com.br/artigos/Cisao.doc. Acesso em 26/07/2008.

Em uma *JV*, duas ou mais companhias concordam em compartilhar o capital, tecnologia, recursos humanos, riscos e recompensas na formação de uma nova entidade de controle compartilhado. Como uma parceria, a *JV*. pode envolver qualquer tipo de transação comercial e as "pessoas" envolvidas podem ser individuais, grupos de indivíduos, companhias ou corporações. As *JV´s.* são uma maneira muito utilizada pelas empresas para entrar em mercados estrangeiros (Tsang, 1997). As empresas estrangeiras formam *JV*. com as empresas domésticas do mercado onde se desejam entrar. Geralmente as empresas estrangeiras trazem uma nova tecnologia e a prática do negócio para a JV., enquanto que as empresas domésticas possuem conhecimento do mercado local e relacionamento já estabelecido com a burocracia governamental [Moon, 1998]. Além de ser uma boa alternativa de parceria com empresas que possuem habilidades complementares e recursos, como canais de distribuição, tecnologia, a JV. tornou-se uma forma de fazer alianças estratégicas [Steensma, 1996; Hagedoorn e Schakenraad, 1994].

Chamas (1994) estudou a formação JV. como estratégia de capacitação tecnologia no caso da criação da Fabrica Carioca de Catalisadores (FCC S.A.), e concluiu que este tipo de parceria constitui um mecanismo eficiente de transferência de tecnologia desenvolvida externamente para fornecer capacidade de produção e capacitação tecnológica.

II.5. PROCESSO DE ESTABELECIMENTO DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA BRASILEIRA

A implantação da indústria petroquímica nacional foi iniciativa do planejamento estatal iniciado em 1965 com a instalação do GEIQUIM (Grupo Executivo da Indústria Química), responsável pelas orientações básicas na concepção dos dois pólos petroquímicos, localizados na Bahia e Rio Grande Sul. A primeira central de matérias-primas, a Petroquímica União[8] (PQU), localizada em Capuava e Santo André no Pólo de São Paulo, iniciou suas atividades em 1972 fora desse planejamento.

[8] PQU: passou a integrar os ativos da Quattor Petroquímica em 2008.

Também foi criada a Petrobrás Química S.A. – Petroquisa[9], subsidiária da Petrobras, que atuou vigorosamente no planejamento e implantação dos pólos petroquímicos no nordeste e sul. Essa subsidiária tornou possível o desenvolvimento de toda a indústria petroquímica nacional.

O início das atividades destes pólos foi caracterizado pela construção de centrais petroquímicas ao longo de um período de apenas 10 anos, conforme ordem a seguir:

(i) Companhia Petroquímica do Nordeste[10] (Copene) no Pólo da Bahia, localizado em Camaçari, em 1978;

(ii) Companhia Petroquímica do Sul[11] (Copesul) no Pólo do Rio Grande do Sul, localizado em Triunfo, em 1982.

O modelo societário predominante nas empresas de segunda geração na época eram *joint-ventures* compostas por três sócios, cada um com 1/3 do capital: a Petroquisa juntamente com sócio privado compondo o capital nacional e um sócio estrangeiro, geralmente o responsável pelo fornecimento do pacote tecnológico. Esse modelo amplamente utilizado na época ficou conhecido como modelo tripartite. Já nas centrais petroquímicas a Petroquisa possui o controle do capital, com as empresas de segunda geração tendo participações minoritárias, apenas de modo a garantir o suprimento de matéria-prima.

A concepção dos pólos estava associada a conjuntos industriais de primeira geração e de segunda geração, com capacidade para atender a toda demanda projetada e, com isso, substituir as importações. Essa organização fundamentou a criação das centrais de matérias-primas (primeira geração), manutenção, tratamento de efluentes e utilidades como empresas independentes. Ao seu entorno, foram instaladas empresas consumidoras dos insumos produzidos pelas centrais, as chamadas empresas de segunda geração.

---

[9] Em 28 de dezembro de 1967, foi criada a Petrobras Química S.A. (PETROQUISA), como subsidiária da Petrobrás, com o objetivo de desenvolver e consolidar a indústria química e petroquímica no Brasil.
[10] Copene: umas das empresas do pólo que deram origem a Braskem em 2002.
[11] Copesul: empresa incorporada a Braskem em 2008.

A opção por joint-ventures parece que foi acertada no sentido de criar uma indústria de base não existente no país, em um prazo relativamente curto. Isto foi possível devido ao interesse que o mercado brasileiro despertou em algumas empresas multinacionais, tanto pelo seu tamanho, como pelo processo de intenso crescimento econômico pelo qual o país passava. Acresce o fato de que, através da JV, os riscos seriam divididos com o governo, através da Petroquisa. Além disso, esses fornecedores estrangeiros de tecnologia garantiam sua participação no novo mercado e protegiam o controle da tecnologia em um ambiente de negócios caracterizado pela forte intervenção estatal.

Os contratos firmados com as empresas estrangeiras na implantação da indústria petroquímica no país caracterizavam-se por incluir todas as etapas de implantação dos projetos como, por exemplo, a concepção do projeto básico e de detalhamento, de diligenciamento e de compra de equipamentos, de assistência e de finalização de construção e montagem, além dos testes de aceitação, partida e pré-operação. Adicionalmente, no caso dos produtos finais, em especial as resinas termoplásticas, também eram fornecidos informações sobre suas características e aplicações [Erber & Vermulm, 1993 *apud* Hemais, 2001].

Segundo Antunes (1998), apesar de representar cerca de 40% do investimento em engenharia, a engenharia nacional teve sua atuação nos projetos limitada a atividades de menor importância tecnológica, como detalhamento de unidades auxiliares, sistemas de utilidades, desenhos para construção e montagem, enquanto que a engenharia básica e o detalhamento dos principais equipamentos foram contratados no exterior. Conseqüentemente, no curto prazo, os fabricantes nacionais de equipamentos foram prejudicados no processo de concorrência para fornecimento dos principais equipamentos, uma vez que as especificações eram estabelecidas pelas empresas de engenharia estrangeiras. Dessa forma, não foram grandes as possibilidades de absorção e de desenvolvimento da tecnologia importada, sendo as empresas capacitadas muito mais no sentido de operar suas fábricas do que dominar os conhecimentos que nelas estão incorporadas. A principal razão deve-se ao pequeno contato

com os problemas centrais nas áreas de engenharia e processo de produção, tornando a empresa dependente de tecnologia importada no processo de ampliação das empresas.

Segundo Bastos [*apud* Hemais, 2001], a tecnologia importada tinha seu desempenho garantido pela aquisição de equipamentos, de serviços e de outros insumos de fontes específicas. Devida a inexperiência por parte das autoridades brasileiras na negociação de cláusulas contratuais relativas à transferência de tecnologia, foram impostas, nos contratos com fornecedores estrangeiros, cláusulas de sigilo (muitas vezes eterno) e restrições à ampliação da capacidade ou à implantação de novas unidades. Dessa forma, as ações da indústria nacional quanto a sua capacitação tecnológica foram restringidas ao máximo. Em outras palavras, o objetivo da implantação limitou-se ao estabelecimento de uma indústria para atender a demanda do mercado interno.

Este cenário se modificou bastante a partir de 1970, com a criação do INPI[12] (Instituto Nacional da Propriedade Industrial), órgão responsável pela política governamental de propriedade industrial, que permitiu desenvolver meios para acelerar o processo de transferência tecnológica. Foram estabelecidos critérios de negociação (como o valor dos *royalties*) e de registro de contratos, reforçando o poder de barganha da empresa que fosse adquirir a tecnologia [Cunha Lima, 2000 *apud* Hemais, 2001]. Segundo Bastos [*apud* Hemais, 2001], as restrições e o prazo para o término do sigilo, previamente estabelecidos nos contratos, diminuíram após 1975, em função da atuação do INPI.

Em paralelo, outros órgãos governamentais brasileiros, ligados ao financiamento de desenvolvimento econômico e tecnológico, patrocinaram projetos visando o fortalecimento da infra-estrutura tecnológica das empresas brasileiras, tentando incrementar sua competitividade. Este movimento estimulou as empresas nacionais à procura de desenvolver suas respectivas atividades tecnológicas, como por exemplo, o programa de pesquisas de interesses comuns das empresas do pólo de Camaçari utilizando o CEPED (Centro de

---

[12] INPI, criado em 11 de dezembro de 1970 pela Lei número 5.648 [site no INPI, http://www.inpi.gov.br/menu-esquerdo/patente/pasta_legislacao/lei_5648_1970_html, acessado em 30/05/2008].

Pesquisas e Desenvolvimento) do Governo da Bahia e a Petroquisa que decidiu criar seu próprio centro de pesquisa, ambos na década de 80 [Hemais, 2001].

As empresas de segunda geração focaram seus esforços em pesquisas relacionadas aos produtos, no sentido de buscar novas especificações destes, ampliando o leque de aplicações e as estruturas de assistência técnica aos clientes, de acordo com a necessidade do mercado nacional. Ao final da década de 80, grande parte das empresas tinha seu centro especializado em P&D ou realizava essas atividades em outros laboratórios, porém em níveis ainda modestos.

Também não se pode descartar o aprendizado adquirido com o acúmulo progressivo de conhecimento técnico, resultante da experiência de implantação de um pólo petroquímico para o outro, que se mostraram bastante distintos.

Na PQU, a alocação de recursos tinha como foco a importação de tecnologia e a engenharia de detalhamento. Já na Copesul, observa-se uma preocupação maior no tocante às atividades de P&D, com a finalidade de absorção da tecnologia. O domínio de parte da trajetória tecnológica acabou levando muitas empresas ao desenvolvimento de otimizações e desgargalamentos, dentre outros, que possibilitaram tanto uma queda no consumo de energia como o aumento da capacidade nominal das empresas o que de fato foi comprovado por Antunes (1987).

Apesar dos citados ganhos acumulados com a curva de aprendizagem, não se pode afirmar que ocorreu a absorção completa dos pacotes tecnológicos importados, tendo em vista que as empresas não dispunham de equipe capacitada para a realização de um programa de absorção tecnológica, bem como experiência em negociar a flexibilização das restrições impostas pelas empresas estrangeiras, enquanto sócias da empresa.

Na década de 90, no governo Collor teve início o Programa de Desestatização do Setor Petroquímico, que paralisou o projeto de criação do centro de pesquisa da Petroquisa, enfraquecendo o processo de desenvolvimento tecnológico nacional no setor. O processo se caracterizou pela alienação de diversas participações acionárias em empresas controladas e

coligadas, ficando a empresa apenas com participações minoritárias em dez petroquímicas.

Em 1996, inicia-se uma nova fase do planejamento da indústria petroquímica nacional, sem o controle estatal: o projeto do “Pólo gás-químico”, localizado no Rio de Janeiro, com a criação da Rio Polímeros[13]. O novo modelo societário adotado era composto por dois sócios privados, Suzano e Unipar, cada um com 33,3% do capital, pela Petroquisa e pelo BNDESPar[14], cada um com 16,7%. A Rio Polímeros é um projeto pioneiro no País, pois integrou a produção de eteno a partir das frações de etano/propano presentes no gás natural da Bacia de Campos, com a produção de polietilenos. Em junho de 2005, a Rio Polímeros entrou em operação com uma capacidade de 540 mil toneladas/ano de polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD).

Quanto à tecnologia, mais uma vez optou-se pela aquisição de um pacote tecnológico importado[15], sem garantia de absorção completa desta. A seleção da tecnologia teve como critérios, disponibilidade para licenciamento, investimento, custo de produção, valor do pagamento de royalties e portfólio de tipos de polietileno produzido. A Rio Polímeros verificou que a tecnologia de polimerização em fase gasosa seria a mais adequada ao mercado brasileiro.

Exemplos mais recentes de novos projetos capitaneados pela iniciativa privada, seguiram o modelo de aquisição de tecnologias exógenas, como as plantas de polipropileno da Suzano Petroquímica em Mauá (2003) e da PPSA em Paulínia (2008), bem como expansão em curso da Polietilenos União[16].

Em 2008, encontra-se em cursos vários movimentos de consolidação do setor petroquímico nacional, com objetivo de estabelecer duas empresas privadas capazes de competir no mercado internacional: Braskem[17] e Quattor[18].

---

[13] Rio Polímeros: passou a integrar os ativos da Quattor Petroquímica em 2008.
[14] Braço de participações do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social.
[15] Foram selecionadas as tecnologias da ABB Lummus para a unidade de pirólise e da Univation para a unidade de polimerização.
[16] A Suzano e a PPSA utilizaram a tecnologia Shperipol da Basell, e a Polietilenos União selecionou a da Chevron Philips Chemical.
[17] Criada em 2002, a partir da fusão de seis empresas no pólo de Camaçari (incluindo a Copene). Em 2008, serão incorporadas a Copesul e a Ipiranga Petroquímica.

Espera-se com isso, um aumento da capacidade de desenvolvimento tecnológico desses dois grupos. A Braskem já possui um centro de pesquisa próprio, localizado em Triunfo/RS, e tem se caracterizado pelo crescente número de depósito de patentes, principalmente relacionado a novas especificações e, conseqüentemente, aplicações dos produtos. No caso da Quattor, a expectativa é de que as empresas capturem sinergias integrando suas atividades de P&D, ora realizadas de forma insípida e independente. O desafio para essas empresas é mudar o seu perfil tecnológico de simples seguidores para empresas capazes de desenvolver novas tecnologias, gerando monopólios momentâneos. A Braskem recentemente anunciou a retomada de uma rota tecnológica desenvolvida no país, inicialmente pela Petrobras, para produção de eteno a partir de etanol. Outra iniciativa nessa linha são as pesquisas da Quattor Petroquímica (antiga Suzano Petroquímica) para desenvolver a tecnologia capaz de converter glicerina em propeno.

II.6. ANÁLISE DA DISPONIBILIDADE LOCAL DE TECNOLOGIA VIS-A-VIS A CARTEIRA DE PROJETOS ANUNCIADOS

Segundo pesquisa realiza pela ABIQUIM em 2007, a indústria de produtos químicos de uso industrial planeja investir cerca de US$ 20 bilhões até 2016, considerando os projetos já aprovados, e os ainda em fase de estudos. Na Tabela II.3 estão representados os principais projetos da carteira de investimento da indústria química.

A exceção dos projetos da Petroquímica Suape e da PQU que já estão em execução, o complexo acrílico é o terceiro projeto em termos de investimentos da carteira.

Esse projeto já foi anunciado duas vezes nos últimos dez anos, mas teve seu cronograma postergado em função da dificuldade de acesso a sua tecnologia.

Desta forma, optou-se nesta dissertação pelo estudo de caso do ácido acrílico, dada a situação de acessibilidade a tecnologia ímpar, em função do

---

[18] Criada em 2008, a partir da fusão de cinco empresas: Suzano Petroquímica, PQU, Rio Polímeros, Polietilenos União e Unipar Divisão Química.

conflito de interesse licenciador/ produtor, conforme será demonstrado ao longo do texto.

Tabela II.3. Carteira de investimentos da indústria química 2007 - 2016.

Empresa/ Projeto	Produto	Investimento (US$ MM)	Conclusão Prevista	Tecnologia	Observações
COMPERJ (Petrobras, Ultra e outros parceiros a serem definidos)	Eteno, propeno, p-xileno, benzeno, butadieno, estireno, etileno glicol, PE, PP e PTA/PET	8.400	2012	Nacional e internacional	A tecnologia do FCC Petroquímico foi desenvolvida pelo centro de pesquisa da Petrobras (CENPES). As demais tecnologias serão compradas no mercado internacional.
Dow Brasil e Crystalev	Eteno/ Polietilenos	1.000	2011	Internacional	Tecnologia de produção de eteno a partir do etanol da Dow.
Petroquímica Suape (Petroquisa e Citene)	PTA	660	2009	Internacional	Tecnologia licenciada pela INVISTA.
Petroquímica União	Eteno	594	2008	Nacional e internacional	A tecnologia para utilização do gás de refinaria foi desenvolvida pelo CENPES. As demais tecnologias foram adquiridas de licenciadores internacionais.
Complexo acrílico (Petroquisa, Elekeiroz e outros parceiros a serem definidos)	Ácido acrílico, Polímero super-absorvente (SAP) e Acrilatos (butila, etila e octila)	519	2016	Internacional	Dificuldade de licenciamento em função da posição dúbia licenciador/ produtor.
Petroquímica Paulínia (Petroquisa e Braskem)	Polipropileno	383	2008	Internacional	Tecnologia Spheripol da Basell.
Polietilenos União	PEAD/PELBD	236	2008	Internacional	Tecnologia licenciada pela Chevron Phillips Chemical.
Coquepar (Petroquisa, Unimetal e Brasilenergy)	Coque calcinado	197	2009/2010	Internacional	Em estudo.
Eteno de álcool (Braskem)	Eteno	70	2009	Nacional	Em estudo

Fonte: Adaptado da ABIQUIM, 2007.

III. CADEIA DO ÁCIDO ACRÍLICO E MERCADO

O ácido acrílico (AA) ou ácido propenoíco pela nomenclatura IUPAC, foi inicialmente produzido em 1930, a partir da oxidação da acroleína. Diversas rotas tecnológicas foram desenvolvidas no século passado e, atualmente, o processo mais empregado tem sido o de oxidação catalítica do propeno, rota que também tem como intermediário a acroleína (C_3H_4O). Comercialmente, o ácido acrílico possui dois *grades*: 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 [Kirk, 1998] e poli(acrilato de sódio) que integra o grupo dos polímeros superabsorvente (SAP).

Nas condições ambientes o AA é um líquido, incolor, solúvel em água e com tendência a se polimerizar. As propriedades físicas do ácido acrílico e de seus principais ésteres estão apresentadas na Tabela III.1.

Tabela III.1. Propriedades físicas do ácido acrílico e seus ésteres**.**

	Acrilatos					Ácido Acrílico (AA)
Propriedade	**Metila**	**Etila**	**Butila**	**Isobutila**	**2-etil-hexila**	
Fórmula molecular	$C_4H_6O_2$	$C_5H_8O_2$	$C_7H_{12}O_2$	$C_7H_{12}O_2$	$C_{11}H_{20}O_2$	$C_3H_4O_2$
Peso molecular	86	100	128	128	184	72
Densidade (g/cm³)	0,956	0,922	0,898	0,890	0,887	1,046
Ponto de fusão (°C)	-76	-72	-64,6	-61	-90	13
Ponto de ebulição (°C)	80	99	147	138	216	141
Ponto de fulgor (°C)	-3	8	37	30	86	48

Fonte: Elaboração própria a partir do resumo sobre segurança, Basf - 3ª edição.

III.1. PRINCIPAIS APLICAÇÕES

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.

III.1.1. ÁCIDO ACRÍLICO

A principal aplicação do ácido acrílico bruto (AAB) produzido no mundo está relacionada ao ácido acrílico glacial (AAG) e acrilato de butila, o que representam mais de 70%, conforme indicado na Figura III.1.

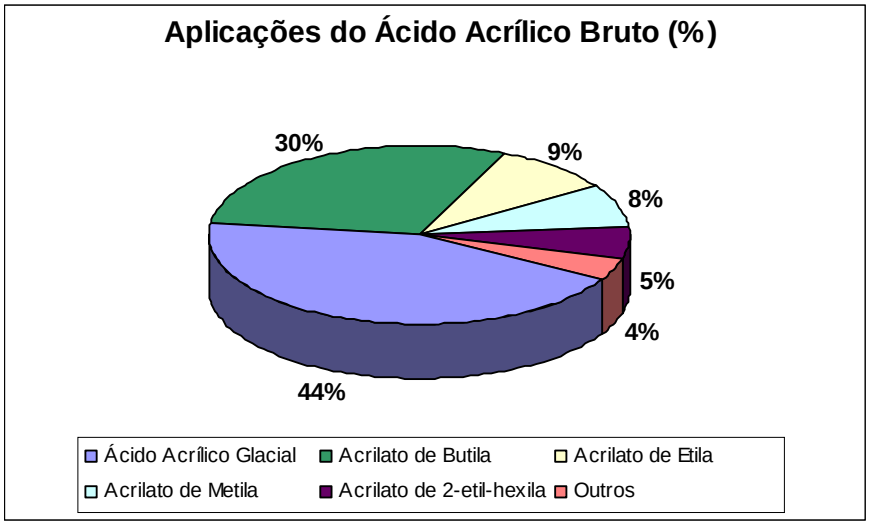


Figura III.1. – Aplicações do Ácido Acrílico Bruto.

Fonte: Kirschner, 2005.

A principal utilização do ácido acrílico glacial (AAG) é a produção do poliácido acrílico - PAA empregado nos polímeros super-absorventes (SAP). Apesar do termo poliácido acrílico – PAA englobar tanto os polímeros do ácido acrílico quanto os do metacrílico, nesta dissertação apenas os derivados do primeiro serão considerados. Esses polímeros são produzidos diretamente a

partir da polimerização do ácido acrílico ou alternativamente pela hidrólise dos poliacrilatos, poliacriloamida ou poliacrilonitrila e seus copolímeros.

III.1.2. ACRILATOS

Os acrilatos possuem cerca de 60% de suas aplicações relacionadas ao segmento de tintas e adesivos nos EUA, conforme indicado na Figura III.2. Esse perfil é o mesmo observado na Europa, porém no Japão o segmento de adesivos possui maior peso do que as tintas.

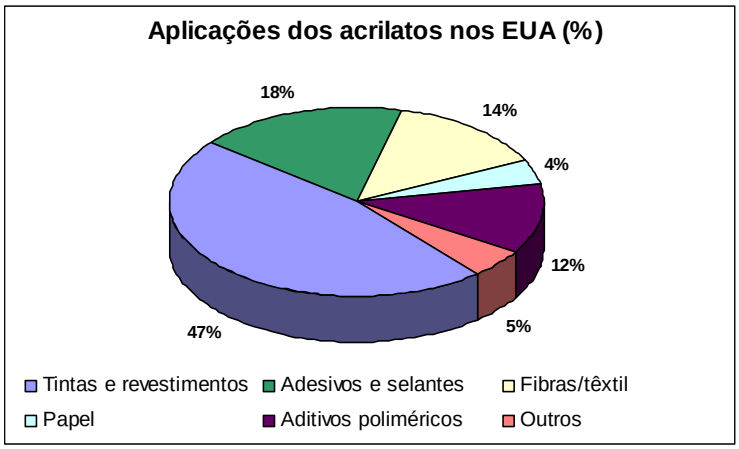


Figura III.2. – Aplicações dos acrilatos.

Fonte: Burridge, 2006.

A vantagem do uso dos acrilatos nas formulações de tintas, apesar do preço superior ao dos revestimentos à base de Poli(álcool vinílico) - PVA, está na maior durabilidade e qualidade conferida às superfícies onde são aplicadas e, dessa forma, promovendo uma melhor relação custo-benefício.

Na indústria têxtil os acrilatos competem como ligantes, frente às emulsões de acetato de vinila e copolímeros de EVA (copolímero de etileno acetato de vinila) e são preferíveis quando o produto final tem que apresentar boa maleabilidade, flexibilidade em baixas temperaturas e maior resistência à lavagem.

No setor de ceras e polimentos, os ésteres acrílicos são incorporados nas formulações de produtos para pisos frios, assoalhos e sapatos e competem com, por exemplo, metacrilato de metila e estireno. Neste caso, destacam-se as vantagens de melhorar tanto a temperatura de transição vítrea da cera como a firmeza de permanência do produto sobre a superfície aplicada.

