



# CO<sub>2</sub> como Matéria-Prima para a Indústria Química

Ana Karolina Muniz Figueredo

Sarah Regina Pereira Vidal

Thais Mendes Vachala

## Projeto Final de Curso

Orientador

Prof. Eduardo Falabella Sousa Aguiar, D.Sc.

Co-Orientadora

Lúcia Gorenstin Appel, D.Sc.

Fevereiro de 2012

# CO<sub>2</sub> COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A INDÚSTRIA QUÍMICA

*Ana Karolina Muniz Figueredo*

*Sarah Regina Pereira Vidal*

*Thaís Mendes Vachala*

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

Suely Pereira Freitas, D.Sc.

---

Adriano do Couto Fraga.

---

Isabela Brito dos Santos, M.Sc.

Orientado por:

---

Eduardo Falabella Sousa Aguiar, D.Sc

Co-orientado por:

---

Lucia Gorenstin Appel , D.Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2012

Figueredo, Ana Karolina Muniz.

Vachala, Thais Mendes.

Vidal, Sarah Regina Pereira.

CO<sub>2</sub> como matéria-prima para a Indústria Química/ Ana Karolina Muniz Figueredo;  
Thais Mendes Vachala; Sarah Regina Pereira Vidal. Rio de Janeiro, UFRJ/EQ, 2012  
x, 65 p.;il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Escola de Química, 2012

Orientadores: Eduardo Falabella Sousa Aguiar e Lúcia Gorenstin Appel

1. Dióxido de Carbono. 2. Matéria-Prima. 3. Processo Alternativo. 4. Projeto Final.

(Graduação –UFRJ/EQ). 5. Eduardo Falabella Sousa Aguiar e Lúcia Gorenstin Appel.

I. CO<sub>2</sub> como Matéria-Prima para a Indústria Química

*"A mente que se abre a uma nova idéia nunca mais volta ao seu tamanho original." (Albert Einstein)*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por todas as oportunidades, desafios e vitórias que me proporcionou, pois sem ele não teria chegado até aqui.

Aos meus pais, que além de me darem suporte financeiro, me apoiaram em todos os momentos difíceis dessa minha trajetória sempre acreditando na minha vitória.

À toda a minha família, amigos e ao meu namorado por todo amor, confiança, apoio, e paciência nesta caminhada.

À todas as pessoas que contribuíram diretamente ou indiretamente para que a conclusão deste trabalho.

*Ana Karolina Muniz Figueredo*

Agradeço Àquele que me permitiu tudo isso e que ao longo da minha vida me protegeu e orientou pelos melhores caminhos, a você meu DEUS, muito obrigada!

A minha Família, amigos e namorado que nos momentos de minha ausência dedicados ao estudo sempre entenderam que o futuro é feito a partir da constante dedicação no presente.

*Sarah Regina Pereira Vidal*

Agradeço em primeiro lugar a Deus por me dar força e me guiar para vencer todos os desafios postos em minha vida.

Aos meus pais, minha irmã e meus amigos, por me amparar nos momentos mais difíceis de minha trajetória, sem me deixar fraquejar.

*Thais Mendes Vachala*

Agradecemos também às nossos orientadores, Prof Eduardo Falabella e Lúcia Appel, por toda paciência, dedicação e comprometimento.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

## CO<sub>2</sub> COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A INDÚSTRIA

Ana Karolina Muniz Figueredo

Thais Mendes Vachala

Sarah Regina Pereira Vidal

Fevereiro, 2012

Orientadores: Prof. Eduardo Falabella Sousa Aguiar, D.Sc

Lucia Gorenstin Appel, D.Sc

Os processos que utilizam o dióxido de carbono como matéria-prima se mostram uma alternativa promissora para a produção de substâncias químicas, pois além de empregar fonte renovável contribuem para a minimização do efeito estufa.

No cenário brasileiro de criação do Pacto Nacional da Indústria Química essas rotas se enquadram como uma alternativa na área da química verde que poderão ajudar no processo de eliminação do déficit comercial de produtos químicos do país.