III.1.3. POLÍMERO SUPER-ABSORVENTE (SAP)

As aplicações do PAA incluem os polímeros superabsorventes (SAP) e seu uso em detergentes, em papel e celulose, na indústria têxtil, no tratamento de água, em revestimento e na produção de petróleo. O peso molecular do polímero tende a definir sua aplicação, conforme indicado na Tabela III.2 para o SAP.

Tabela III.2. Aplicações do SAP

Peso Molecular Médio (g/mol)	Aplicação
5.000 – 20.000	Dispersante
300.000 – 500.000	Agente de espessamento
> 1.000.000.000	Floculante[19]

Fonte: http://www.gelita.com/DGF-portuguese/gelatine/gelatine_lexikon.html?reload_coolmenus.

A principal utilização dos polímeros superabsorventes é direcionada para o emprego em fraldas descartáveis e absorventes higiênicos femininos, conforme indicado na Figura III.3. O poder de absorção do SAP é de 40 vezes o seu peso. Essa vantagem resulta não apenas em produto de menor volume

[19] Substância de alto pelo molecular solúvel, dispersível ou intumescida em água, formando pseudo-géis utilizada no segmento de higiene pessoal.
[http://www.gelita.com/DGF-portuguese/gelatine/gelatine_lexikon.html?reload_coolmenus].

e, conseqüentemente, maior conforto ao usuário, como também em menor custo devido ao volume a ser utilizado do produto que se reduz a apenas algumas gramas.

Em menor escala, o SAP também é aplicado na agricultura, baterias elétricas, isolamento de cabos e uso médico. Na agricultura, o SAP, de maneira oposta as fraldas e absorventes, é usado como um agente de liberação controlada de água nas plantações [Rosa, 1991]. A EMBRAPA vem desenvolvendo diversos estudos nessa área. Com relação às baterias elétricas e isolamento de cabos, o uso do SAP visa remover água do meio.

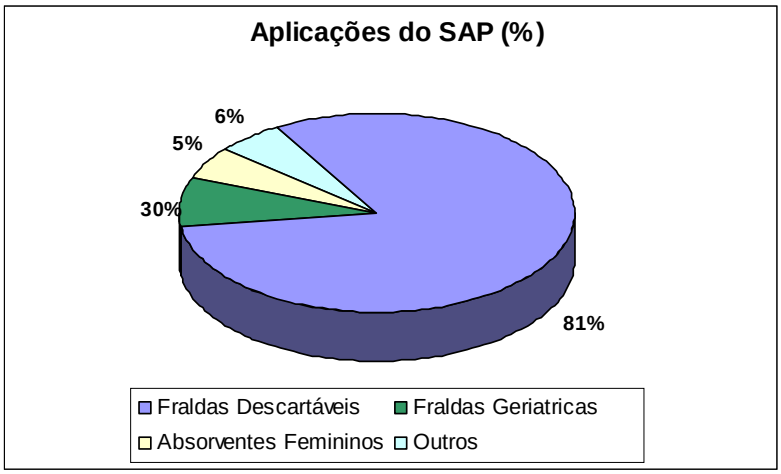


Figura III.3. – Aplicações do SAP**.**

Fonte**:** ECN, 2005.

As fraldas com polímeros super-absorventes foram introduzidas no mercado japonês em 1982 pela Unicharm, em 1983 pela KAO e em 1985 pela Procter & Gamble. Os SAPs utilizados eram baseados em poliacrilatos com ligações cruzadas e possuíam altas capacidades de absorção. A tecnologia de polímeros para a produção de SAP foi desenvolvida por várias companhias japonesas, principalmente a Nippon Shokubai e Sanyo Chemical. Em 1986 a Kimberly Clark e a Procter & Gamble introduziram o SAP no mercado norte americano.

Existem dois tipos primários de polímeros superabsorventes: os polímeros de amido graftizados e os baseados em poliacrilatos com ligações cruzadas. Nesta dissertação serão abordados apenas os SAPs baseados em poliacrilatos devido ao fato de serem os produtos de interesse da cadeia produtiva do ácido acrílico.

III.2. CAPACIDADE INSTALADA GLOBAL

Na Tabela III.3 está representada os principais produtores, em termos de capacidade instalada, do acrílico bruto e glacial, acrilatos (metila, etila, butila e 2-etil-hexila) e SAP. O grau de concentração é significativo, por exemplo, os cinco maiores produtores de ácido acrílico representam mais de 60% da capacidade mundial.

Tabela III.3. Principais produtores mundiais de AA e derivados (mil t/a)

Empresas	Capacidade (kta), em 2005				Capacidade (%), em 2005			
	Ácido Acrílico Bruto	Acrilatos	Ácido Acrílico Glacial	SAP	Ácido Acrílico Bruto	Acrilatos	Ácido Acrílico Glacial	SAP
BASF	970	1.035	500	305	23%	25%	31%	25%
StoHass	610	40	0	0	15%	1%	0%	0%
Dow	516	545	245	150	12%	13%	15%	12%
Nippon Shokubai	360	210	260	235	9%	5%	16%	19%
Formosa Plastic	301	85	85	25	7%	2%	5%	2%
Arkema	240	180	100	0	6%	4%	6%	0%
Rohm and Hass	165	410	170	0	4%	10%	10%	0%
American Acryl	120	45	0	0	3%	1%	0%	0%
Mitsubishi Chemical	110	116	50	0	3%	3%	3%	0%
Stockhausen	0	0	90	255	0%	0%	6%	21%
Outros	763	1.396	132	248	18%	34%	8%	20%
Total	**4.155**	**4.062**	**1.632**	**1.218**	**100%**	**100%**	**100%**	**100%**

Fonte**:** Elaboração própria a partir de informações diversas.

A Basf possui uma posição de liderança tanto na produção de ácido acrílico como de acrilatos e de SAP. Os outros *players* importantes são a Dow Chemical (sucessora da Celenase) e a Nippon Shokubai. Cabe destacar, também, a participação da Stockhausen em termos de SAP e da StoHass (*joint venture* entre a Stockhausen e Rhom and Hass) em termos de ácido acrílico bruto. Em julho de 2008, a Dow adquiriu a Rohm and Hass por US$ 18,8 bilhões [Dow, 2008].

Atualmente a escala ótima de produção de cada linha é de 80.000 t/a, em função da limitação do tamanho do reator de oxidação do propeno. Em todas as plantas utilizam-se a oxidação do propeno em dois estágios.

III.3. DINÂMICA DE PREÇOS

Em geral o AAB e o AAG, são produzidos para consumo cativo. Portanto os preços de mercado destes produtos indicam apenas uma referência e podem não representar o real valor atribuído a esses produtos nas relações intragrupo.

Historicamente os preços do ácido acrílico nos EUA, Europa e Ásia apresentam comportamento semelhante, sendo que na última região tendem a ser menores e mais voláteis.

Em função dos custos de purificação, o ácido acrílico glacial (99%) é cerca de US$ 200 à US$ 300/t mais caro do que o ácido acrílico bruto (96-97%). O preço do ácido acrílico possui forte correlação com a sua principal matéria-prima, o propeno grau químico (PGQ), conforme indicado na Figura III.4.

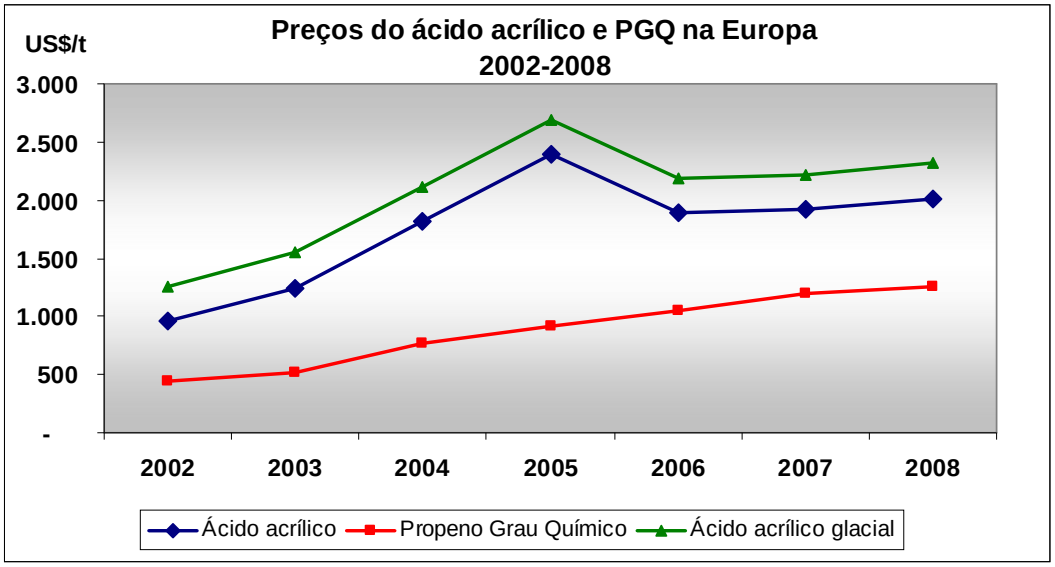


Figura III.4. – Preços do ácido acrílico e propeno grau químico na Europa.

Fonte**:** ICIS, 2008

A mesma correlação pode ser observada analisando-se os preços históricos dos acrilatos no mercado internacional, conforme mostra a Figura III.5.

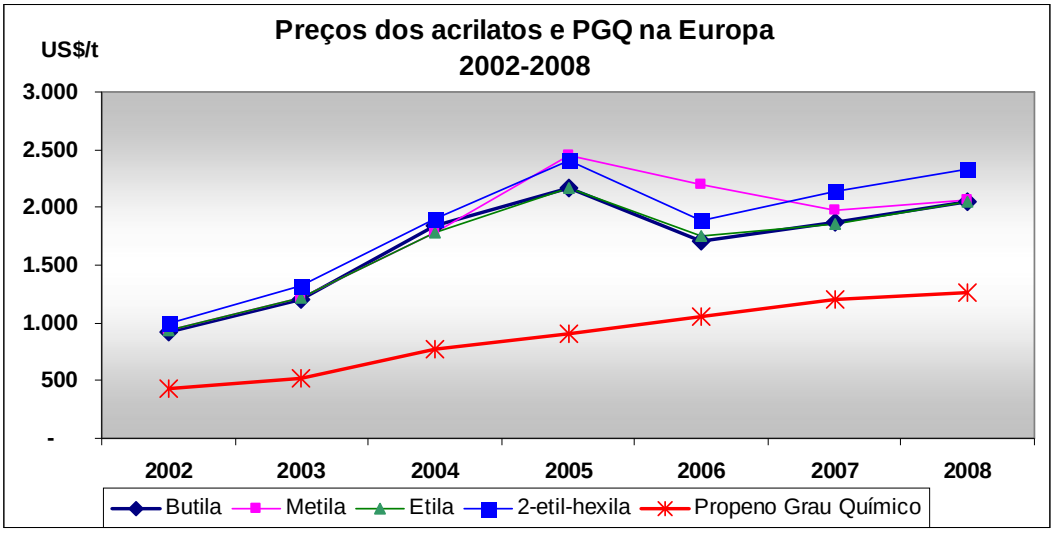


Figura III.5. – Preços históricos dos acrilatos

Fonte**:** ICIS, 2008

III.4. PANORAMA DO MERCADO INTERNACIONAL

O mercado mundial de AAB ao final de 2005 foi de cerca de 3,2 milhões t/a. O crescimento médio desde 1999 foi 4,6% ao ano em parte pela demanda por derivados no mercado asiático. Os Estados Unidos e a Europa representam mais de 70% da demanda mundial do ácido acrílico bruto (AAB), conforme indicado na Figura III.6.

Para os próximos anos, a expectativa é de que a China mantenha sua forte trajetória de crescimento e, aumente, conseqüentemente, a participação asiática no mercado.

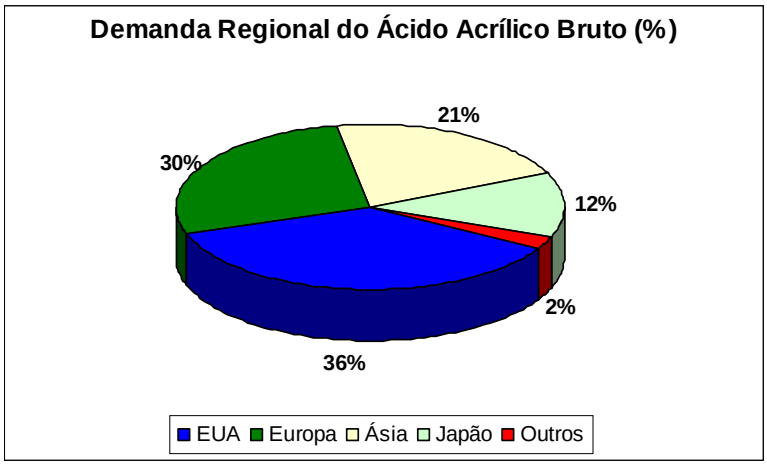


Figura III.6. – Demanda Regional de AAB.

Fonte**:** Glauser, 2007.

A demanda pelos acrilatos foi de 700.000 toneladas ao final de 2005, sendo que o acrilato de butila representou mais 50% da demanda total.

A demanda global de SAP ao final de 2005 foi de mais de 1 milhão de toneladas. O crescimento médio nos últimos anos foi de 3,6% sendo que os EUA e Europa são responsáveis por mais de 60% dessa demanda.

III.5. PANORAMA DO MERCADO BRASILEIRO

O mercado interno brasileiro de ácido acrílico e SAP são totalmente supridos por importações. Apenas os acrilatos de metila, etila e butila têm produção interna.

O levantamento das importações e eventuais exportações, foram realizadas no sistema Alice[20] utilizando-se os NCM´s (Nomenclatura Comum do Mercosul) apresentados na Tabela III.4.

[20] Sistema Alice é o Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior via Internet, da Secretaria de Comércio Exterior (SECEX), do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC). Disponível em: http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br . Acesso em 23/07/2008.

Tabela III.4. NCM do AA e derivados e, respectivo, imposto de importação (II).

Produto	NCM	II
Ácido Acrilico	29.1611.10	2%
Sais do AA	29.1611.20	2%
Acrilatos		
Metila	29.1612.10	12%
Etila	29.1612.20	12%
Butila	29.1612.30	12%
2-etil-hexila	29.1612.40	2%
Outros	29.1612.90	2%
Poliacrilato de sódio	39.0690.44	2%
Fraldas	48.1840.10	16%
Tampões Higiênicos	48.1840.20	16%
Absorventes e outros artigos higiênicos	48.1840.90	16%
Absorventes e tampões, etc. de pastas de materiais têxteis	56.0110.00	18%

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Sistema Alice.

No caso do SAP, também foram consideradas as importações dos produtos derivados, como fraldas descartáveis e absorventes, para que seja estimado o tamanho real de seu mercado.

Cabe ressaltar que os impostos de importação são baixos para o AA e alguns acrilatos não produzidos no mercado doméstico e altos para os produtos que possuem produção local.

III.5.1. Ácido Acrílico

Como no Brasil não há produção do ácido acrílico, a demanda local é atendida por importações. Na Figura III.7 estão representadas as importações brasileiras nos últimos 10 anos em toneladas, por país de origem.

Em média, as importações brasileiras nos últimos anos estão no patamar de 40 mil toneladas, provenientes principalmente dos EUA. A elevação dos volumes importados a partir de 2003 está relacionada à entrada em operação de uma unidade de 50.000 t/a de acrilato de butila derivado do ácido acrílico da Basf localizada em Guaratinguetá.

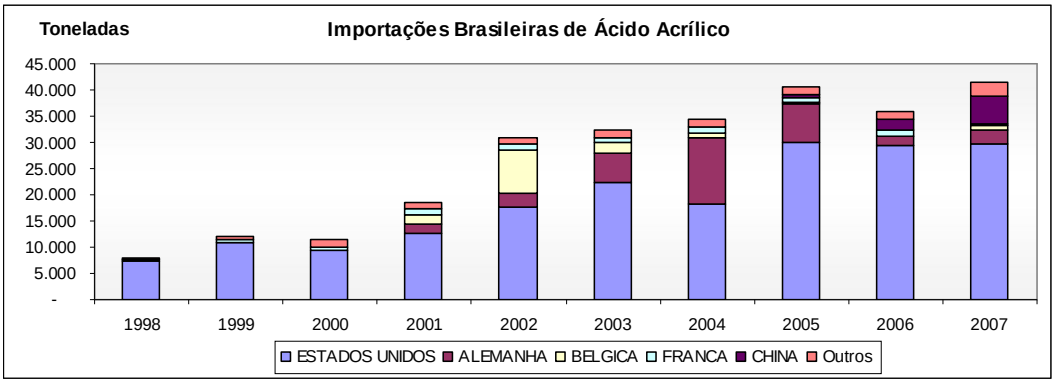


Figura III.7. – Importações Brasileiras de Ácido Acrílico (t/a).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Sistema Alice.

Em dólares, as importações brasileiras nos últimos três anos, mantiveram-se no patamar de US$ 50 milhões por ano, com um preço médio de cerca de US$ 1.260 por tonelada do produto, como mostra a Figura III.8.

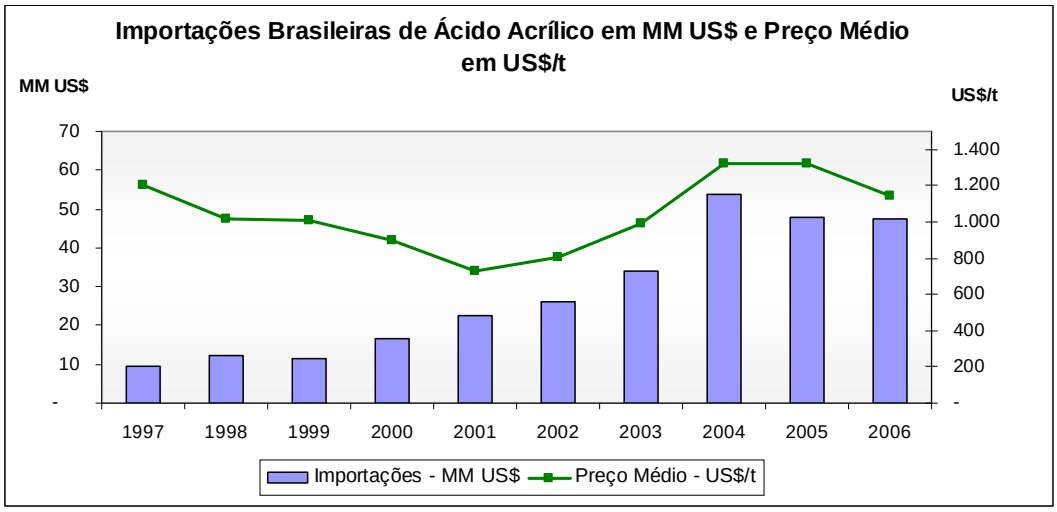


Figura III.8. – Importações Brasileiras de Ácido Acrílico (US$ Milhões).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Sistema Alice.

III.5.2. ACRILATOS

A Proquigel, empresa do Grupo Unigel, possui uma unidade multipropósito com capacidade para 4.500 t/a de acrilatos de metila e etila. A

rota tecnológica dessa unidade utiliza a acrilonitrila como matéria-prima. O acrilato de etila é o principal produto da unidade, conforme indicado na Figura III.9.

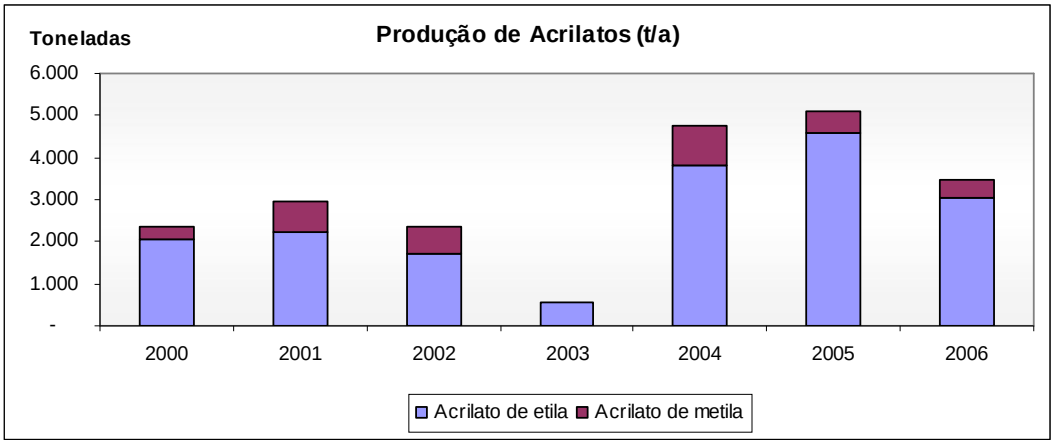


Figura III.9. – Produção Nacional de Acrilatos (t/a).

Fonte: ABIQUIM, 2006.

As vendas da Proquigel estão concentradas no mercado interno, conforme indicado na Figura III.10.

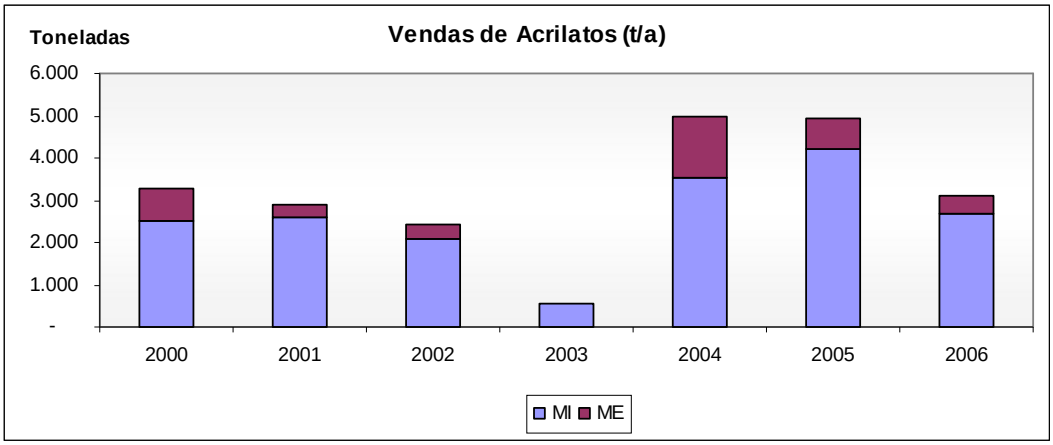


Figura III.10. – Vendas Nacionais de Acrilatos (t/a)

Fonte**:** ABIQUIM, 2006**.**

Ressalta-se que as informações da produção nacional de acrilato de butila não são divulgadas pela Basf. As informações disponíveis limitam-se a capacidade instalada de 50 mil t/ano utilizando tecnologia própria.

As importações brasileiras de acrilatos podem ser observadas na Figura III.11, com destaque para a redução das importações de acrilato de butila a partir de 2003, em função da partida da planta da Basf, conforme mencionado anteriormente.

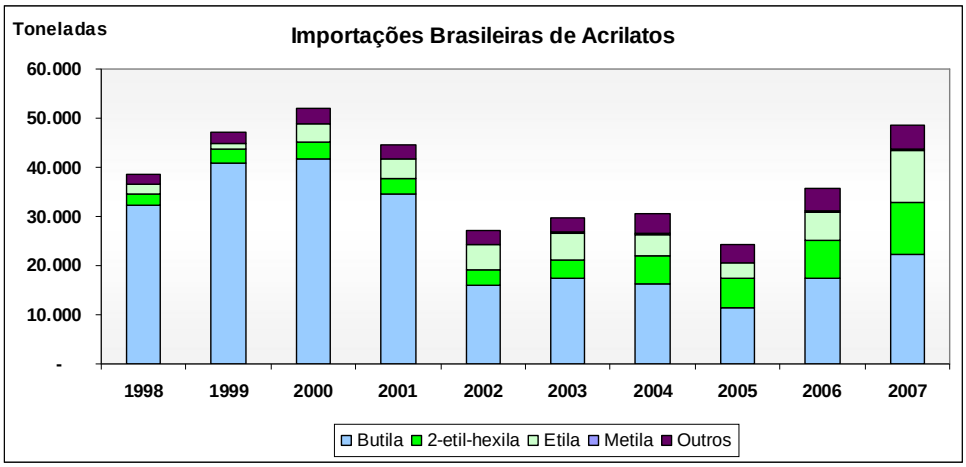


Figura III.11. – Importação Nacional de Acrilatos (t/a)

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Sistema Alice.

Em dólares, as importações brasileiras nos últimos três anos mantiveram uma tendência de crescimento, alcançando valor superior a US$ 80 milhões no último ano. A média de preços neste período foi de cerca de US$ 1.390 por tonelada de produto, como mostra a Figura III.12.

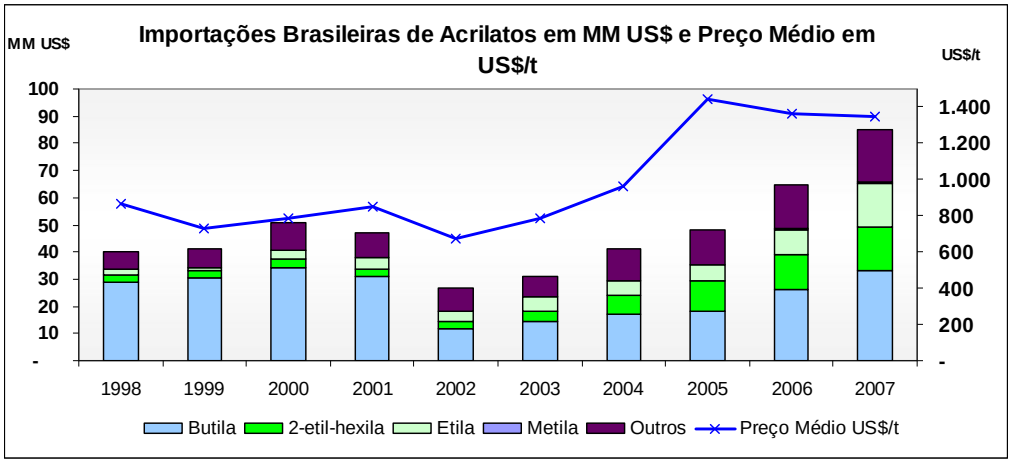


Figura III.12. – Importação Nacional de Acrilatos (US$ milhões).

Fonte**:** Elaboração própria a partir de dados do Sistema Alice.

III.5.3. POLÍMERO SUPER-ABSORVENTE (SAP)

A demanda brasileira do poliacrilato de sódio, mais conhecido como SAP, é atendida por importações, conforme indicado na Figura III.13.

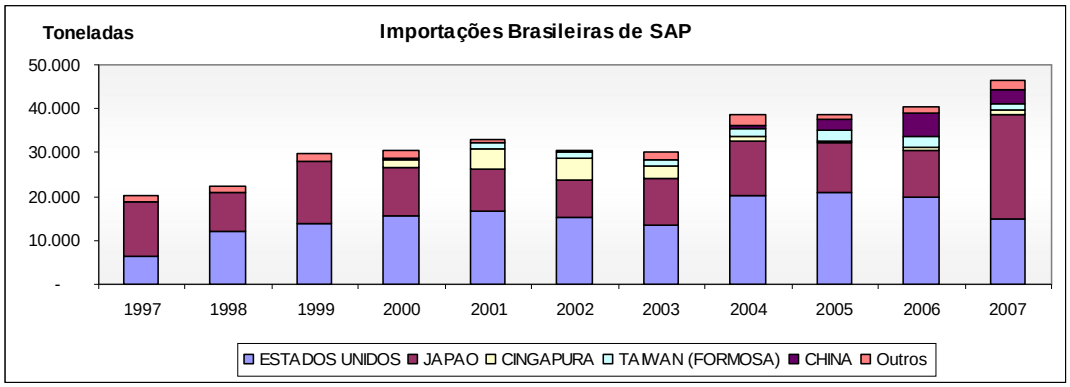


Figura III.13. – Importação Nacional de SAP (t/a)

Fonte**:** Elaboração própria a partir de dados do Sistema Alice.

Os dois principais fornecedores são os EUA e o Japão. Em média nos últimos três anos foram importadas 42 mil toneladas de SAP por ano.

O valor médio das importações brasileiras nos últimos três anos foi de US$ 73 milhões por ano, e o preço médio por tonelada de SAP foi de US$ 1730/t, conforme indicado na Figura III.14.

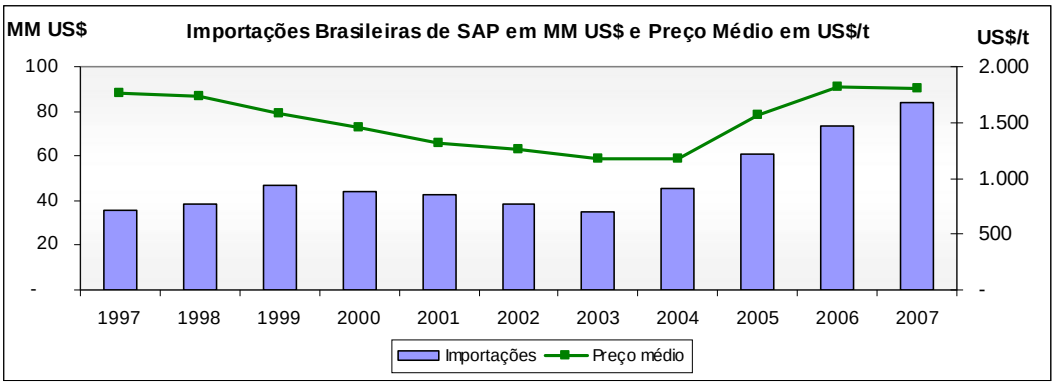


Figura III.14. – Importação Nacional de SAP (US$ milhões).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Sistema Alice.

III.6. PROJEÇÃO DE DEMANDA BRASILEIRA

Com base nos dados de importação e produção, foi calculado a Demanda Agregada de Ácido Acrílico no período de 1998 a 2007. Para determinar o volume associado ao consumo de acrilatos e SAP foram utilizados os coeficientes técnicos teóricos de consumo a partir do ácido acrílico bruto. A projeção de demanda foi realizada com base na metodologia indicada na Figura III.15.

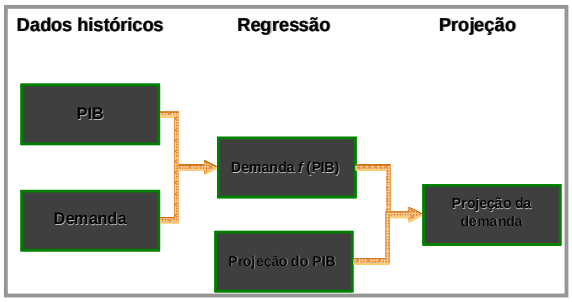


Figura III.15. – Metolodologia de projeção de demanda utilizada.

Fonte**:** Elaboração própria.

O resultado da demanda agregada histórica e projetada pode ser observado na Figura III.16. No caso das importações de fraldas, foi considerado que 5% do total representam o SAP, pois o restante é composto de outros materiais, como não tecido, celulose. A correlação história com o PIB foi a média dos últimos 5 anos (2,7 vezes o crescimento). As projeções do PIB foram as divulgadas no Relatório FOCUS[21] do Banco Central.

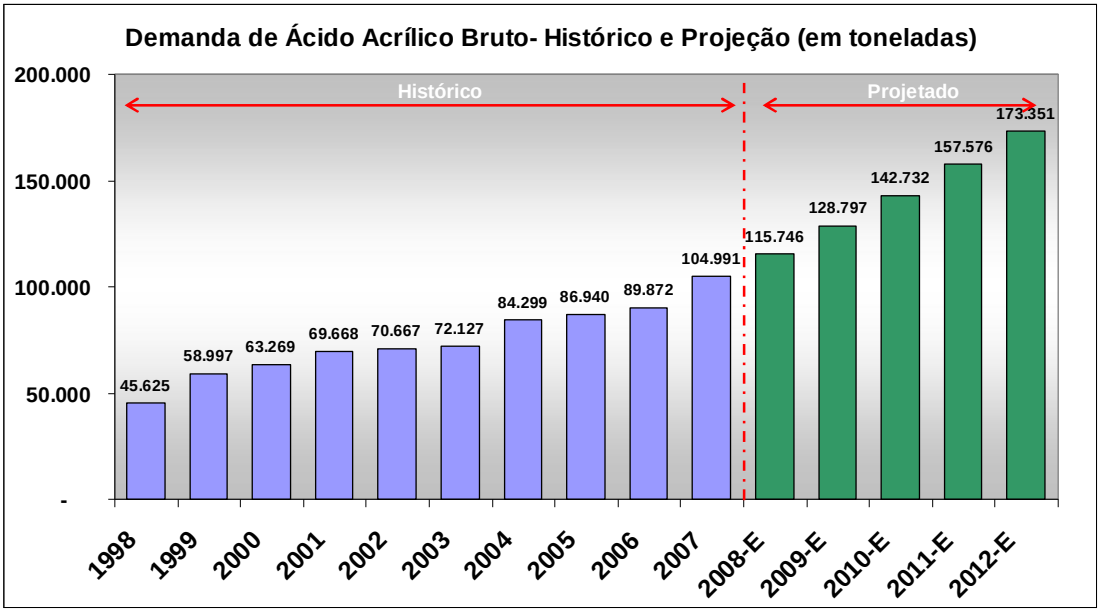


Figura III.16. – Demanda agregada de ácido acrílico bruto, histórico e projeção.

Fonte**:** Elaboração própria a partir de dados do Sistema Alice.

Como pode ser observado pela Figura III.16, a partir de 2012 o mercado brasileiro já comporta uma planta com escala mundial (160.000 t/a).

[21] Relatório FOCUS – relatório disponibilizado semanalmente pelo Banco Central do Brasil apresentando a média, a mediana e o desvio-padrão das expectativas do mercado (instituições financeiras, consultorias e bancos) em relação a 26 variáveis econômicas, dentre elas a expectativa para o PIB (Produto Interno Bruto). Disponível em: www.bcb.gov.br. Acesso em 26/07/2008.

IV. TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO

IV.1. ROTAS DE PRODUÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO

Na Figura IV.1 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.

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 glicerina. As demais rotas apresentadas na Figura IV.1 caíram em desuso [Chauvel, 1989].

IV.1.1. OBSOLETAS

IV.1.1.1. ACETILENO - PROCESSO REPPE

Desenvolvido na Alemanha durante a década de 30, o processo consistia na reação do acetileno em contado com monóxido de carbono e água na presença de haleto de níquel, produzindo assim o ácido acrílico, conforme a equação a seguir:

$$\underset{\text{ACETILENO}}{HC{\equiv}CH} + CO + H_2O \longrightarrow \underset{\text{ÁCIDO ACRÍLICO}}{CH_2{=}CHCOOH}$$

Esquema de Reação Processo REPPE.

$$NiCl_2\ (+CuBr_2) \xrightarrow{CO} Ni(CO)_4$$

Sistema Catalítico Processo REPPE.

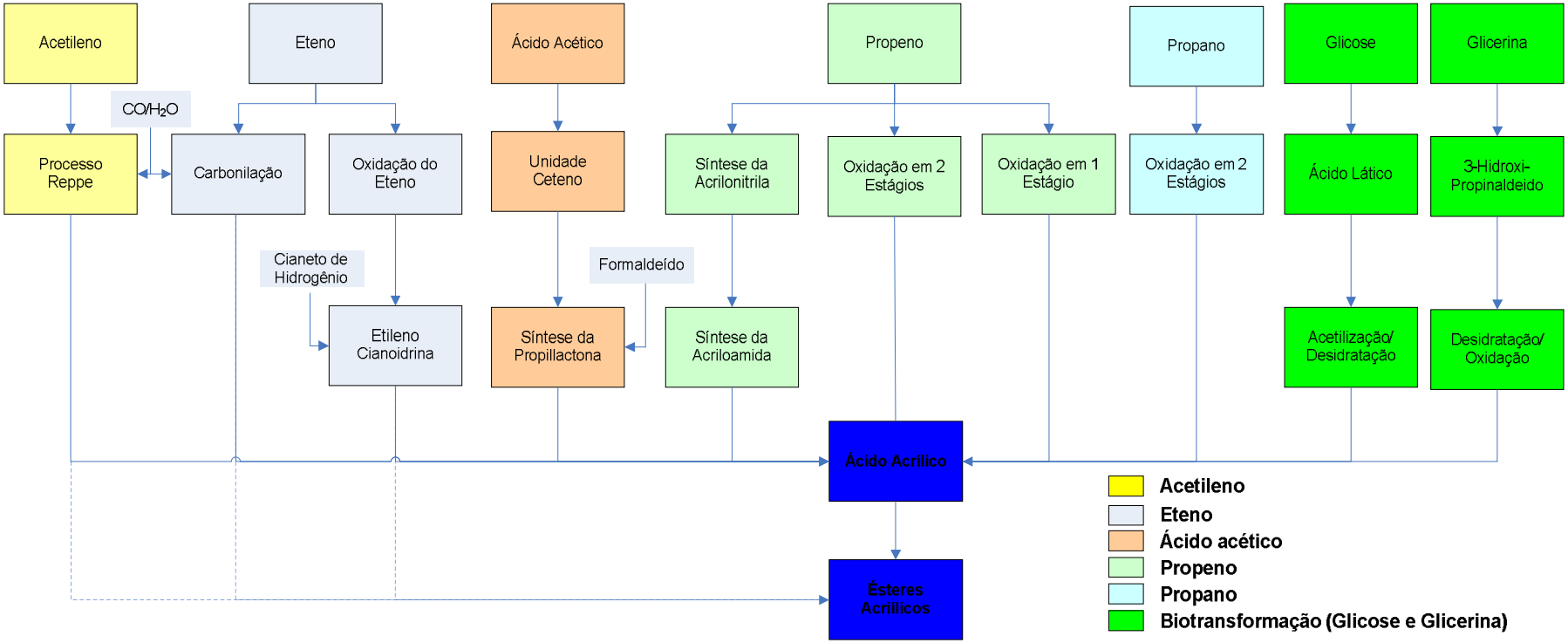


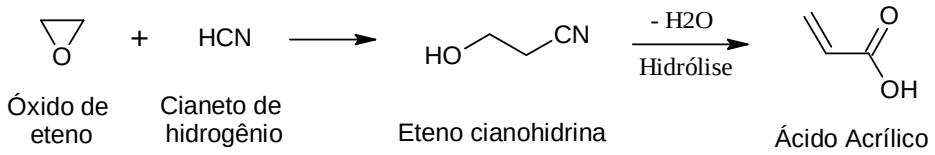
Figura IV.1. – Rotas de Produção de Ácido Acrílico e seus Derivados.

Fonte: Elaboração Própria.

O processo REPPE se tornou não atrativo pelo alto custo e pouca disponibilidade do acetileno e pela elevada toxicidade e natureza corrosiva da carbonila de níquel [Beshouri, 1997]. A Basf deixou de utilizar este processo em 1995.

IV.1.1.2. ETENO

A Union Carbide (atualmente Dow) possuía um processo de produção de ácido acrílico via óxido de etileno. O método consistia na reação do oxido de etileno, produzido a partir do eteno, com o cianeto de hidrogênio gerando a etileno cianohidrina que era ao mesmo tempo desidratada e hidrolisada com ácido sulfúrico, conforme indicado a seguir [Wittcoff e Reuben, 1996].

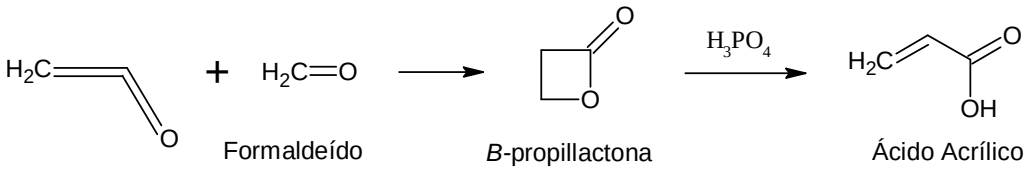


Reação a partir do óxido de eteno.

A Rohm&Hass chegou a desenvolver um processo via carbonilação do etileno, mas que não chegou a ser comercializado.

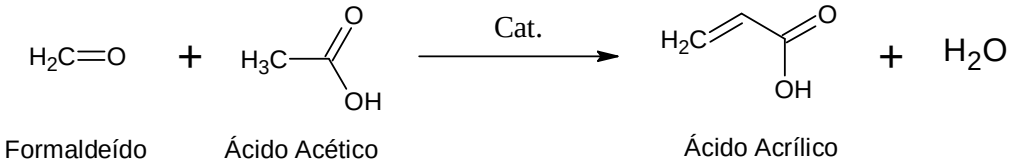
IV.1.1.3. ÁCIDO ACÉTICO

A Celanese produzia o ácido acrílico baseada na condensação do ceteno (produzido a partir da pirólise do ácido acético) e do formaldeído gerando a propiolactona que era hidrolisada na presença de ácido fosfórico, conforme apresentado a seguir. O processo parou de ser usado depois da descoberta das propriedades cancerígenas da propiolactona.



Reação a partir do ceteno

Uma outra rota que não chegou a ser comercializada era a reação do ácido acético com o formaldeído. O processo era interessante, pois permitia produzir o ácido acrílico a partir do gás de síntese. O ácido acético partia do monóxido de carbono e metanol, ambos produzidos a partir do gás de síntese, e o formaldeído era obtido a partir da oxidação do metanol. A reação em fase vapor era conduzida sobre um catalisador de ortofosfato de vanádio. A conversão seria de aproximadamente 60%. [Wittcoff e Reuben, 1996]

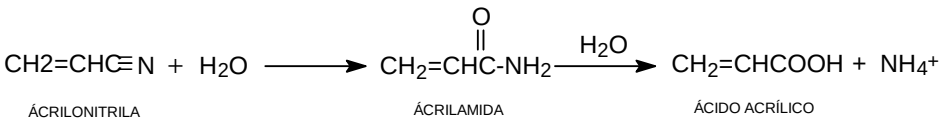


Processo da Celanese

IV.1.1.4. HIDRÓLISE DA ACRILONITRILA

A Hidrólise Ácida da Acrilonitrila em elevadas temperaturas (200-300ºC), produz ácido acrílico, tendo como intermediário a acrilamida, conforme reação a seguir.

.



Esquema de Reação Processo Hidrólise da Acrilonitrila

A hidrólise é realizada na presença de ácido, que em geral é o ácido sulfúrico [Wittcoff et al, 1996].

IV.1.2. ROTAS EM USO COMERCIAL

IV.1.2.1. OXIDAÇÃO PARCIAL DO PROPENO

O propeno na presença de um catalisador metálico 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.

IV.1.2.1.1. PROCESSO EM ESTÁGIO ÚNICO

O processo em um único estágio (apenas um reactor) baseia-se em uma reação exotérmica, onde propeno é oxidado a acroleína que, sobre o mesmo catalisador e as mesmas condições operacionais, é oxidada a ácido acrílico.

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

Esquema de Reação Processo Oxidação Propeno – 1 Estágio

O rendimento deste processo é relativamente baixo, entre 60 a 70%. Além disso, o catalisador usado no processo possui um curto período de vida útil devido à sublimação do óxido de telúrio, um promotor da reação, na temperatura de operação. Na Tabela IV.1 estão representados exemplos dos catalisadores utilizados no processo em 1 estágio.

Tabela IV.1. Catalisadores de Oxidação do Propeno em estágio único.

Companhia	Catalisador	Reação	Rendimento (%)	T (ºC)
Nippon Shokubai	Mo-W-Te-Sn-Co-O	Propeno - Ácido Acrílico	65	350
Nippon Shokubai	Nb-W-Co-Ni-Bi-Fe-Mn-Si-Z-O	Propeno - Ácido Acrílico	73	325

Fonte: Al-Saeedi e Al-Meshaal, 2003.

IV.1.2.1.2. PROCESSO EM DOIS ESTÁGIOS

O processo em dois estágios baseia-se no mesmo principio do processo em um único estágio, oxidação do propeno a acroleína e posterior oxidação a ácido acrílico. Entretanto, cada etapa da reação é realizada em diferentes condições operacionais e com diferentes catalisadores, o que permite a otimização do processo e elevação do seu rendimento. O esquema da reação em dois estágios está representado a seguir.

Estágio 1:

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

PROPENO ACROLEÍNA

Estágio 2:

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

ACROLEÍNA ÁCIDO ACRÍLICO

Esquema de Reação Processo Oxidação Propeno – 2 Estágios

Alguns subprodutos são formados durante a oxidação do propeno, como por exemplo, o furfural ($C_5H_4O_2$) proveniente da reação da acroleína e com o eteno presente na corrente de alimentação. A maioria dos ácidos acrílicos contém furfural em concentrações próximas a 2 ppm, embora possam ser encontradas concentrações superiores a 20 ppm [Nakamura, 2000].

Além disso, pequenas quantidades de outros subprodutos orgânicos (anidrido maléico, acetaldeído e formaldeído) também podem ser formadas nos reatores de oxidação.

IV.1.2.1.3. CATALISADORES DE OXIDAÇÃO DO PROPENO

Os catalisadores utilizados no primeiro estágio de oxidação são predominantemente formados por uma mistura de óxidos metálicos de molibdênio, bismuto, tungstênio, ferro e oxigênio, dentre outros. A Tabela IV.2 apresenta alguns exemplos de catalisadores utilizados no primeiro estágio.

Tabela IV.2. Catalisadores do primeiro estágio.

Composição do Catalisador	Rendimento (%)			T (ºC)
	Acroleína	Ácido Acrílico	Total	
$Mo_{12}Bi_1Co_4Ni_{4,5}Si_{6,3}Mg_{0,2}$	75,8	16,2	92,0	350
$Mo_{12}Bi_1Fe_2Co_3Ni_1P_2K_{0,2}$	88,0	3,0	91,0	305
$Mo_{12}Bi_1Fe_1W_2Co_4Si_{1,35}K_{0,06}$	90,2	6,0	96,2	325

Fonte: Bettahar, 1996.

Os catalisadores utilizados no primeiro estágio possuem uma vida útil de aproximadamente três anos. A temperatura de operação varia de 300 a 350 ºC, com tempo de contato de poucos segundos com rendimento de, aproximadamente, 90% de acroleína [Karim, 2000].

Os catalisadores utilizados no segundo estágio de oxidação são predominantemente formados por uma mistura de óxidos metálicos de molibdênio, vanádio, oxigênio e uma pequena quantidade de tungstênio, dentre outros. A Tabela IV.3 apresenta alguns exemplos de catalisadores utilizados no segundo estágio.

Tabela IV.3. Catalisadores do segundo estágio.

Catalisador	Conversão (%)	Rendimento (%)	T (ºC)
$Mo_{12}V_{4,6}Cu_{2,2}W_{2,4}Cr_{0,6}$	100,0	98,0	220
$Mo_{12}V3W_{1,2}Ce_3$	100,0	96,1	288
$Mo_{12}V_2W_2Fe_3$	99,0	91,0	230

Fonte: Bettahar, 1996.

A temperatura de operação do segundo estágio é inferior em relação ao primeiro estágio. O tempo de contato é semelhante ao primeiro estágio, cerca de poucos segundos e o tempo de vida útil dos catalisadores de oxidação da acroleína pode chegar a até sete anos.

Na última década, três grupos liderados respectivamente por Wataru Ueda, Robert K. Grasselli e R. Schlögl[22] foram responsáveis por importantes descobertas que melhoraram o entendimento a cerca dos catalisadores a base de molibdênio e vanádio [Dury, 2008].

IV.1.2.1.4. DESCRIÇÃO DO PROCESSO

O processo descrito a seguir tem como base as patentes depositas pela Nippon Shokubai e BASF. A Figura IV.2 apresenta um esquema simplificado de produção de ácido acrílico a partir da oxidação do propeno em dois estágios.

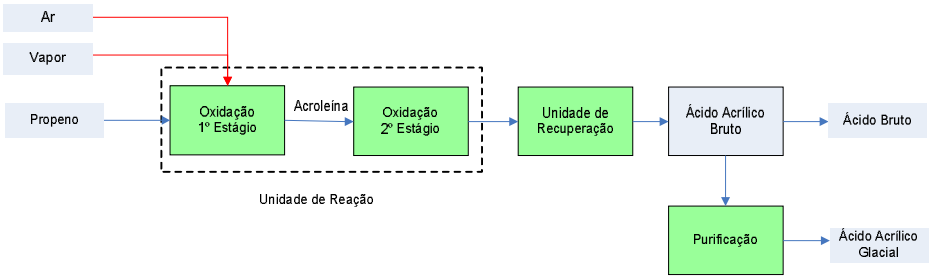


Figura IV.2. – Processo de oxidação do propeno em dois estágios.

Fonte: Elaboração própria.

O propeno, o vapor e o ar são misturados nas proporções volumétricas de 5-7% de propeno, 10-30% de vapor e o restante de ar no reator do primeiro estágio. A mistura é pré-aquecida a 325-350 ºC utilizando o calor liberado pela própria reação exotérmica. A mistura gasosa a pressão atmosférica passa pelo catalisador em um reator tubular de leito fixo (shell-and-tube), conforme indicado na Figura IV.3. Os tubos possuem aproximadamente 5 metros de

[22] Wataru Ueda - Catalysis Research Center, Hokkaido University, Japan; Robert K. Grasselli - Center for Catalytic Science and Technology, Department of Chemical Engineering, University of Delaware, USA e Institute of Physical Chemistry, University of Munich, German; e R. Schlögl - Fritz Haber Institute of the Max Planck Society, Department of Inorganic Chemistry, German.

comprimento e entre 2 a 3 centímetros de diâmetro e permitem uma eficiente troca de calor [Ogata, 2000 e 2003].

O catalisador é empacotado dentro dos tubos em três zonas com diferentes concentrações de catalisador. Na entrada do tubo, a concentração de catalisador é baixa, devido à alta concentração de reagentes. Conforme os reagentes vão sendo consumidos ao longo do reator, a concentração de catalisador aumenta de modo a compensar a pequena concentração de reagentes. Isto faz com que a taxa de reação permaneça uniforme ao longo de toda a extensão do reator. O tempo de contato dos gases com o leito catalítico é de aproximadamente 3 segundos [Tanimoto, 2002].

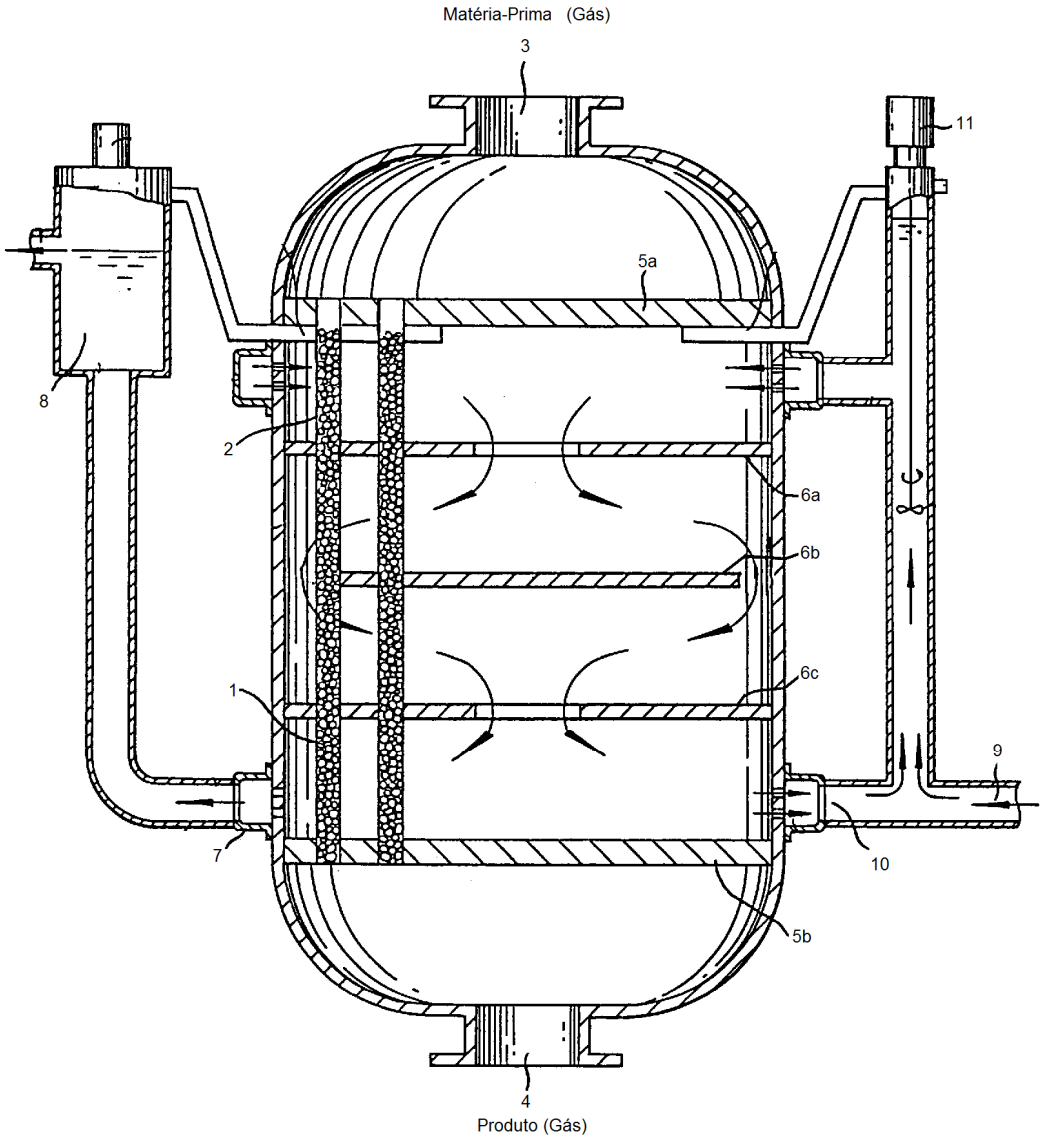
Os reatores tubulares são resfriados com sal fundido que circula ao redor dos tubos. O calor gerado é usado para a produção de vapor e para pré aquecer a carga do reator.

O uso de vapor nos gases de alimentação ajuda a dessolrver os produtos da superfície do catalisador, encurtando o tempo de contato, melhorando o rendimento da reação além de manter a concentração de propeno abaixo dos limites de explosividade.

A acroleína produzida no primeiro estágio é resfriada à temperatura de operação do segundo reator (270ºC). Em alguns sistemas um resfriamento adicional é necessário para evitar oxidação das conexões entre os dois reatores, o que provocaria problemas de corrosão [Tanimoto, 1999]. O segundo reator possui um desenho praticamente idêntico ao primeiro, diferindo apenas no catalisador.

O produto gerado no segundo estágio que contem entre 15% a 20% de ácido acrílico necessita ser separado de outros componentes gasosos, subprodutos leves, como por exemplo, ácido acético, e certos produtos mais pesados como anidrido maléico.

Existem várias configurações para a seção de separação em operação comercial no mundo, sendo que o processo descrito a seguir baseia-se nos moldes da patentes apresentadas pela Nippon Schokubai.



1 - Catalisador;

2 - Tubo de reação;

3 - Entrada de Matéria-Prima (Gás);

4 - Saída de Produto (Gás);

5a, 5b - Pratos suporte dos tubos;

6a, 6b, 6c - Chincanas;

7, 8, 9 e 10 - Entradas e saídas do sistema de troca térmica;

11- Bomba de circulação do sal fundido.

Figura IV.3. – Reator tubular de produção de AA.

Fonte: Nishimura, 2003.

A corrente gasosa contendo o ácido acrílico é, inicialmente, resfriada e segue para uma coluna de absorção que opera com solução aquosa contendo 0,1% de hidroquinona (inibidor adicionado para evitar a polimerização do ácido acrílico). A solução aquosa formada possui cerca de 70% (em peso) de ácido acrílico. Parte dos gases residuais que contem basicamente N_2, H_2O, O_2 e uma pequena quantidade de CO_2, C_3H_8, C_3H_6, ácido acrílico e acroleína, retornam para o primeiro estágio e o restante é queimado no incinerador [Sakamoto, 1997].

Após a remoção das impurezas (aldeídos, principalmente o furfural, e traços de acroleína não reagida) a solução aquosa contendo ácido acrílico alimenta uma destilação azeotrópica para retirada de água. O solvente utilizado é o tolueno que forma uma mistura azeotrópica com o ácido acético (impureza) e água. Como resultado, obtém-se ácido acrílico bruto com concentração superior a 96% que pode ser usado diretamente para a produção de acrilatos ou passar por uma etapa adicional de purificação para obtenção do ácido acrílico glacial [Matsumoto, 2002].

A reatividade do ácido acrílico também é um problema, pois este tende a ser oligomerizar causando problemas de entupimento. Em geral podem ser necessárias 2 a 3 paradas da unidade por ano para remoção de depósitos de polímero.

Assim como na síntese do ácido acrílico bruto, a tecnologia de purificação varia consideravelmente, podendo ser encontrado plantas que utilizam cristalização, destilação ou até mesmo a combinação dos dois processos. No texto a seguir, que tem como referencia patentes da Nippon Schokubai, foi considerado apenas o processo de cristalização como meio de purificação do ácido acrilico bruto para obtenção do ácido acrílcio glacial.

A cristalização é processo semi-contínuo, onde os cristais crescem sobre uma superfície resfriada, após a drenagem da água os cristais são fundidos para obtenção do ácido acrílico glacial com pureza superior a 99,9% [Ueno, 2001].

Os principais contaminantes do ácido acrílico glacial são os aldeídos, principalmente furfural e acroleína. Estes contaminantes atuam como terminadores na reação de polimerização impedindo a formação de polímeros com alto peso molecular além de aumentar o consumo de iniciadores de polimerização. Os aldeídos estão freqüentemente presentes no ácido acrílico semi-purificado em quantidades que variam de 3 – 300 ppm (peso) de acroleína, 200 – 400 ppm de furfural e 200 – 400 ppm de benzaldeído.

A maioria dos produtores oferece duas versões de ácido acrílico glacial: um grau padrão, adequado ao uso para SAP e um ácido acrílico glacial grau polímero de maior qualidade usado em aplicações tais como co-monômero na fabricação de co-polímeros de etileno-ácido acrílico.

IV.1.3. NOVOS DESENVOLVIMENTOS

As patentes publicadas estão repletas de novos desenvolvimentos da maioria dos produtores para proteger as melhorias desenvolvidas no processo de produção do AA e acrilatos. As inovações vão desde novas composições dos catalisadores até pequenas modificações nos processos de separação no sentido de prevenir o deposito do polímero. Nos últimos anos, 4 desenvolvimentos nas pesquisas e na tecnologia ainda não comerciais de produção do AA podem ser destacados:

- ✓ Oxidação direta do propano
- ✓ Oxidação indireta do propano via desidrogenação oxidativa
- ✓ Oxidação do propeno em leito fluidizado
- ✓ Bioprocessos

IV.1.3.1. PROCESSOS VIA PROPANO

O propano pode ser usado diretamente na produção do AA (oxidação direta) ou indiretamente (oxidação indireta do propano via desidrogenação) servindo de intermediário na produção do propeno que posteriormente é

convertido em AA pelos processos hoje empregados, conforme descrito anteriormente.

A atratividade do propano está diretamente relacionada ao seu menor preço quando comparado ao propeno, conforme indicado na Figura IV.4. Observa-se que a diferença média entre o preço do propeno grau químico e propano grau combustível é sempre positiva e substancial. Nos últimos anos essa diferença esteve em torno de US$ 300 por tonelada, que representa um potencial ganho de redução de custos para os produtores de AA uma vez que a matéria-prima chega a representar mais de 90% do custo variável [Brazdil 2006].

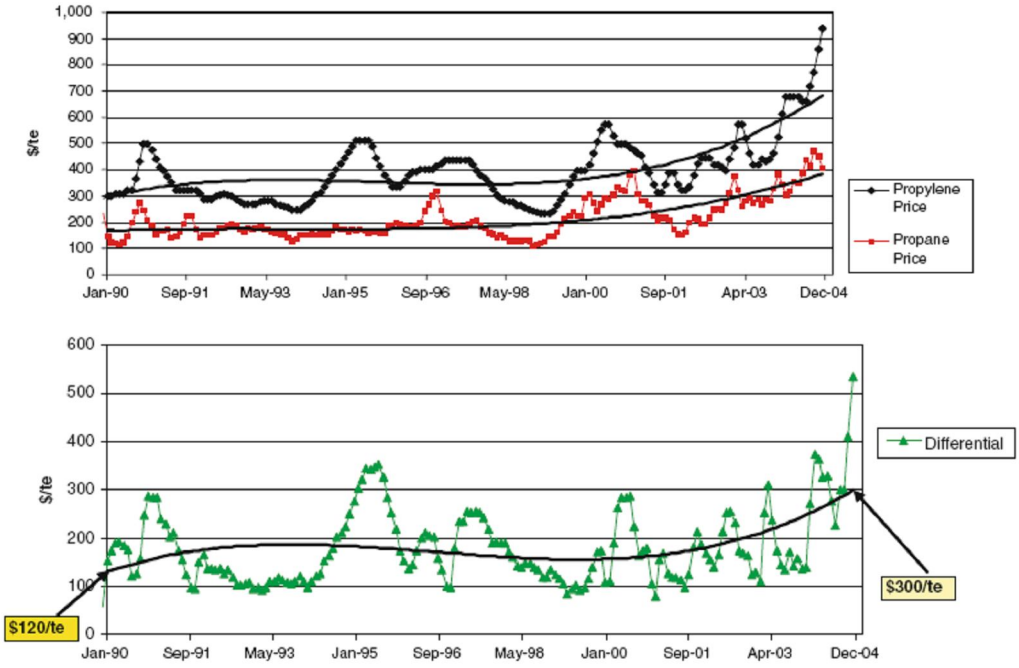


Figura IV.4. – Preços do propano e propeno no Golfo dos EUA.

Fonte: Brazdil 2006.

Nesse sentido, a Rohm and Haas (R&H) divulgou uma parceria com a Engelhard e Universidade de Delaware (responsável pela modelagem computacional) para desenvolvimento de uma tecnologia de produção de AA a partir do propano. O projeto conta com incentivos de US$ 5,2 milhões do

Programa Tecnológico do Departamento de Energia (DOE) dos EUA. A expectativa é que o processo seja oferecido para licenciamento [Wood, 2005].

IV.1.3.1.1. OXIDAÇÃO DIRETA DO PROPANO

Patentes associadas à empresa japonesa Toagosei descrevem a utilização de uma mistura de catalisador metálico contento molibdênio e vanádio usados na conversão do propano a acroleína e subseqüente conversão no AA em um único estágio. Entretanto, a conversão por passe é muito baixa, 26% quando comparada à obtida utilizando-se o propeno que chega a 90%. Essa baixa conversão impacta todo o processo exigindo um número maior de reatores, mudanças na área de separação para suportar a maior concentração de propano, dentre outras mudanças.

A escala máxima dos reatores empregados atualmente na oxidação do propeno é de 80.000 toneladas por ano. Como a taxa de conversão do processo utilizando-se o propano é menor, a produtividade por passe também é menor. Desta forma, uma planta operando com propano para ter escala mundial necessitaria de 6 a 8 reatores ao invés dos 4 distribuídos em duas linhas no processo via propeno.

Diferentemente dos processos com base no propeno, a coluna de "*quench*" ou absorvedora, dependendo da filosofia de separação adotada, deverá suportar a carga substancial de propano. A Basf possui patentes publicadas que citam modificações no solvente de "*quench*" para remover propano do gás residual. As dimensões das colunas também tendem a ser maiores em função da maior concentração de propano.

IV.1.3.1.2. OXIDAÇÃO INDIRETA DO PROPANO

Nessa concepção a idéia é acoplar um reator de desidrogenação do propano a propeno ao processo de oxidação em dois estágios, além de algumas mudanças na área de separação que permitam operar com uma maior concentração de propano.

Existem hoje no mundo 8 plantas produzindo propeno, a partir da desidrogenação do propano [UOP, 2005]. Essa tecnologia encontra-se disponível comercialmente, sendo os processos mais comuns OLEFLEX® da UOP e CATOFIN® da Süd-Chemie. Entretanto, essa tecnologia acoplada a produção de AA ainda não foi empregada.

Um esquema conceitual desse processo pode ser observado na Figura IV.5.

O Propano mais uma mistura oxigênio/nitrogênio (90% O_2), juntamente com uma corrente de reciclo são adicionados em um catalisador óxido multimetálico, em uma temperatura de 430°C, produzindo uma quantidade baixa de propeno.

O reator adicional, a torre de "*quench*", o sistema de compressão e reciclo dos gases com maior teor de propano aumentam significativamente o capital investido. No processo via propeno o investimento por tonelada de AA é de US$ 900/ t contra US$ 1.300/ t no processo via propano. Portanto, o acesso a propano de baixo custo pode não propiciar o suficiente incentivo para esse processo, comparado a uma planta de oxidação de propeno em dois estágios.

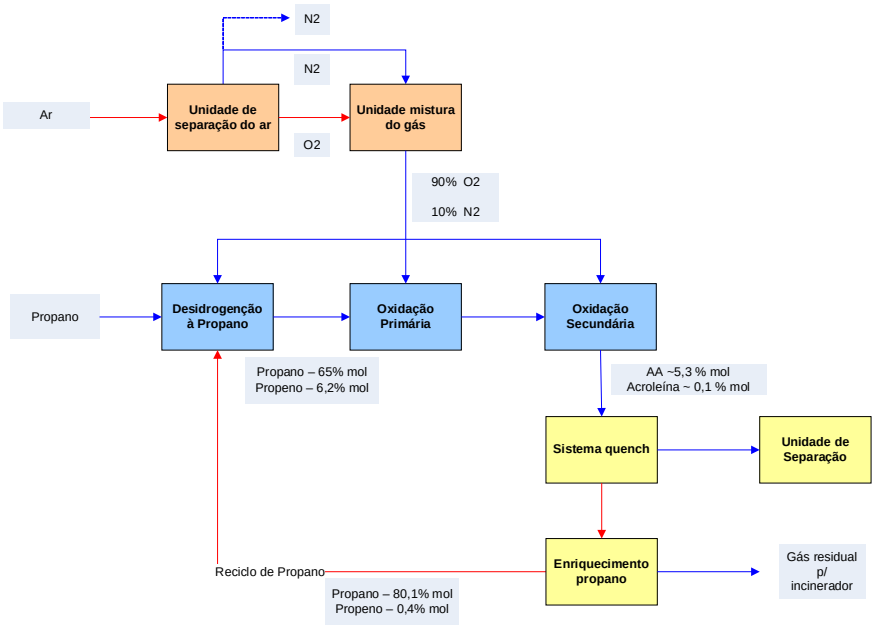


Figura IV.5. – Esquema de produção de AA a partir propano

Fonte: Elaborado a partir de Machhammer, 2002.

IV.1.3.1.3. LEITO FLUIDIZADO

Uma alternativa é a utilização de um reator de leito fluidizado. Esse processo tem tido sucesso comercialmente utilizado na produção da acrilonitrila via amoxidação do propeno, e de anidrido maléico e de ácido maléico via oxidação do n-butano.

A Standard Oil (EUA) possui patentes da década de 80 que relatam desenvolvimentos realizados em processo em leito fluidizado para produção de AA. Nos trabalhos da Standard Oil o produto gerado no reator continha AA e acroleína. Um problema a ser solucionado é como acomodar as diferentes condições do processo de oxidação em dois estágios em apenas um reator de leito fluidizado.

Uma solução é carregar o reator de leito fluidizado com duas formulações de catalisadores diferentes. O catalisador a base de molibdênio – bismuto e molibdênio – vanádio que deverá ser protegido por uma matriz para suportar as condições de operação do leito fluidizado. A acroleína tem que ser quase que totalmente convertida para que o processo não seja impactado economicamente.

Outra alternativa é trabalhar com dois reatores em série, mas a escala tem que ser proporcional ao maior investimento. Para ser competitivo, dois reatores de leito fluidizado trabalhando em linha deverão operar em uma escala relativamente grande (1,5 vezes os reatores de leito fixo em serie).

IV.1.3.2. BIOPROCESSOS

Encontra-se em fase de estudo duas rotas de produção de ácido acrílico a partir de fontes renováveis que partem do ácido lático produzido a partir da fermentação da glicose e a partir do intermediário 3-hidroxipropinaldeido proveniente da fermentação da glicerina, conforme indicado na Figura IV.6. [Haveren, 2008]

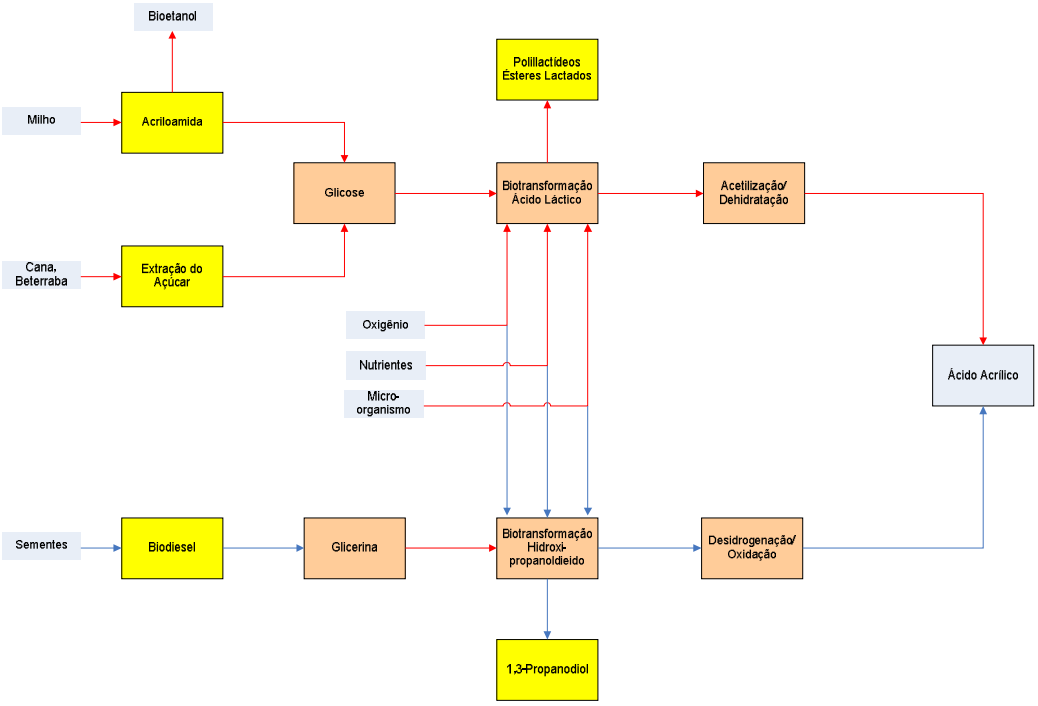


Figura IV.6. – Produção do AA a partir fontes renováveis.

Fonte**:** Elaboração própria.

IV.1.3.3. ROTA DO ÁCIDO LÁTICO - GLICOSE

A produção do ácido lático ($C_3H_6O_3$) a partir da biomassa consiste em extenso estudo de processos biotecnológicos. A desidratação catalítica do ácido lático produz o ácido acrílico. Considerando-se os preços atuais do ácido lático 1.200 – 1.500 Euros/ tonelada e do ácido acrílico em torno de 1.500 – 1.700 euros/ tonelada (com base no barril do petróleo de US$ 57), pode tornar essa rota interessante do ponto vista econômico. Entretanto, a resistência do segundo grupo hidroxil a hidrólise demandará futuros desenvolvimentos tecnológicos. [Lilga, 2004]

IV.1.3.4. ROTA DO 3-HIDROXIPROPINALDEIDO - GLICERINA

A produção biotecnológica do ácido 3-hidroxipropiônico 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 AA [Meng, 2004].

Entretanto, existem alguns gargalos tecnológicos e econômicos. Este último envolve a possibilidade de redução dos preços das fontes de biomassa e do próprio ácido lático e, também, o aumento do preço do ácido acrílico, que podem postergar a produção do ácido acrílico a partir de fontes renováveis para os próximos 10 a 20 anos. [Haveren, 2008]

A Cargill e a Novozymes anunciaram recentemente parceria para desenvolver processo de produção de AA a partir do 3HPA. A parceria conta com um incentivo de US$ 1,5 milhão do Departamento de Energia do Governo Americano. A tecnologia incluirá um processo fermentativo com um microorganismo capaz de converter a glicose ou outro carboidrato em 3HPA. A Cargil já possui uma patente relacionada ao 3HPA e a Novozymes contribuirá com sua plataforma tecnológica em proteína e engenharia. Segundo as empresas, essa tecnologia estará disponível para licenciamento em 5 anos [Bryner, 2008].

IV.2. ROTAS DE PRODUÇÃO DE ACRILATOS

Os principais ésteres acrílicos são os acrilatos de metila, etila, butila e 2-etil-hexila. Destes quatro ésteres principais, o acrilato de butila é o produzido em maior quantidade.

As companhias tendem a se especializar na produção de alguns ésteres e poucas empresas produzem todos os quatro ésteres. Geralmente usa-se uma linha dedicada para a produção destes ésteres, enquanto que acrilatos especiais são produzidos em menor escala, normalmente em batelada. Os três ésteres de menor peso molecular (acrilato de metila, etila e butila) são produzidos em unidades contínuas. O acrilato de 2-etil-hexila é produzido geralmente em processo em batelada, mas com uma linha dedicada

As principais empresas detentoras da tecnologia de produção de acrilatos são: BASF, Rohm and Haas, Elf Atochem, Nippon Shokubai e Dow.

Estes ésteres são produzidos pela esterificação direta do ácido acrílico semi-purificado com o álcool correspondente na presença de um catalisador ácido. Entre os catalisadores incluem o ácido sulfúrico, ácido para-tolueno sulfônico, ácido metano sulfônico ou resinas de troca iônica fortemente ácida. A seguir está representada a reação genérica entre o ácido acrílico e o álcool:

$$CH_2\text{-}CH\text{-}COOH + ROH \rightarrow CH_2{+}\underset{\underset{O\text{-}H}{|}}{\overset{\overset{O\text{-}R}{|}}{CH}} - C - OH \rightarrow CH_2{=}CH\text{-}\overset{\overset{O}{||}}{C}\text{-}O\text{-}R + H_2O$$

Esquema de reação de esterificação direta para produção de acrilatos

Uma vez que essa é uma reação de equilíbrio, para aumentar a conversão adiciona-se um excesso de álcool e removem-se uns dos produtos, em geral a água.

Esta reação é caracterizada pela produção de vários subprodutos, como por exemplo, éteres formados devido ao excesso de álcool e alta temperatura, acetatos formados em função da presença de ácido acético como impureza no ácido acrílico bruto, e polimerização entre o ácido acrílico e o acrilato formado. Este último pode ser minimizado pela adição de inibidores de reação tanto no reator, quanto na seção de purificação.

A esterificação direta do ácido acrílico com álcool pode ser realizada tanto em fase líquida como em fase vapor. Como o processo em fase vapor exige um grande excesso de álcool para se obter um rendimento satisfatório, o processo em fase líquida é normalmente o preferido. A esterificação é realizada preferencialmente entre 80 e 140ºC. Temperaturas maiores favorecem a formação de dialquil éter e de polímeros, enquanto que temperaturas menores reduzem significativamente a velocidade de reação.

No texto no seguir será apresentado o processo de produção do acrilato de butila com base no processo apresentado nas patentes da BASF.

A reação de esterificação do ácido acrílico com o n-butanol, formando o acrilato de butila e água é apresentada a seguir:

$$H_2C{=}CHCOOH + C_4H_9OH \rightarrow H_2C{=}CHCOOC_4H_9 + H_2O$$

$$\Delta H = +36 \text{ kJ/mol}$$

Esquema de Reação acrilato de butila

Na Figura IV.7 está representado um esquema simplificado processo de produção do acrilato de butila da BASF que pode ser dividido em uma seção de reação, onde ocorre a esterificação, e uma seção de remoção de água, recuperação de n-butanol e purificação do acrilato.

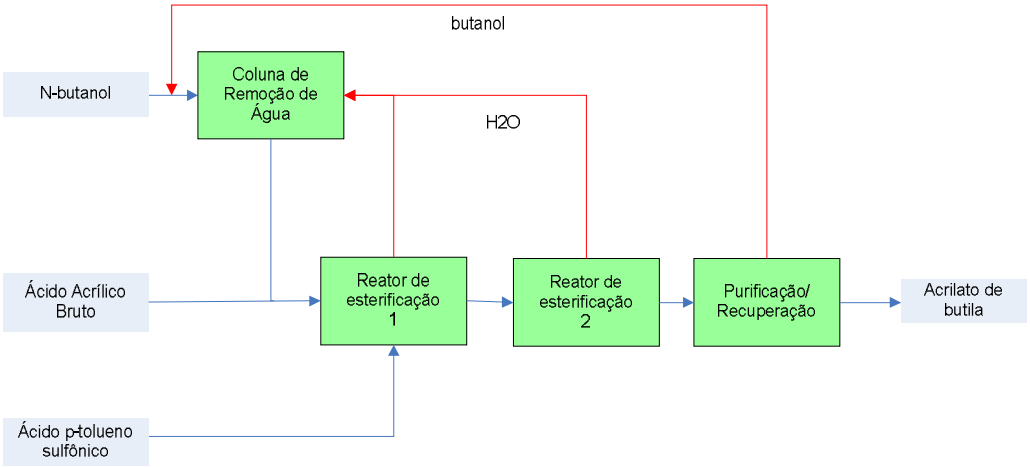


Figura IV.7. – Processo de produção do acrilato de butila.

Fonte: Elaborado a partir de Iffland, 1999.

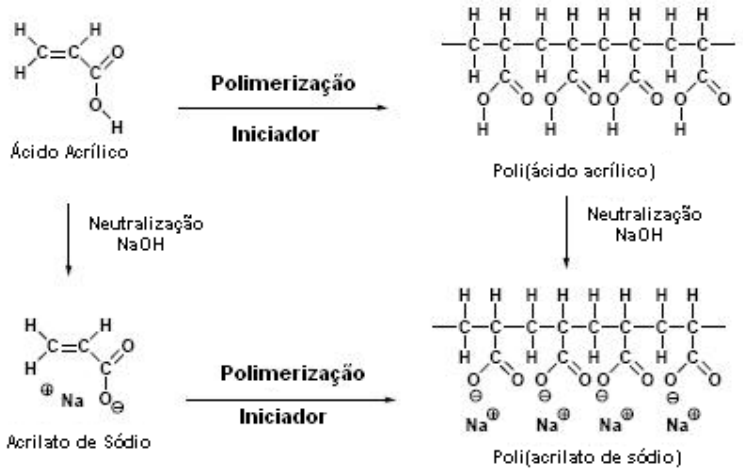
No primeiro reator adiciona-se ácido acrílico, n-butanol e ácido p-tolueno sulfônico (catalisador). Para minimizar a polimerização do ácido acrílico com o acrilato de butila, adiciona-se uma pequena quantidade fenotiazina nos reatores e nas colunas de destilação. Os reatores operam respectivamente a 100ºC e 105ºC, com tempo total de residência de três horas. Os vapores do

reator são continuamente alimentados em uma coluna de remoção de água, visando aumentar o rendimento da conversão de ácido acrílico a acrilato de butila. O rendimento global varia entre 95% a 98%. [Iffland, 1999].

O efluente do segundo reator contendo principalmente acrilato de butila é descarregado para série de colunas de destilação. Polímeros e oligômeros indesejados formados no reator e nas colunas são termicamente decompostas para recuperarem monômeros e aumentar o rendimento global [Horlenko, 1975].

IV.3. ROTA DE PRODUÇÃO DE SAP

A seguir apresenta-se um esquema simplificado das reações envolvidas na produção de SAP. Existem duas formas deste polímero: Uma a partir da polimerização do ácido acrílico e posterior neutralização para originar o poliacrilato de sódio; e outra, descrita em várias patentes, é a partir da neutralização parcial do ácido acrílico e posterior polimerização na presença de um agente de reticulação (cross-linking) [Cash, 2007 e Marconato, 2002].



As ligações cruzadas criadas durante a polimerização são importantes para formar um polímero em rede reticulada, que pode absorver e reter grande quantidade de água sem se solubilizar. Um agente típico de cross-linking é o

tri-metilolpropano triacrilato, utilizado em concentração de 0,05% (mol/mol) em relação ao monômero [Elliott, 2004]. Na Figura IV.8 pode-se observar o mecanismo simplificado de interação do monômero com o agente de reticulação.

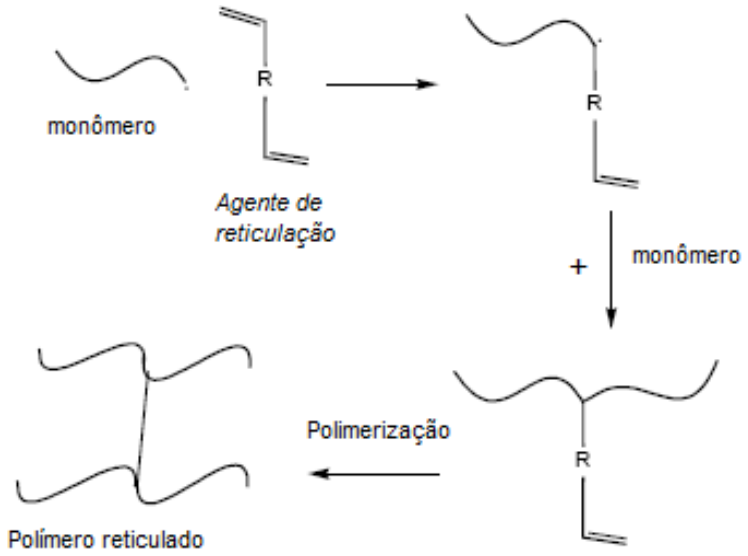


Figura IV.8. – Mecanismo simplificado de ação do agente reticulador

Fonte: Elliott, 2004.

A estrutura polimérica reticulada do SAP, conforme apresentado na Figura IV.9, confere capacidade de reter volume significativo de água. As ligações cruzadas impedem que estrutura expanda-se de forma ilimitada, o que acarretaria em aumento de volume acima do desejável.

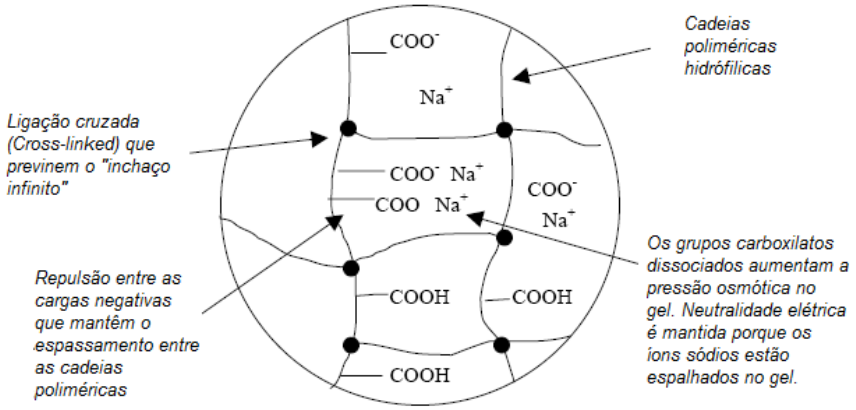


Figura IV.9. – Estrutura do SAP.

Fonte: Elliott, 2004.

A absorção de água ocorre em função da diferença de pressão osmótica dentro da estrutura do polímero é o meio externo. Na Figura IV.10, o SAP antes do contato com água possui um emaranhado de cadeias poliméricas entrelaçadas. Após o contato com a água (hidratação) ocorre o alinhamento causado pela entrada de água entre as cadeias.

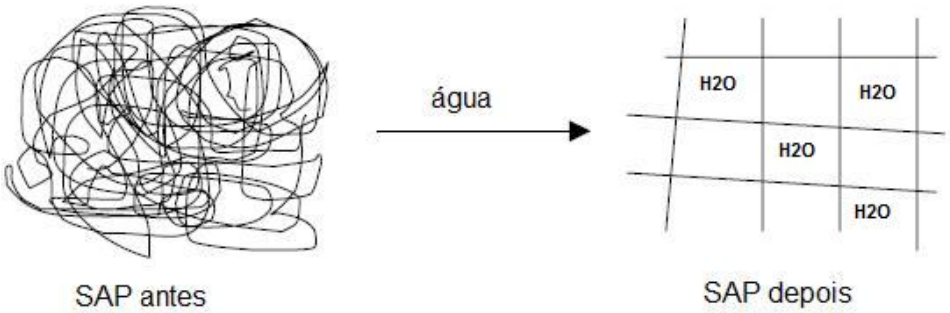


Figura IV.10. – Absorção de água pelo SAP.

Fonte**:** Elliott, 2004.

Um esquema simplificado do processo de produção do SAP pode ser observado na Figura IV.11.

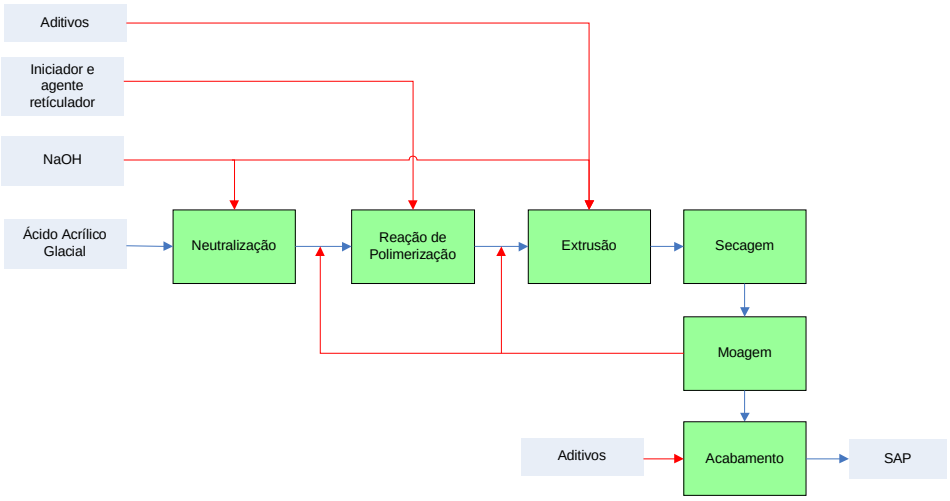


Figura IV.11. – Esquema de produção do SAP

Fonte**:** Elaboração própria.

O processo descrito a seguir teve com base patentes publicadas pela Nippon Shokubai e Basf. Nestas, o ácido acrílico glacial é parcialmente neutralizado com uma solução aquosa de hidróxido de sódio em um tanque agitado durante uma hora, a temperatura de 75ºC. O percentual de neutralização varia entre 65% a 80%, dependo do produtor. A polimerização do acrilato de sódio é mais fácil de controlar do que a do ácido acrílico, o que permite trabalhar com elevadas concentrações de monômero, em geral de 30 a 45% em peso de solução aquosa.

O acrilato de sódio, iniciador (2,2,1–azo-bis-(2-amidinopropano) dihidrocloreto) e o agente de reticulação (cross-linking) são adicionados ao reator de polimerização. A polimerização ocorre de forma contínua, à pressão atmosférica, e a uma temperatura abaixo dos 70ºC para minimizar a deposição de material nas paredes do reator. Nitrogênio é adicionado para retirar oxigênio e aumentar a velocidade da reação.

A polimerização ocorre rapidamente com um rendimento final entre 98,5% a 99,9% [Whitmore, 2002].

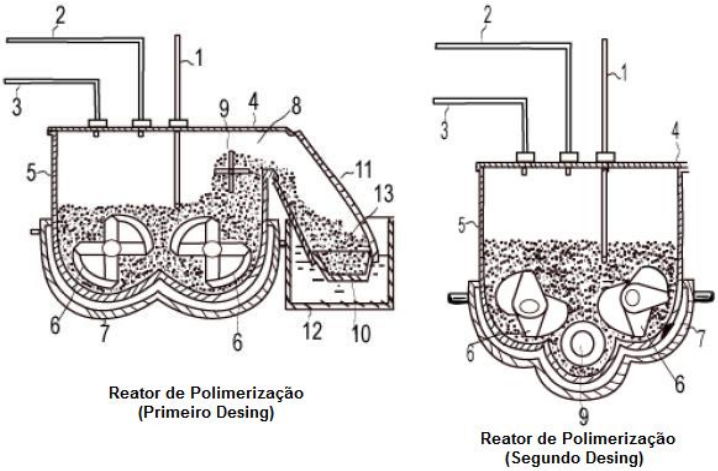
Após a polimerização, o hidrogel formado segue para uma extrusora. O objetivo desta etapa é manter as partículas pequenas antes do processo de secagem. É possível adicionar hidróxido de sódio para que o pH seja ajustado às condições da pele humana. Outros aditivos também podem ser adicionados, como exemplo, o carbonato de sódio que impede a hidrólise do agente reticulador e bisulfito de sódio ($NaHSO_4$) para remover monômero residual.

O polímero, na forma de partículas de gel, é transferido ao secador (tipo esteira). O produto deixa o secador com 95% de sólidos para ser moído e classificado. As partículas com tamanho abaixo do ideal (<150 μm) podem ser recicladas para o processo. [Woodrum, 2001]

O polímero-base, com a distribuição de partículas adequada, é tratado com uma solução de cross-link superficial no misturador e reage no reator a 160 – 200°C. Após a reação, o produto é resfriado a 60ºC. O produto é acabado com uma última etapa de peneiramento, onde os aglomerados e o pó que são gerados na passagem pelo aquecedor/resfriador são removidos. O produto acabado é pneumaticamente transportado para os silos de produto. A etapa adicional de cura é necessária para produzir partículas superabsorventes com uma “casca”. A função desta “casca” é controlar o inchamento da partícula superabsorvente.

Entre as duas últimas etapas, pode ser necessária uma etapa adicional de tratamento superficial, principalmente para climas úmidos. Em um misturador o produto acabado pode sofrer novo tratamento químico para prevenir a formação de aglomerados grudentos que podem se formar pela absorção da umidade do ar [Tsubakimoto, 1981].

O reator de polimerização tem formato diferente dependo do produtor. Na Figura IV.12 podem ser observados dois tipos de reator. O objetivo do reator não é somente polimerizar o monômero, mas também produzir pequenas partículas no gel de modo a permitir seu transporte para os demais equipamentos.



7-	Termômetro	1-	Saída de produto
8-	Entrada de matéria-prima	2-	Descarga
9-	Gás inerte	3-	Coletor
10-	Tampa	4-	Duto conector
11-	Parede do reator	5-	Banho de aquecimento
12-	Agitadores	6-	Partículas de SAP
13-	Área de transferência de calor		

Figura IV.12. – Reator de polimerização do SAP.

Fonte**:** Tsubakimoto, 1996.

IV.4. PATENTES RELACIONADAS AO ÁCIDO ACRÍLICO E DERIVADOS

Visando identificar quem são os maiores depositantes de patentes relacionadas aos produtos da cadeia do ácido acrílico, foi realizada uma busca na base de dados Derwent[23] e na base de patentes do INPI[24], nos últimos 20 anos (1988 a 2008).

O foco principal da busca foram as patentes relacionadas aos processos em uso comercial para produção do ácido acrílico, acrilatos e SAP. Na base de dados Derwent, a busca foi realizada utilizando-se, principalmente, os seguintes parâmetros:

- ✓ *Title=(oxidation propylene not propane) AND Topic=(acrolein) AND Topic=(acrylic acid).*

[23] O acesso a base de dados Derwent pode ser realizado através do site de periódicos da Capes (http://www.periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp) nas Universidades.
[24] Base de patentes do INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial), disponível em: www.inpi.gov.br.

- ✓ *Title=(ACRYLIC ACID NOT METH(ACRYLIC ACID)) AND Topic=(SEPARATION) AND Topic=(RECOVERY).*
- ✓ *Title=(ACRYLIC ACID production NOT METH(ACRYLIC ACID)) AND Topic=(propane).*
- ✓ *Title=(ACRYLIC ester production)*
- ✓ *Title=(POLYACRYLIC ACID PRODUCTION)*
- ✓ *Title=(ACRYLIC ACID) AND Topic=(COPOLYMERIZATION)*
- ✓ *Title=(acrylic acid) AND Topic=(Production polyacrylic acid salt)*

Os resultados da busca que foram importados possuíam apenas alguns dados da patente, como por exemplo, um resumo do seu conteúdo. Para ter acesso a versão completa das patentes disponíveis, utilizou-se o site freepatentsonline[25].

Na base de patentes do INPI, a busca foi realizada utilizando-se os seguintes parâmetros: ácido acrílico, ésteres acrílicos; e polímero superabsorvente.

Em ambas as bases a principal dificuldade encontrada foi depurar os dados de forma manual, uma vez que os filtros adotados não eliminavam outros resultados que não eram de interesse do estudo, como por exemplo, a ocorrência da palavra “ácido metacrílico”. Adicionalmente, algumas referências possuíam apenas o resumo das patentes. Para se obter as patentes

Dentre os dez maiores depositores de patentes relacionadas ao ácido acrílico, a Mitsubishi, Basf e Nippon Shokubai possuem posição de destaque, representando mais de 60%, conforme indicado na Figura IV.13.

Nos últimos anos, a maior parte das patentes está relacionada aos catalisadores utilizados na oxidação do propeno. Cabe destacar também, o elevado número de patentes que abordam a oxidação do propano com fonte de matéria-prima na produção de ácido acrílico.

[25] Disponível em: http://www.freepatentsonline.com.

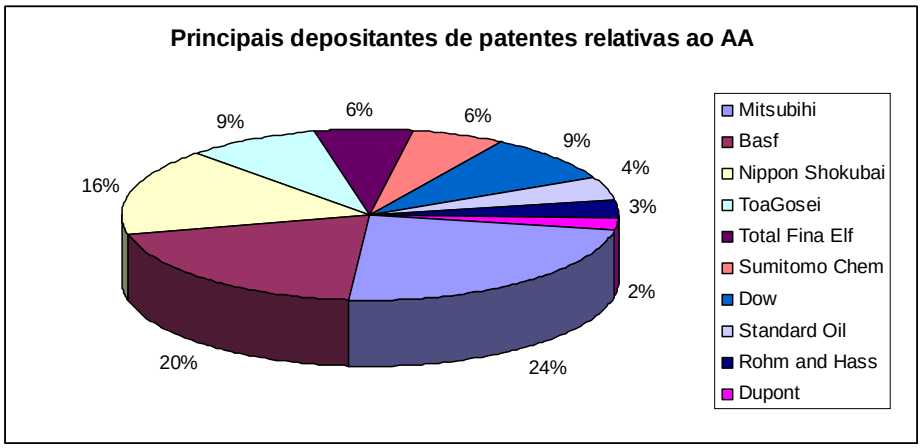


Figura IV.13. – Maiores depositantes de patentes relativas ao AA.

Fonte**:** Derwent.

Apesar de todos os avanços, a tecnologia de produção de ácido acrílico continua em pleno desenvolvimento. Historicamente, Mitsubishi e Nippon Shokubai, juntamente com a BASF são as companhias que mais têm desenvolvido a tecnologia de produção de ácido acrílico. O domínio tecnológico dos catalisadores pertence às empresas japonesas.

Em relação aos acrilatos, Mitsubishi, Basf e Dow são os principais depositantes, conforme indicado na Figura IV.14, representando mais de 50% das patentes entre os dez maiores.

Em termos absolutos, o número de patentes relacionadas aos acrilatos é consideravelmente menor do que as relacionadas ao ácido acrílico. Apenas a Mitsubishi alcançou significativo destaque no desenvolvimento de tecnologias de produção de ácido acrílico nos últimos 5 anos. As demais empresas líderes continuaram com seus desenvolvimentos, mas em menor intensidade.

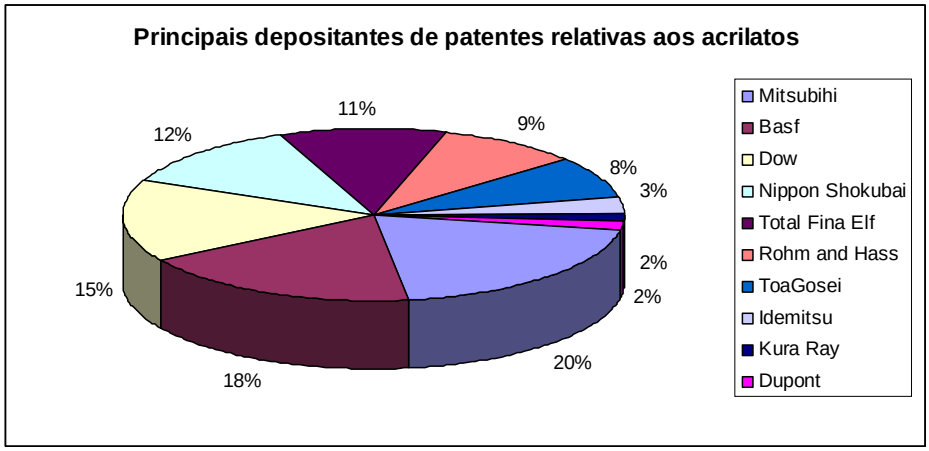


Figura IV.14. – Maiores depositantes de patentes relativas aos acrilatos.

Fonte**:** Derwent.

Por fim, em relação ao SAP, Nippon Shokubai, Total Fina e Dow são as principais empresas que depositaram patentes, representando mais de 60%.

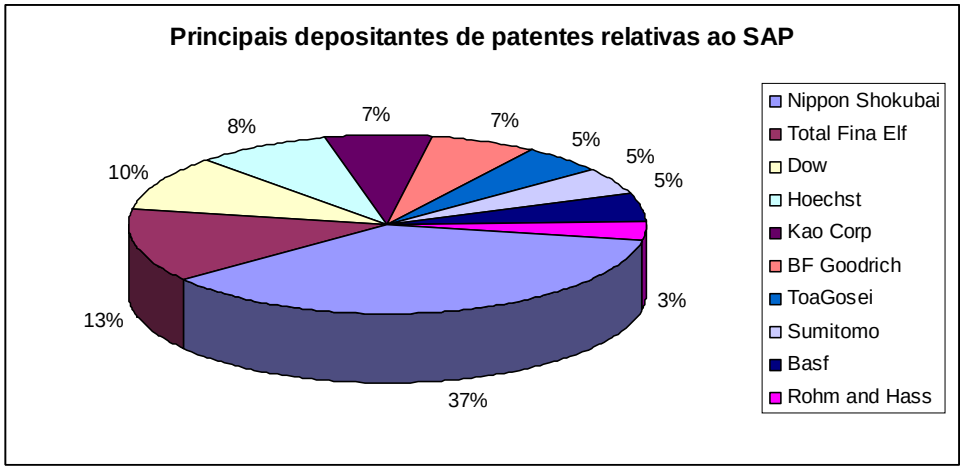


Figura IV.15. – Maiores depositantes de patentes relativas ao SAP.

Fonte: Derwent.

As patentes que foram consultadas não descrevem com grandes detalhes os processos de produção do SAP, não sendo possível evidenciar as diferenças nas tecnologias de cada um dos detentores. O maior número está relacionado a aplicações do produto.

No Brasil, a BASF é a líder em depósitos, provavelmente devido à sua participação no negócio de acrilatos no país.

V. PERSPECTIVA BRASILEIRA DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACRÍLICO E DERIVADOS

V.1. BREVE HISTÓRICO

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) teve início 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), e tinha interesse em agregar valor a esse produto, principalmente em função da quantidade disponível, ser sensivelmente inferior à capacidade necessária para uma nova planta de polipropileno [26] (250.000 toneladas por ano).

Os participantes envolvidos no processo de escolha do parceiro da Petrobras eram o Grupo Ultra e a Eleikeiroz, este útilmo em parceria com a Rohm and Hass e 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) [Velloso, 2000]. Parte do AAB seria destinada à produção de acrilato de butila, na unidade da Basf em Guaratinguetá que estava em construção na época. Inicialmente, essa unidade seria suprida por importações a partir da sua partida em 2001 e até que o projeto entrasse em operação. O modelo societário seria uma *joint venture* entre a estatal e a Basf, com participação majoritária desta última [Fairbanks, 2000].

Em nota publicada em 13 junho de 2003, a Petrobras declarou que: “em comum acordo com a empresa química BASF da Alemanha, decidiu não

[26] A produção de polipropileno é umas das principais aplicações do propeno. Em geral, a depender da tecnologia empregada, a relação propeno/polipropileno é de 1/1. A escala de produção considerada no novos projetos fica em trono de 300 a 350 mil t/a de PP.

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" [Petrobras, 2003].

No início de 2005, foi divulgada a assinatura de um Memorando de Entendimentos (MOU[27]) 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. O prazo de validade do MOU seria de seis meses [Netcomex, 2005]. Ao final de 2005, a Dow desistiu do projeto alegando que o arranjo societário e as condições econômicas não eram satisfatórios [ECN, 2005]. 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" [Valor on-line, 2006].

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. O Presidente da Petroquisa na época (José Lima de Andrade Neto) chegou a fazer a seguinte declaração: "correr atrás de uma tecnologia própria pode ser a opção, embora não seja o ideal". Segundo o Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), da Petrobras, partir para o desenvolvimento interno pode estender o cronograma para a entrada em operação, previsto naquela época para até 2010 [Valor, 2006].

A nova concepção do projeto, conforme indicado a Figura V.I, prevê a implantação de um complexo integrado de produção ácido acrílico, acrilatos e SAP. A capacidade de produção manteria as originais intenções de 160 mil toneladas/ano de ácido acrílico bruto que, por sua vez, deverá gerar 100 mil toneladas/ano de ácido acrílico glacial, 90 mil toneladas/ano de ésteres

[27] MOU (*Memoranda of Understanding)* são acordos de cooperação firmados entre empresas com objetivos específicos, como por exemplo, a realização de estudos, avaliações de empresas.

acrílicos (acrilato de etila, acrilato de butila e acrilato de 2-etil-hexila) e 110 mil toneladas/ano de polímero super absorvente (SAP). As 105 mil toneladas/ano de propeno grau químico necessárias seriam procedentes da Unidade Separadora de Propeno da REGAP/Petrobras. O investimento na implantação do Complexo Acrílico é da ordem de US$ 600 milhões [Petroquisa, 2007].

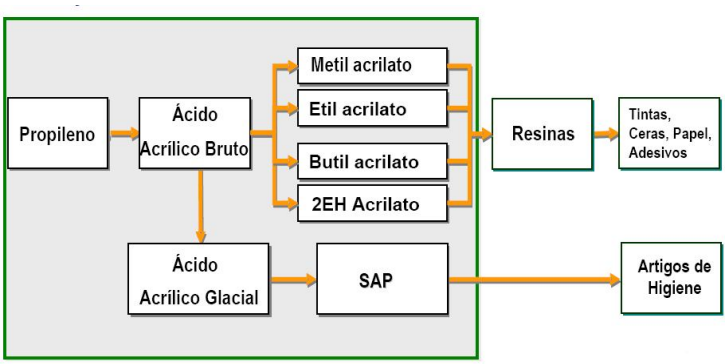


Figura V.1. – Configuração do Complexo Acrílico em estudo pela Petrobras.

Fonte: Petrobras, 2006.

No status atual do projeto, o EIA-RIMA[28] encontra-se em fase de conclusão. Ainda continuam as negociações com os detentores da tecnologia. A previsão de início da planta passou de 2010 para 2016. As capacidades do projeto foram reduzidas, de modo a permitir o melhor ajuste a demanda brasileira, conforme indicado na Tabela V.1. [Petrobras, 2007].

[28] O Estudo de Impacto Ambiental (EIA) e o Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) são dois documentos distintos, que servem como instrumento de Avaliação de Impacto Ambiental – AIA, parte integrante do processo de licenciamento ambiental. No EIA é apresentado o detalhamento de todos os levantamentos técnicos e no RIMA é apresentada a conclusão do estudo, em linguagem acessível, para facilitar a análise por parte do público interessado. Essa exigência teve como base a Lei Federal n.º 6.938/81, que instituiu a Política Nacional de Meio Ambiente, regulamentada pelo Decreto Federal n.º 99.274/90,tornando-se uma exigência nos Órgãos Ambientais brasileiros a partir da Resolução do CONAMA n.º 001 de 23/01/86. O EIA/RIMA está vinculado à Licença Prévia, por se tratar de um estudo prévio dos impactos que poderão vir a ocorrer, com a instalação e/ou operação de um dado empreendimento. Disponível em: http://pt.shvoong.com/exact-sciences/1636219-eia-rima-estudo-relat%C3%B3rio-impacto/. Acesso em 02/08/2008.

Tabela V.1. Capacidades de produção do Complexo Acrílico.

Produto	Capacidade inicial (t/a)	Capacidade revisada (t/a)
Propeno	110.00	58.000
Oxo-Alcoóis	30.000	20.000
Ácido acrílico grau éster	60.000	80.000
Ácido acrílico glacial	100.000	54.600
Acrilatos (etila, butila e de 2-hetil-exila)	90.000	60.000
SAP	110.000	60.000

Fonte: Elaborado a partir de Petrobras 2007.

O maior entrave ao licenciamento da tecnologia é a sobre oferta que existe hoje no mundo. Essa situação gera nas empresas detentoras de tecnologia de fabricação a falta de interesse em se associar ou em vender tecnologia para que seja feita uma nova filial que será concorrente de sua matriz espalhada por outros países.

Ambas as empresas que participaram dos estudos, entre outras motivações, podem ter entendido que era mais econômico continuar atendendo o mercado brasileiro e o cone sul através de sua plataforma internacional, do que ceder tecnologia e implantar, em parceria com as empresas brasileiras, uma capacidade adicional no mercado hoje atendido por elas.

V.2. ANÁLISE QUALITATIVA DA COMPLEXIDADE TECNOLÓGICA

As tecnologias envolvidas na produção do acido acrílico, acrilatos e SAP foram segmentadas em blocos, apenas de forma didática, de modo a permitir uma visão integrada dos principais aspectos críticos de elo ou bloco, conforme

apresentado na Figura V.2. Os aspectos críticos de cada bloco serão mencionados a seguir.

A tecnologia empregada na produção do propeno é amplamente conhecida e disponível no mercado para aquisição e, portanto, não será objeto de análise.

Bloco Tecnológico 1 – Sistema de oxidação do propeno:

O reator tubular de leito fixo (shell-and-tube) utilizado nos dois estágios de oxidação do propeno representa o “coração” do processo de produção do acido acrílico. Os principais fabricantes dos reatores são: MAN DWE GmbH, Mitsubishi Heavy Industries, Larsen and Toubro, dentre outras. Esses reatores também são empregados na produção do anidrido maléico, com pequenas modificações.

O sistema catalítico utilizado em cada estágio de oxidação é complexo e, geralmente, é fornecido pelos próprios detentores da tecnologia, sendo que cada um possui sua formulação própria.

A reação de oxidação nos dois estágios é extremamente exotérmica e o resfriamento de ambos os reatores é realizado com um sistema de sais fundidos, pois o controle da temperatura tem impacto direto no rendimento do processo, em função da manutenção da reatividade do catalisador. A utilização de um sistema convencional de resfriamento exigiria um elevado volume de água de resfriamento.

A elevada toxidez e reatividade da acroleína, substância intermediária do processo exige que o sistema de controle e detecção de vazamento, seja muito rígido. Nesse sentido, um sistema de tratamento eficiente dos gases é fundamental para a completa eliminação de possíveis compostos nocivos como, por exemplo, o intermediário acroleína não convertido a ácido acrílico.

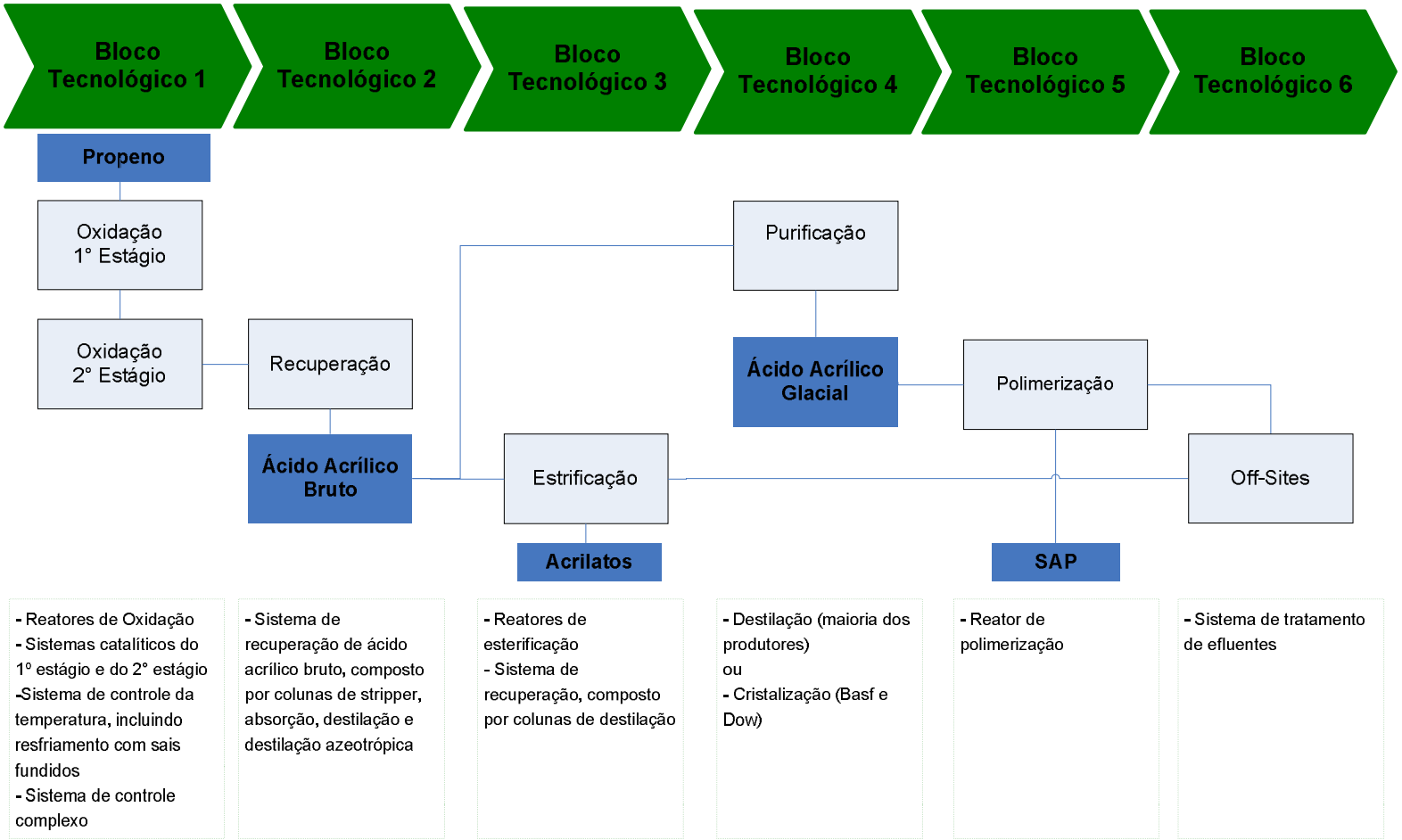


Figura V.2. – Segmentação das tecnologias.

Fonte: Elaboração própria

Bloco Tecnológico 2 – Sistema de recuperação:

Nessa etapa o ácido acrílico bruto (96,5% pureza) é obtido após vários processos de separação (absorção, destilação, destilação azeotrópica). Os equipamentos utilizados nessa etapa não são de grande complexidade, podendo ser adquiridos no mercado.

Bloco Tecnológico 3 – Reatores de esterificação:

Os reatores utilizados na reação de esterificação são relativamente simples e podem ser encomendados no mercado. Assim como as colunas utilizadas na purificação dos acrilatos também são de simples projeto e construção.

Bloco Tecnológico 4 – Sistema de purificação:

Os equipamentos utilizados em ambos os processos, cristalização ou destilação são relativamente simples e estão disponíveis no mercado. No caso da destilação, apesar de não ter sido abordada na descrição do processo apresentada na Capitulo IV, a complexidade reside nas formulações de solventes utilizados na destilação azeotrópica, que varia de acordo com o fabricante.

Bloco Tecnológico 5 – Sistema de polimerização:

O reator de polimerização é sem dúvida o item críticos desta etapa. Não foi possível identificar quem são os fabricantes desses equipamentos. Por se tratar de um processo que trabalha com sólidos e géis, os demais equipamentos também possuem certo grau de complexidade.

Bloco Tecnológico 6 – Off-sites:

O sistema de tratamento de efluentes é um ponto que merece atenção, devido à complexidade dos resíduos gerados e, em alguns casos, por apresentarem compostos nocivos. Um sistema de incineração faz-se necessário para garantir a eliminação dos compostos mais perigosos. A Legislação Nacional (CONAMA[29] 316, de 29 de outubro de 2002) estabelece

[29] CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente.

que esse sistema deve garantir a eliminação de 99% dos compostos mais perigosos presentes, no caso, a acroleína. Além disso, um sistema de tratamento das águas ácidas residuais e uma disposição do resíduo sólido inerte gerado também devem ser levados em consideração. Existem fornecedores no mercado para tais equipamentos, como por exemplo, John Zink e Hamworthy.

Em síntese, com base nos fatores citados anteriormente, foi elaborada uma matriz qualitativa que indica a complexidade de cada bloco apresentado anteriormente, conforme indicado na Tabela V.2.

O grau de complexidade foi divido em baixo, médio e alto, de acordo com os seguintes critérios:

- ✓ **Baixo -** tecnologia conhecida e difundida no mercado;
- ✓ **Médio** - tecnologia conhecida, porém pouco difundida no mercado;
- ✓ **Alto** - tecnologia restrita a poucos produtores e pouco difundia no mercado.

Tabela V.2. Matriz de complexidade.

Bloco Tecnológico	Grau de Complexidade		
	Baixo	Médio	Alto
Bloco 1			X
Bloco 2		X	
Bloco 3	X		
Bloco 4		X	
Bloco 5			X
Bloco 6		X	

Fonte: Elaboração própria.

Os Blocos 1 e 5 possuem papel fundamental para conjunto tecnológico necessário para a produção do ácido acrílico e seus derivados. Adicionalmente, a complexidade operacional que reside nessas duas etapas faz com que seja necessário não apenas o acesso aos equipamentos, mas sim a experiência operacional dos produtores.

V.3. ALTERNATIVAS BRASILEIRAS

De fato, como demonstrado anteriormente, a cadeia do ácido acrílico representa uma excelente oportunidade de negócio para o Brasil. Entretanto, a complexidade e dificuldade de acesso a essa tecnologia de produção, têm impedido a sua implantação no Brasil.

As alternativas brasileiras são: (i) Manutenção das importações; (ii) adquirir a tecnologia via licença ou através de uma parceria com o proprietário; e (iii) partir para o desenvolvimento interno, isoladamente ou em parceria, da rota atual ou de uma nova (glicose e glicerina).

V.3.1. MANUTENÇÃO DAS IMPORTAÇÕES

Em valores corrigidos[30], as importações brasileiras de ácido acrílico e derivados[31] nos últimos 10 anos totalizam cerca de US$ 1,3 bilhão. Considerando a manutenção do crescimento real de 17% observado nos últimos 5 anos (2003 a 2007), as importações anuais tendem a atingir a casa dos US$ 400 milhões já em 2012, conforme indicado na Figura V.3.

O valor presente (VPL) das importações projetadas descontado a taxa atual do CDI[32] (13,5%) é de US$ 1,1 bilhão, que somado ao valor das importações históricas, totalizam cerca de US$ 2,4 bilhões em divisas que o Brasil poderia estar concentrando internamente na geração de emprego e

---

[30] Valores corrigidos pelo índice de preços ao consumidor norte americano (CPI - Consumer Prices Index) de 1998 a 2007. Disponível em: www.ipeadata.gov.br .

[31] Nas importações de fraldas e absorventes considerou-se que o SAP contido representa 5% do volume.

[32] Taxa CDI (Certificado de Deposito Interbancário): Taxa média dos empréstimos feitos entre os bancos. Disponível em: http://www.portalbrasil.net/economia_glossario.htm. Acesso em 26/07/2008.

renda. Apenas a título de comparação, esse montante representa 4 vezes o valor do investimento anunciado para o complexo acrílico (US$ 600 milhões).

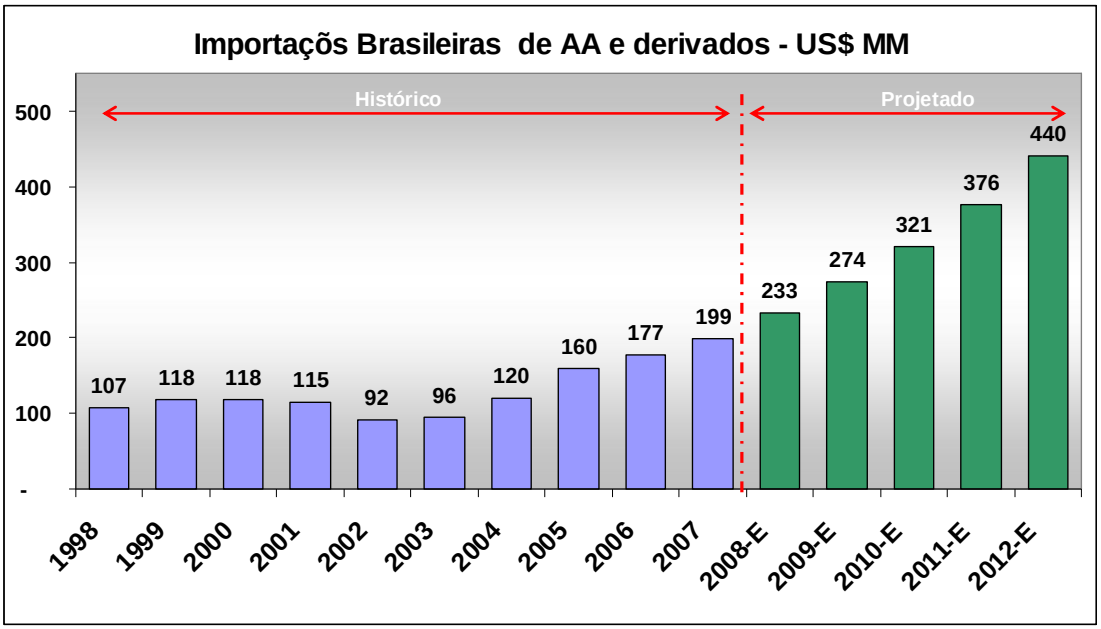


Figura V.3. – Importações brasileiras de ácido acrílico, acrilatos e SAP.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Sistema Alice

O ácido acrílico e seus derivados, considerando o ranking dos 50 maiores produtos químicos importados pelo Brasil em 2007, em milhões de dólares FOB, ocupam a 14º posição, conforme pode ser observado na Tabela V.3. Por outro lado, caso a projeção de crescimento das importações apresentada anteriormente se concretize, e considerando uma situação hipotética onde as importações dos demais produtos fossem constantes, os produtos da cadeia do ácido acrílico ocupariam a 4ª posição no ranking dos 50 produtos químicos mais importados pelo Brasil já em 2012.

Tabela V.3. Ranking brasileiro de importações de produtos químicos em 2007.

Posição	NCM	Descrição	US$ Milhões FOB
1º	31042090	Outros cloretos de potássio	1.500
2º	31021010	Uréia com teor de nitrogênio superior a 45%, em peso	766
3º	31054000	Diidrogeno-ortofosfato de amonio,incluindo mistura com hidrogeno-ortofosfato de diamônio (fosfato diamônio ou diamonical)	679
4º	31031030	Superfosfato, teor de pentóxido de fósforo superior a 45% em peso	389
5º	29173600	Ácido tereftálico e seus sais	338
6º	31022100	Sulfato de amônio	331
7º	38089129	Outros inseticidas,apresentados de outro modo	237
8º	39019090	Outros polímeros de etileno, em formas primárias	225
9º	38089229	Outros fungicidas apresentados de outro modo	225
10º	29025000	Estireno	213
11º	31055900	Outros adubos ou fertilizantes contendo nitrogênio e fósforo	212
12º	31053010	Hidrogeno-ortofosfato de diamônio, com teor de arsênio superior ou igual a 6 mg/kg	210
13º	29339969	Outros compostos heterocíclicos, cuja estrutura contém um ciclo triazol (hidrogenado ou não), não condensado	202
14º	29161110/20, 29161210/20/30/40/90, 39069044, 48184010/20/90 e 56011000	Ácido acrílico e seus derivados	199
15º	28151200	Hidróxido de sódio em solução aquosa (lixívia de soda cáustica)	192
16º	31023000	Nitrato de amônio, mesmo em solução aquosa	188
17º	38220090	Outros reagentes de diagnóstico ou de laboratório	162
18º	39021020	Polipropileno sem carga, em forma primária	157
19º	39076000	Tereftalato de polietileno em forma primária	154
20º	29331990	Outros compostos heterocíclicos cuja estrutura contém um ciclo pirazol não condensado	149
21º	39012029	Outros polietilenos de densidade igual ou superior a 0.94, em forma primária	145
22º	39072039	Outros polieterpolióis, em formas primárias	137
23º	39041010	Policloreto de vinila, obtido por processo de suspensão, forma primaria	126
24º	29242999	Outras amidas cíclicas, seus derivados e sais	120
25º	29333929	Outros compostos heterocíclicos cuja estrutura contém cloro, sem flúor nem bromo	120
26º	28362010	Carbonato dissódico anidro	117
27º	29051100	Metanol (álcool metílico)	116
28º	38249089	Outros produtos químicos e preparações das indústrias conexas à base de compostos orgânicos	114
29º	32061119	Outros pigmentos tipo rutilo, contendo, em peso, 80% ou mais de dióxido de titânio, calculado sobre matéria seca	112
30º	28141000	Amoníaco anidro	110
31º	39033020	Copolímeros de acrilonitrila-butadieno-estireno, sem carga	109
32º	38089329	Outros herbicidas apresentados de outro modo	107
33º	40022090	Borracha de butadieno (BR), em chapas, folhas, tiras, etc.	103
34º	38089323	Herbicida à base de glifosato ou de seus sais, de imazaquim ou de lactofen	102
35º	29349999	Outros Compostos heterocíclicos	101
36º	29053100	Etilenoglicol (etanodiol)	101
37º	28092019	Outros ácidos fosfóricos	94
38º	32041700	Pigmentos e suas preparações	90
39º	39073022	Resinas epóxidas sem carga, em líquidos e pastas	83
40º	34021300	Agentes orgânicos de superfície, não iônicos	80
41º	40023900	Borracha de isobuteno-isopreno halogenada, em chapas, etc	78
42º	39023000	Copolímeros de propileno, em formas primárias	77
43º	29291021	Mistura de isômeros de diisocianatos de tolueno	76
44º	29304090	Outras metioninas	75
45º	29341090	Outros compostos heterociclicos com 1 ciclo tiazol não condensado	74
46º	39081024	Poliamida-6 ou poliamida-6, 6, sem carga, em pedacos, etc.	74
47º	39011010	Polietileno linear de densidade inferior a 0.94, em forma primaria	69
48º	40021919	Borracha de estireno-butadieno, em outras formas primárias	68
49º	29309034	Ácido 2-hidroxi-4-(metiltio) butanóico e seu sal cálcico	66
50º	28331110	Sulfato dissódico anidro	66

Fonte: ABIQUIM, 2007.

A manutenção desse cenário contribuirá para o aumento do déficit da balança comercial da indústria nos química brasileira, que em 2007 foi de US$ 13,2 bilhões [http://www.abiquim.org.br/conteudo.asp?princ=ain&pag=balcom].

V.3.2. AQUISIÇÃO DE TECNOLOGIA EXTERNA

Em meados da década de 80, a Nippon Shokubai e a Mitsubishi Chemicals eram licenciadores da tecnologia de AA. Por outro lado, outros detentores, como a Basf, eram mais restritivos em oferecer sua tecnologia a potenciais compradores. Atualmente, todos os licenciadores são grandes produtores e tem interesse em manter certa estabilidade no mercado. Uma política agressiva de licenciamento teria impactos negativos no mercado, o que seria sentido por todos os produtores. Desta forma, existe um comportamento dominante, entre os detentores no sentido de direcionar a maioria das novas plantas para mercados com grande potencial de crescimento e com pequeno impacto para os demais produtores [Fosfuri, 2004].

Nesse sentido a maioria dos projetos implantados ou em implantação no mundo tem participação dos proprietários, e estão localizados em mercados como elevado potencial de crescimento (China e Índia), como pode ser observado na Tabela V.4. Alguns projetos são feitos para suprir a demanda atual e expansões das unidades de acrilatos e SAP dos próprios licenciadores, onde são observadas as melhores margens. Por exemplo, a Rhom & Hass e a Tasnee Sahara Olefins associaram-se na *joint venture* Saudi Acrylic Monomer (25%/75%) para implantação de uma planta de ácido acrílico na Arábia Saudita, que irá suprir as plantas de SAP da Rohm and Hass próximas à região.

Sem dúvida o negócio do ácido acrílico é marcado pelas alianças, dentre vários outros exemplos, pode-se citar o caso da Stohaas *joint venture* (50%/50%), entre Rhom and Hass e Stockhausen. Esta última é uma subsidiária da Degusa, que recentemente adquiriu o negócio de SAP da Dow. Outro exemplo interessante é a American Acryl, *joint venture* (50%/50%) da Nippon Shokubai e Arkema, subsidiária da Total Fina.

Nessa linha, a Petrobras tem buscado um parceiro que detenha conhecimento da tecnologia, operação e mercado do ácido acrílico e seus derivados para implantação do complexo acrílico. Entretanto, os proprietários da tecnologia não têm demonstrado interesse em viabilizar uma planta em um mercado de menor porte já atendido por eles mesmos.

Outro caminho seria adquirir partes-chaves da tecnologia (sistema de oxidação, sistema de separação, sistema de purificação, tecnologia dos acrilatos e SAP) de produtores menores e tentar contratar uma empresa de engenharia com experiência na implantação de projetos de AA no mundo para promover a integração. Entretanto, o risco associado a este caminho é extremamente grande e demandaria a construção de plantas piloto e *scale-up*. Conforme mencionado no Capítulo II, no caso do ácido acrílico não existir empresas de engenharia detentoras da tecnologia.

Tabela V.4. Principais projetos de AA no mundo.

Localização/Empresa	Ácido Acrílico Bruto	Acrilatos	Tecnologia	Partida	Comentários
China					
Formosa Plastics	160	160	Nippon Shokubai	2006	
JS Yangzi BASF Petrochemical Co., Ltd.	160	200	BASF	2005	BASF-Sinopec
SH Shanghai Huayi Acrylic Acid Co., Ltd.	66	125	Mitsubishi Chemical Corp.	1994	Shanghai Gaogiao, Huayi JV
EUA					
StoHaas	410	0	Rohm and Haas / Stockhausen	2001	Joint venture 50% Rohm and Haas e 50% Degussa
Rohm and Haas	165	410	Rohm and Haas		-
American Acryl	120	50	Nippon Shokubai	2001	Joint venture 50% Nippon Shokubai e 50% Arkema (subsidiária da Total Fina).
Brasil					
BASF	-	45	BASF	1999	Suprida com importação de AA dos EUA
Alemanha					
Dow	80	50	Dow	2000	Antiga JV Dow/Celanese
StoHaas	265	40	Rohm and Haas / Stockhausen	2002	Joint venture 50% Rohm and Haas e 50% Degussa
Indonésia					
Nippon Shokubai/Tomen	60	80		1996	NTA - joint venture formada entre Nippon Shokubai Co. Ltd. e Tomen Corporation
Taiwan					
Formosa Plastics	51	100	Nippon Shokubai		-
Formosa Plastics	90	80	Nippon Shokubai		-
Formosa Plastics	-	0	-		-
Coréia do Sul					
LG Chem	95	110	LG Chem		-
LG Chem	26	35	LG Chem		-
Arábia Saudita					
Saudi Acrylic Monomer Co.	250	0	Rohm and Haas	2011	JV Rohm and Haas (25%) and Tasnee Sahara Olefins Co. (75%). Além de fornecer atecnologia a Rohm and Hass investirá US$ 50 milhões na sociedade. A maior parte da produção será consumida nas plantas da Rohm and Hass.
Índia					
Arkema/Essar Chemicals Ltd.		0		2010	Em operação em 2010
Singapura					
Singapore Acrylic Pte. Ltd.	60	60	Toagosei		-
Singapore Glacial Pte. Ltd.	-	0	Nippon Shokubai		Nippon Shokubai/Toagosei JV
Malásia					
BASF Petronas	160	160	BASF	2000	Joint venture 60% Basf 40% Petronas.
África do Sul					
Sasol Dia	80	115	Mitsubishi	2003	Ao final de 2007 a Sasol adquiriu os 50% da Mitsubishi na sociedade. O contrato de licenciamento e o off-take dos produtos pela Mitsubishi foi mantido.

Fonte: Elaboração própria a partir da divulgação das empresas e fontes diversas.

V.3.3. DESENVOLVIMENTO INTERNO

V.3.3.1. ROTA EM UTILIZAÇÃO COMERCIAL

O desenvolvimento interno seria sem dúvida a alternativa mais radical e talvez a mais demorada. Entretanto, esse pode ser o único caminho caso a aquisição da tecnologia não obtenha sucesso.

A complexidade da tecnologia atual demandará um grande esforço para desenvolvimento do processo de forma independente por novos entrantes. Portanto, o ideal seria buscar parcerias com diversos atores, como as Universidades, Centros de Pesquisas e com empresas pertencentes à cadeia (fabricante de reatores, produtores menores, fabricantes de catalisadores).

Os catalisadores empregados nos dois estágios de oxidação possuem papel-chave no processo de produção do ácido acrílico. Conforme demonstrado anteriormente, o maior número de patentes recentemente depositadas estão relacionadas a novas formulações de catalisadores. Desta forma, para que seja iniciado o desenvolvimento interno, a capacitação em catálise é um ponto chave. Nesse sentido realizou-se uma busca no portal da inovação[33] de forma a identificar especialistas brasileiros na área de catálise.

Os parâmetros adotados na busca foram:

- ✓ Palavra chave - “catálise”
- ✓ Titulação máxima - Doutorado
- ✓ Área da titulação máxima - Engenharia Química, Química e Engenharia de Materiais e Metalúrgica.

Obteve-se como resultado 891 Doutores na área de catálise no Brasil, concentrados principalmente nos estados da região sudeste, conforme indicado na Figura V.4.

[33] O Portal Inovação é um espaço criado pelo Mistério da Ciência e Tecnologia para interação e cooperação tecnológica entre a comunidade técnico-científica e as empresas nacionais, que objetiva promover a inovação e o aumento da competitividade da economia brasileira. Disponível em: http://www.portalinovacao.mct.gov.br/pi/. Acesso em 24/07/2008.

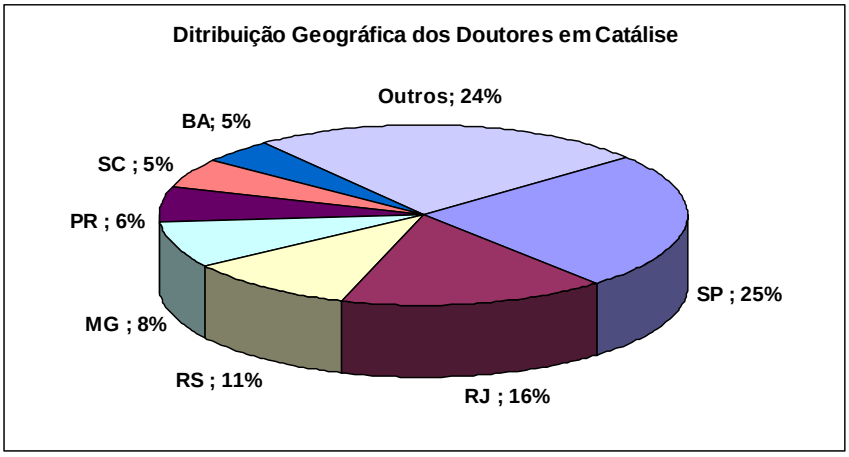


Figura V.4. – Distribuição geográfica dos Doutores em catálise.

Fonte: Portal da Inovação, 2008.

Os números apresentados incluem diversas áreas da catálise que não necessariamente se aplicam ao problema. Por outro lado, comprovam a capacidade brasileira em catálise, necessitando apenas de uma depuração dos dados, de modo a identificar os especialistas em catálise que poderiam compor grupos de pesquisa na área de oxidação do propeno. Nesse sentido, apenas como exercício simples, restringiu-se a pesquisa utilizando-se as palavras "propeno" e "oxidação". No resultado foram encontrados 26 doutores, sendo 10 deles com alguma referência a trabalhos com Molibdênio, uns dos principais componentes do catalisador de oxidação do propeno.

V.3.3.2. ROTAS NÃO CONVENCIONAIS

Outro caminho que poderia não resolver o problema tecnológico de imediato, mas criaria uma condição futura extremamente interessante para o País, é partir para o desenvolvimento do processo via uma rota não convencional, por exemplo, via glicerina ou glicose.

A rota via glicerina é uma alternativa interessante para o país dada a crescente produção de biodiesel, que somente este ano, deverá gerar uma oferta extra do subproduto glicerina no mercado de 105 mil toneladas.

Atualmente o Brasil consome anualmente cerca de 40 mil toneladas de glicerina e não teria como absorver esse excedente. Segundo a Lei 11.097, o diesel comum deve conter 2% de biodiesel, que em julho de 2008 passou para 3% e após 2013 passará para 5%. Com isso, já em 2013, o excedente da glicerina deverá chegar as 250 mil toneladas [Latin Chemical, 2008]. No caso brasileiro, o desenvolvimento dessa rota permitiria absorver parte da glicerina excedente proveniente da produção do biodiesel, além de poder ser enquadrada no mercado de créditos de carbono. Entretanto, outras destinações para essa glicerina também estão sendo estudadas, como é caso da produção do intermediário 1,3- propanodiol[34]. Empresas brasileiras como a Braskem e a Quattor Petroquímica também estão estudando a conversão da glicerina em propeno para ser utilizado na produção de polipropileno.

Em relação à glicose, a principal fonte brasileira é a cana de açúcar. O Brasil é um dos grandes produtores mundiais de cana de açúcar. A capacidade instalada de processamento de cana é algo em torno de 430 milhões de toneladas o que pode gerar cerca de 18 bilhões de litros de etanol e 29 milhões de toneladas de açúcar. A elevação dos preços do petróleo conjugada a difusão de veículos *flex-fuel* tendem a aumentar a demanda por etanol. Adicionalmente, apenas a manutenção do crescimento mundial em algo próximo a 2% ao ano também abre espaço para o aumento da demanda por açúcar no mundo [http://www.biodieselbr.com/energia/alcool/mercado-etanol.htm]. Conjugando esses dois efeitos mais a recente divulgação do interesse de empresas petroquímica em produzir eteno a partir do etanol, pode impactar a disponibilidade de glicose produzida a partir da cana de açúcar como matéria-prima para o ácido acrílico.

Grandes empresas como a Arkema, Nippon Shokubai e Degusa estão estudando a utilização principalmente da glicerina de forma a produzir acroleína.

[34] O 1,3-propanodiol é um monômero utilizado para a produção do plástico de engenharia PPT (polipropileno tereftalato).

V.4. MATRIZ DE HIPÓTESES

Em síntese, foi realizada uma análise qualitativa das alternativas, conforme apresentado na Tabela V.5. Cada hipótese foi contraposta com os seguintes aspectos: riscos associados, grau de dificuldade de implantação, tempo necessário para implantação, investimento e impacto financeiro, principalmente à luz da substituição das importações. As hipóteses analisadas foram:

- ✓ Hipótese A - continuar importando;
- ✓ Hipótese B - adquirir tecnologia externa via licenciamento (B1) ou parceria com o licenciador (B2);
- ✓ Hipótese C - desenvolvimento interno, da rota utilizada comercialmente (C1) ou ruptura tecnológica para desenvolver uma nova rota (glicerina e glicose).

Observa-se que a hipótese de menor risco é a manutenção do status atual, onde o Brasil continua importando, até que seja possível a implantação da produção local de AA. Entretanto, o impacto negativo na balança comercial brasileira não pode ser desconsiderado. As opções de aquisição de tecnologia externa (licenciamento ou parceria) resolvem o problema de substituição das importações, mas não têm se mostrado factíveis nos últimos 10 anos. Por último, a iniciativa de partir para um esforço de desenvolvimento interno possui um grande risco ainda a ser mensurado. Por outro lado, a divulgação da decisão de se buscar o desenvolvimento, poderia servir de argumento favorável às negociações com os licenciadores.

Tabela V.5. Matriz de Hipóteses.

Hipótese / Efeito	Risco	Grau de dificuldade	Tempo	Investimento	Impacto financeiro na balança comercial
A	Baixo	Baixo	Baixo	Baixo	Negativo Evasão de divisas
B1	Baixo	Alto Não há interesse por parte dos detentores em licenciar a tecnologia	Baixo Dependente do tamanho do mercado barsileiro em comportar uma unidade de classe mundial	Médio	Positivo subistituição das importações, entretanto haverá pagamento de royalties, dependendo do contrato de licenciamento negociado.
B2	Baixo	Médio Dependência do interesse do licenciador no mercado	Baixo Dependente do tamanho do mercado barsileiro em comportar uma unidade de classe mundial	Médio Dependendo das condições negociadas na parceria	Positivo
C1	Médio rota com comprovação industrial	Alto A tecnologia é complexa	Médio Em caso de parceria com algum elo da cadeia (produtor de catalisador, fabricante de equipamento, empresa de engenharia com experiência na construção desse tipo de planta) pode acelerar o processo	Alto	Positivo no médio prazo e depente do sucesso e montante de recuros aplicados no desenvolvimento
C2	Alto resultados experimentais, sem comprovação industrial	Alto Os resultos são desconhecidos. Poucos estudos ainda publicados	Alto Pode ser reduzido buscando-se parceria com empresas que já estudam o processo, como por exemplo a Arkema	Alto	Muito Positivo geração de tecnologia e monopólio temporario de inovação

A = Continuar importando
B = Adquirir tecnologia externa, B1 = licenciamento e B2 = parceria com licenciador
C = Desenvolvimento interno, C1 = rota atual e C2 = ruptura (glicerina e glicose)

Fonte: Elaboração própria.

VI. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O estudo realizado na dissertação permitiu avaliar a oportunidade de produção do ácido acrílico e derivados no Brasil vis-à-vis a dificuldade de acesso à tecnologia.

O estudo do mercado mundial de ácido acrílico e derivados mostrou que a maior parte da capacidade produtiva existente está concentrada em poucos produtores, que também são os proprietários da tecnologia e, portanto, os licenciadores naturais. Aparentemente, cada *player* possui uma estratégia de atuação, geralmente focados em um dos produtos da cadeia. A exceção é a BASF, que possui posição de liderança em todos os produtos da cadeia.

Na análise de mercado, foi observado que a rentabilidade do setor é bastante afetada pelo balanço oferta x demanda. Os detentores da tecnologia tendem a restringir a entrada de novos competidores, na busca de manter a estabilidade do balanço oferta x demanda em seus mercados de atuação. A exceção cabe a mercados com elevada taxa de crescimento, como é o caso de China e Índia. Na maioria dos casos, o licenciador é também acionista da empresa produtora.

À exceção da tecnologia, verificou-se que o Brasil possui todas as condições necessárias para a implantação da produção interna do ácido acrílico (AA) e derivados (acrilatos e SAP), tais como: mercado consumidor, disponibilidade de matéria-prima (conforme divulgado pela Petrobras), recursos financeiros e mão-de-obra.

Dentre as alternativas avaliadas, a hipótese de manter as importações é sem dúvida a mais simples. Por outro lado, contribui significativamente para o aumento do déficit na balança comercial brasileira de produtos químicos, que atingiu, em 2007, o valor de US$ 13,2 bilhões. Estas divisas poderiam ser concentradas para o desenvolvimento da indústria química nacional, ampliando a geração de emprego, desde a fase pré-operacional, e distribuição renda.

Segundo o histórico de desenvolvimento da indústria química brasileira, identificou-se que a alternativa mais utilizada no Brasil foi a aquisição de tecnologia exógena. Contudo, este modelo não tem se mostrado eficiente

quando se trata de um mercado onde a tecnologia de produção não está na “prateleira” e não há interesse dos licenciadores em disponibilizá-la, como é o caso do ácido acrílico e seus derivados. A projeção de demanda estimada nesta dissertação indica um cenário em que, a partir de 2012, o mercado brasileiro teria espaço para uma unidade com escala mundial (160 kta). Isso pode alterar o interesse dos licenciadores em viabilizar o projeto do complexo do ácido acrílico.

A decisão pelo desenvolvimento interno (ruptura) depende de fatores estratégicos e de uma avaliação mais detalhada dos riscos e custos envolvidos, caso essa seja a única alternativa disponível. É fato comprovado que o negócio do ácido acrílico é atrativo. Entretanto, o esforço necessário para seu desenvolvimento pode mostrar-se não viável, tanto economicamente quanto em termos de prazos execução muito longos. Portanto, a decisão pelo desenvolvimento interno, possui um grande peso estratégico, ainda mais considerando o fato de que, a princípio, a tecnologia seria aplicada em apenas uma planta no Brasil. Para a Petrobras, o interesse encontra-se alinhado com seu Planejamento Estratégico de valorização das correntes de refino, neste caso o propeno de refinaria.

Em termo de maturidade tecnológica, com base no levantamento dos depósitos de patentes realizados, pode-se observar que a tecnologia de produção de ácido acrílico e seus derivados ainda encontram-se em pleno desenvolvimento, principalmente de novos sistemas catalíticos. Contudo, apesar do grande número de patentes, inclusive muitas delas objeto de domínio público, não se pode afirmar que o processo de engenharia reversa destas permitiria o desenvolvimento da tecnologia, pois a maior parte do know how, principalmente, o relacionado à complexidade da operação é em sua maior parte de domínio dos fabricantes.

A análise qualitativa dos blocos tecnológicos indicou que o maior desafio encontra-se nos sistemas de oxidação do propeno e de polimerização do ácido acrílico glacial para produção de SAP. Em menor proporção, os sistemas de recuperação e purificação do ácido acrílico bruto, e o sistema de tratamento de efluentes. O bloco de menor complexidade tecnológica é o sistema de

esterificação, devido à facilidade de acesso a essa tecnologia tendo em vista a existência de produção nacional e ser esta reação muito difundida na indústria química em outras cadeias produtivas.

Outro ponto importante refere-se aos custos de matéria-prima. Com a recente alta na cotação de petróleo (atingindo a marca histórica acima de US$ 140/barril) e, conseqüentemente, de seus derivados como o propeno, a pesquisa de utilização de matérias-primas alternativas para a produção de ácido acrílico ganha maior relevância. Neste sentido, dado o potencial brasileiro de produção de glicerina e de glicose, seria interessante aprofundar os estudos relacionados à utilização destes como insumo para a produção de ácido acrílico, por exemplo, através de redes temáticas coordenadas pela Petrobras através da troca do pagamento de *royalties* a ANP pelo investimento em P&D, não esquecendo a necessidade de capacitação para estabelecimento de massa critica humana, além de vultosos investimentos privados ou públicos.

Apesar de não ter sido tratado dentro das alternativas brasileiras nesta dissertação, a aquisição direta de um produtor que detenha a tecnologia é uma opção a ser avaliada em futuros estudos. Entretanto, essa opção teria que estar casada com uma estratégia de crescimento na cadeia do ácido acrílico, pois os valores envolvidos nesse tipo de negociação são de grande porte. Como exemplo, pode-se citar a recente aquisição da Rhom and Hass pela Dow Chemical.

Face a indisponibilidade de maiores informação a cerca dos custos das hipóteses para produzir ácido acrílico no país, bem como do retorno financeiro esperado e do tempo necessário para sua implementação, não foi possível elencar uma ordem de prioridade, pois esta traria uma visão bastante limitada. Os últimos movimentos da Petrobras focaram em parcerias, notadamente pelo menor risco e tempo de implementação. Contudo, conclui-se que a Petrobras não pode ficar refém de interesses de grandes conglomerados internacionais para viabilizar um projeto de seu interesse. Sua capacidade de inovação tecnológica, já comprovada em toda a cadeia de exploração e refino do petróleo, de certa forma indica que é possível partir para uma solução independente caso essa seja a única alternativa. Assim, seria interessante que

a Petrobras avaliasse a oportunidade de investir em pesquisas nessa área de produção, atentando para utilização da glicerina com matéria-prima, uma vez que esta é um subproduto de suas unidades de biodiesel.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ABIQUIM; *Anuário da Indústria Química*. 2006.

[2] _____; *Projetos de Investimento (2007/2012) – Produtos Químicos de Uso Industrial*. 2007.

[3] _____; *Relatório de estatísticas de comércio exterior (RCE)*. Dezembro de 2007. 7 p.

[4] ALP, N.; ORMURTAG, Y.; *Technology acquisition and utilization model (TAUM)*. Computers industry Engineering, Volume 33, Nº 1-2, 1997. 7-10 p.

[5] AL-SAEEDI, J.N ; AL-MESHAAL, F. ; *Selective oxidation of light paraffins : The state of the art*. College of Technological Studies, Kuwait, 2003.

[6] ANTUNES, A.; *Indústria petroquímica brasileira: estrutura, desempenho e relação com a química fina.* Dissertação (Doutorado), 1987. Coordenação dos Programas de Pós-graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

[7] _____; MERCADO, A.; *A aprendizagem tecnológica no Brasil: a experiência da Indústria química e petroquímica.* Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998. 292-298 p.

[8] ARORA, A.; FOSFURI, A.; *The market for technology in the chemical industry: causes and consequences,* 2000. Disponível em: http://www.andrew.cmu.edu/user/ashish/working%20papers/Licensing%20in%20the%20Chemical%20Industry.pdf . Acesso em: 23/05/2008.

[9] BARNEY, J ; *Firm resources and sustained competitive advantage.* Journal of Management, Volume 17, nº 1, 1991. 99-120p.

[10] BESHOURI, S.M ; GARCIA, T.L ; *Carbonylation process.* US patent 5.631.400, 1997.

[11] BETTAHAR, M.M ; COSTEIN, G. ; SAVARY, L. ; LAVALLEY, J.C ; *On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts*. Applied Catalysis A : General, Volume 145, 1996. 1- 48 p.

[12] BNDES; *Estudo sobre as fraldas descartáveis*, 2002. Disponível em: http://www.google.com.br/search?hl=pt-BR&rlz=1T4DABR_pt-BRBR248BR248&sa=X&oi=spell&resnum=0&ct=result&cd=1&q=fraldas+descartaveis+%22bndes%22&spell=1. Acesso em: 29/02/2008.

[13] BRAZDIL, J.F.; *Strategies for the selective catalytic oxidation of alkanes.* Catalysis, Volume 38, N° 4, 2006. 289-294 p.

[14] BRYNER, M.; *Cargill and novozymes link to develop renewable acrylic acid.* Chemical Week. New York, Volume 170, Nº 2, 2008. 1-12 p.

[15] BURRIDGE, E.; *Butyl acrylate*. Chemical Profile, ICIS. 13-19 de novembro, 2006. 12-14 p.

[16] CASH, D.; *Superabsorbent polymers (SAP)*. Chem 13 news, maio de 2007. Disponível em: http://www.chem13news.uwaterloo.ca/issues/348/Pages_6to8%20from%20May%202007%20Number%20348%20final-2.pdf.Acesso em: 31/03/2008.

[17] CAVALCANTI, F.C.; *Transformando competências em casos de sucesso: a Oxiteno e o desenvolvimento de tecnologia nacional em catalisadores*. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise – Artigo Técnico, 2005. 1- 4p.

[18] CHAMAS, C. ; *Formação de joint ventures como estrtégia de capacitação tecnológica : a experiência da Fábrica Carioca de Catalisadores*, Dissertação (mestrado), 1994. Coordenação dos Programas de Pós-graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

[19] CHAUVEL, A. ; LEFEBVRE, G. ; *Petrochemical process 2 – major oxygenated, chlorinated and nitrate derivates*. Editions Technip, 1989. 189-203 p.

[20] CHESBROUGH, H.; CROWTHER, A.; *Beyond high tech : early adopters os open innovation in other industries.* R&D Management, Volume 36, nº 3, 2006. 229-236

[21] _____; *Open innovation: the new imperative for creating and profiting from technology.* Havard Business School Press, 2006. Boston, Estados Unidos.

[22] CONTRACTOR, F.; *The composition of licensing fees and arrangements as a function of economic development of techmology recipient nations.* Journal of International Business Studies, Volume 11, nº 3, 1980. 47-62 p.

[23] Derwent - Base de Dados. Disponível em : http://apps.isiknowledge.com/DIIDW AdvancedSearch.do. Acesso em: 10/03/2008.

[24] Dow - News Center; *Dow acquires Rhom and Hass, creating world´s leading specialty chemicals and advanced materials company*. Disponível em: http://news.dow.com/dow_news/corporate/2008/20080710b.htm. Acesso em 05/08/08.

[25] DURY, F; *Coupling of the deoxygenation of benzoic acid with the oxidation of propylene as a new tool to elucidate the architecture of Mo-based oxide catalysts.* Disponível em: http://edoc.bib.ucl.ac.be:81/ETD-db/collection/available/BelnUcetd-11222005-193414/unrestricted/These_FDURY.pdf. Acesso em: 20/06/2008.

[26] ELLIOTT, M.; *Superabsorbent polymers*. Product development scientist for SAP, Basf, 2004. Disponível em: http://www.chem13news.uwaterloo.ca/issues/348/Pages_6to8%20from%20May%202007%20Number%20348%20final-2.pdf. Acesso em: 31/03/2008.

[27] ECN - EUROPE CHEMICAL NEWS; *Brazilians investing in chemicals,* 2005. Disponível em: http://www.icis.com/Articles/2005/12/16/2011562/roundup .html. Acesso em: 12/06/2008.

[28] _____; *SAP*. Chemical Profile, 8-21 de agosto, 2005. 31 p.

[29] FAIRBANKS, M.; *Petrobras escolhe BASF para fazer acrílicos.* Revista Química e Derivados, nº 384, 2000. Disponível em: http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd384/atualidades.htm. Acesso em: 09/06/2008.

[30] FOSFURI, A.; *The licensing dilema: understanding the determinants of the rate of licensing*. Universidade Carlos III de Madrid Working paper, Volume 04-15, Seção Business Economics, Série 07, 2004. Disponível em: http://docubib.uc3m.es/WORKINGPAPERS/WB/wb041507.pdf . Acesso em: 17/06/2008.

[31] Glauser, J.; Blagoev, M.; Fujita, K.; *Acrylic and Acid Esters.* SRI Consulting CEH Report, 2007.

[32] HAGEDOORN, J.; SCHAKENRAAD, J.; *The effect of strategic technology alliances on company performance.* Strategic Management Journal, Volume 15, 1994. 291-311.

[33] HAVEREN, J.V. ; SCOTT, E.L. ; SANDERS, J. ; *Bulk chemicals from biomass*. Wiley InterScience, Biofuels, Bioproducts & Biorefining, Volume 2, 2008. 41-57 p. Disponivel em: www.interscience.wiley.com. Acesso em 27/02/2008.

[34] HEMAIS, C. A.; BARROS, H.M.; PASTORINI, M.T.; *O processo de aquisição de tecnologia pela indústria petroquímica brasileira*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Volume 11, nº 4, 2001. 190-200 p.

[35] HORLENKO, T.; FISHER, G.; AGUILO, A.; *Conversion of oligomeric acrylates to acrylate monomers*. US Patent 3.868.410, 1975.

[36] IFFLAND, G.; DAMS, A. ; WEEK, A. ; et al; *Continuous preparation of alkyl esters of (meth) acrylic acid.* US Patent 5.945.560, 1999.

[37] KARIM, K. ; BHAT, Y.S. ; ZAHEER, S.I. ; NAFISA, A.B. ; *Catalystis for low temperature selective oxidation of propylene, methods of making and using the same*. US patent 6.143.928, 2000.

[38] KIRK, R.E. ; ORTHMER, F. ; KROSCHWITZ, J.I. ; HOWE-GRANT, M. ; *Kirk-Othmer´s encyclopedia of chemical technology*. Johnn Willey & Sons, Volume 4, edição em DVD, 1998.

[39] KIRSCHNER, M.; *Acrylic acid*. Chemical Market Report, 18-24 de abril de 2005. 50 p.

[40] KUROKWA, S.; *Make-or-buy decisions in R&D : small technology based firms in the United States and Japan.* IEEE Transactions on Engineering Management, Volume 44, nº 2,1997. 124-134.

[41] LAMBE, C.J.; SPEKMAN, R.E.; *Alliances, external technology acquisition, and discontinuous technological change.* Journal of Product Innovative Management, Volume 14, nº 2, 1997. 102-116p.

[42] LATIN CHEMICAL – publicado em COOPRESS em 17/03/2008.

[43] LILGA, M.A. ; WERPY, T.A. ; HOLLADAY, J.E. ; *Methods of forming alpha, beta-unsaturated acids and esters ;* In. US patent aplication 6.992.209, 2004. Disponivel na base de dados Derwent: http://apps.isiknowledge.com/DIIDW_AdvancedSearch.do. Acesso em: 05/03/2008.

[44] MACHHAMMER, O.; TENTEN, A.; JACHOW, H.; et al; *Method for producticing acrolein and acrylic acid from propane*. US Patent 6.423.875, 2002.

[45] MAN DWE GmbH - http://www.dwe.de/eng_of/index.html. Acesso em: 20/01/2008.

[46] MARCONATO, J.C.; FRANCHETTL, S.M.; *Polímeros superabsorventes e fraldas descartáveis: um material alternativo para o ensino de polímeros*. Química Nova na Escola, nº 15, maio 2002. 42-44 p. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc15/v15a09.pdf. Acesso em: 28/07/2008.

[47] MATSUMOTO, Y. ; NISHIMURA, T. ; SAKAMOTO, K. ; et al ; *Method for production of acrylic acid*. US Patent 6.407.287, 2002.

[48] MOON, C.L.; *Technological capacity as a determinant of governance form in international strategic combinations.* Journal of High Technology Management Research, Volume 9, nº 1, 1998. 35-53p.

[49] NAKAMURA, D.; *Production process for acrylic acid*. EP patent 0979813, 2000.

[50] NETCOMEX, 2005. Disponível em: http://www.netcomex.com.br/noticias.asp?id_tipo_noticia=1&id_secao=11&id_noticia=1344. Acesso em: 12/06/2008.

[51] NISHIMURA, T.; MORI, M.; KITAURA, M.; *Method for catalytic gas phase oxidation*. US Patent 3.868.410, 2003.

[52] OGATA, Y.; *Catalytic vapor-phase oxidation method and Shell-and-Tube reactor*. EP patent 0987057, 2000.

[53] _____; TAKASHIMA, T.; DODO, O.; HARAMAKI, H.; *Shell-and-tube reactor;* US patent 6.582.667 B1, 2003.

[54] PAVITT, K.; *Sectoral Patterns of Technical Change: Toward a Taxonomy and a Theory*. Research Policy, Volume 13, 1984. 343-373p.

[55] PETROBRAS. *Apresentação sobre participação da Petrobras em petroquímica.* In: 26ª Reunião Anual Latino-americana de petroquímica em 2006. Disponível em: http://www2.petrobras.com.br/ri/pdf/Apresenta_APLA2006_final.pdf. Acesso em: 12/06/2008.

[56] _____; *Plano Estratégico Petrobras 2020.* Minas Gerais, outubro/ 2007. Disponível em: http://www.petroquisa.com.br/objects/files/2007-10/774_apresentacao_2020.pdf . Acesso em: 13/06/2008.

[57] _____; *Comunicado ao mercado sobre o andamento dos estudos para implantação do complexo acrílico com a Basf,* 2003. Disponível em: http://www2.petrobras.com.br/ri/spic/bco_arq/1419_basf_port.pdf. Acesso em: 09/06/2008.

[58] PETROQUISA, *A Petrobras na petroquímica,* 2007. Disponível em: http://www.petroquisa.com.br/objects/files/2007-03/718_APetrobrasnapetroquimica1%5B1%5D.pdf. Acesso em: 12/06/2008.

[59] PORTAL DA INOVAÇÃO. Disponível em: http://www.portalinovacao.mct.gov.br/pi/. Acesso em: 17/06/2008.

[60] ROSA, F.; BORDADO, J.M; CASQUILHO, M.; *Polímeros superabsorventes - potencialidades e aplicações*. Dossier Comunicações,

1992. Disponível em: www.ordemengenheiros.pt/Portals/0/Ing98-DC_Quim8.pdf. Acesso em: 29/02/2008.

[61] SAKAMOTO, K.; TAKEDA, T. ; NAKAHARA, S. ; et al; *Process for production acrylic acid.* EP patent 0778255, 1997.

[62] SISTEMA ALICE, Disponível em: http:// aliceweb.desenvolvimento.gov.br/ Acesso em 16/02/08.

[63] STEENSMA, H.K; FAIRBANK, J.F; *Internalizing external technology: a model of governance mode choice and an empirical assessment*. The Journal of High Technology Management Reserch, volume 10, nº 1, 1999. 1-35 p.

[64] STEENSMA, K.H.; *Acquiring technological competencies trough inter-organizational collaboration: an organizational learning perspective.* Journal of Engineering & Technology Management, Volume 12 1996. 267-286p.

[65] SÜD-CHEMIE.; *Propane Dehydrogenation (Propylene Production) - Process Overview*, 2008. Disponível em: http://www.sud-chemie.com/scmcms/web/page_en_4506.htm. Acesso em: 10/03/2008.

[66] TANIMOTO, M.; *Fixed-Bed Shell-and-Tube reactor and its usage.* US patent aplication 2002/0136678, 2002.

[67] _____; *Method for prodction of acrolein and acrylic acid.* EP patent 0959062, 1999.

[68] TIDD, J. ; BESSANT, J. ; PAVITT, K. ; *Managing innovation – integrating technological market and organizational change.* Johnn Willey & Sons, 1997. 197-238p.

[69] TSANG, E.W.K.; Choice of international technology transfer mode: a resource-based view. Management International Review, Volume 37, nº 2, 1997. 151-168p.

[70] TSUBAKIMOTO, T. ; SHIMOMURA, T. ; IRIE, Y. ; *Absorbent resin composition and process for producing same.* US patente 4.286.082, 1981.

[71] _____; SHIMOMURA, T.; HYOGO, Y.; *Method for continuous production of cross-linked polymer*. US Patent 4.625.001, 1996.

[72] UENO, K ; UEOKA, M ; NAKAHARA, S. ; *Method for production of acrylic acid*. EP Patent 1.116.709, 2001.

[73] UOP. *Techonology and More*, 2005. Disponível em : http://www.uop.com/objects/UOPTechMoreOct2005.pdf. Acesso em: 29/03/2008.

[74] VALOR ECONOMICO; 2006. Disponível em: http://www.cogensp.com.br/cogensp/det_noticia.asp?busca=sp&id_noticia=2473. Acesso em: 12/06/2008.

[75] VALOR ONLINE; *Petrobras busca parceiros para o pólo em MG,* mar/2006.

[76] VELLOSO, E.; PAMPOLA, N.; PENNA, M.; KNAPP, L.; *Petrobras e Basf produzirão acrílico*. Gazeta Mercantil, 2000. Disponível em: http://infoener.iee.usp.br/infoener/hemeroteca/imagens/39905.gif. Acesso em: 12/06/2008.

[77] WHITMORE, D.L.; ENGELHARDT, F.; *Absorbent article and process for preparing an absorbent article.*US patent 6.417.425 B1, 2002

[78] WITTCOFF, H.A.; REUBEN, B.G. ; *Idustrial organic chemicals*. Wiley-Interscience Publication, 1996. 155-150 p.

[79] WONGTSCHOWSKI, P.; *Indústria química – riscos e oportunidades*. 2ª edição, 2002. 64-65 p.

[80] WOOD, A.; *R&H, Engelhard get DOE Award for propane-to-acrylic acid route*. Chemical Week, Volume 167, Nº 1, Jan/2005; 1-31p.

[81] WOODRUM, G.T.; PETERSON, M.A.; *Continuous process for manufacturing superabsorbent polymer.* US patent 6.187.828, 2001.

[82] YIN, R. K.; *Estudo de caso: planejamento e métodos*. 3ª ed. Porto Alegre. Bookman, 2005. [83] YOSHIKAWA, T.; *Technology development and acquisition strategy.* International Journal of Technology Management, Volume 25, Nº 6-7, 2003. 666-674p.

[84] http://www.abiquim.org.br/conteudo.asp?princ=ain&pag=balcom. Acesso em 16/05/08.

[85] http://www.biodieselbr.com/energia/alcool/mercado-etanol.htm. Acesso em 02/08/2008.

[86] [http://www.freepatentsonline.com . Acesso em janeiro/2008.

[87] http://www.gelita.com/DGF-portuguese/gelatine/gelatinelexikon.html ? reload_coolmenus Acesso em 13/01/2008.

[88] http:www.hamworthy-combustion.com. Acesso em 02/08/2008.

[89] http://www.johnzink.com/. Acesso em 02/08/2008.

VIII. ANEXO

RESULTADO DA BUSCA REALIZADA NO PORTAL DA INOVAÇÃO EM 17/06/2008.

Os parâmetros utilizados na busca por competências em inovação foram:

- ✓ Palavra chave - “catálise” + “propeno” + “oxidação” + “vanádio”
- ✓ Titulação máxima - Doutorado
- ✓ Área da titulação máxima - Engenharia Química, Química e Engenharia de Materiais e Metalúrgica.

Foram encontrados sete (7) Doutores com as competências pesquisadas, conforme lista de nomes apresentada abaixo:

Paulo Gustavo Pries de Oliveira - UFRJ, INT, IME, CNPQ Doutorado em Química oxidacao catalisadores vanádio
Gilberto Garcia Cortez - EEL-USP Doutorado em Engenharia Química isopropanol catalisadores vanadio
Jaime Soares Boaventura Filho - UFBA Doutorado em Engenharia Química sofc niquel células a combustível
Elaine Ferreira Tôrres - UERJ Doutorado em Química oxido de niobio meio ambiente carvão
Silvana Braun - UFRJ Doutorado em Engenharia Química diesel catalisadores particulados diesel
Margarida Juri Saeki - UNESP Doutorado em Química caracterização sol-gel tio2
Antonio Carlos Massabni - UNESP Doutorado em Química complexos síntese synthesis

Disponível em: http://www.portalinovacao.mct.gov.br/pi/. Acesso em: 17/06/2008.