Este trabalho visa à escolha de um processo direto, pouco difundido e de natureza química que utilize o CO<sub>2</sub> como reagente principal. Para tal, foram selecionadas as rotas de produção de ácido acético, ácido fórmico e bicarbonato de sódio objetivando um estudo mais aprofundado. Através dos estudos de prospecção tecnológica dos últimos vinte anos, análise de mercado, análise de aplicações e detalhamento dos processos, incluindo proposição de fluxogramas, foi possível identificar as peculiaridades de cada um.

A partir dessa análise, conclui-se que a produção do ácido acético seria uma alternativa promissora para o Brasil, frente às possibilidades de uso e às necessidades do mercado nacional e internacional, já que é uma *commodity*.

# ÍNDICE

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1    Objetivo e estrutura do trabalho .....	1
1.2    Consequências das emissões de CO <sub>2</sub> .....	1
1.3    Potencialidades do uso do CO <sub>2</sub> .....	3
1.4    Indústria Química Brasileira .....	7
1.5    Pacto Nacional da Indústria Química .....	10
Capítulo 2 - PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA E ANÁLISE DE MERCADO.....	12
2.1    Características dos produtos.....	12
2.1.1.    Ácido acético.....	12
2.1.2.    Ácido fórmico .....	13
2.1.3.    Bicarbonato de sódio .....	13
2.2    Prospecção Tecnológica.....	15
2.2.1    Ácido acético.....	15
2.2.1.1    Análise de Artigos .....	15
2.2.1.1.1    Análise Macro .....	16
2.2.1.1.2    Análise Meso .....	18
2.2.1.1.3    Análise Micro .....	19
2.2.1.2    Análise de Patentes:.....	20
2.2.1.2.1    Análise Macro.....	20
2.2.1.2.2    Análise Meso .....	22
2.2.1.2.3    Análise Micro .....	22
2.2.2    Ácido fórmico .....	24
2.2.2.1    Análise de Artigos .....	24
2.2.2.1.1    Análise Macro .....	24
2.2.2.1.2    Análise Meso .....	27
2.2.2.1.3    Análise Micro .....	28
2.2.2.2    Análise de Patentes:.....	29
2.2.2.2.1    Análise Macro.....	29
2.2.2.2.2    Análise Meso .....	32
2.2.2.2.3    Análise Micro .....	32

2.2.3	Bicarbonato de sódio .....	34
2.2.3.1	Análise de Artigos .....	34
2.2.3.2	Análise de Patentes .....	34
2.2.3.2.1	Análise Macro .....	35
2.2.3.2.2	Análise Meso .....	37
2.2.3.2.3	Análise Micro .....	37
2.3	Análise Mercadológica .....	39
2.3.1.	Ácido Acético.....	40
2.3.2.	Ácido Fórmico.....	43
2.3.3.	Bicarbonato de Sódio.....	46
Capítulo 3 - PROJETO CONCEITUAL DAS ROTAS.....		49
3.1.	Conceitual do Ácido Acético .....	49
3.2.	Conceitual do Ácido Fórmico .....	52
3.3.	Conceitual do Bicarbonato de Sódio .....	57
Capítulo 4 - CONCLUSÕES.....		61
Capítulo 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....		63



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Emissões de gases estufa nos Estados Unidos em 2009 .....	3
Figura 2: Produtos gerados a partir de CO <sub>2</sub> .....	4
Figura 3: Posicionamento da indústria química brasileira .....	9
Figura 4: Relação entre a Produção e a Importação em toneladas .....	43
Figura 5: Consumidores mundiais de ácido fórmico – 2009 .....	44
Figura 6: Fluxograma de produção do ácido acético via catálise heterogênea .....	51
Figura 7: Fluxograma de produção de Ácido Fórmico via catálise homogênea.....	55
Figura 8: Fluxograma do processo de produção do bicarbonato de sódio a partir de CO <sub>2</sub> e NaOH.....	59

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Reações catalíticas a partir de CO <sub>2</sub> e várias fontes .....	5
Tabela 2: Faturamento líquido da indústria química mundial - dados de 2008 .....	8
Tabela 3: Distribuição, por seguimento das vendas, do bicarbonato de sódio para uma específica empresa produtora (ano 2005) .....	14
Tabela 4: Países que publicaram artigos – ácido acético .....	17
Tabela 5: Instituições que publicaram artigos – ácido acético .....	17
Tabela 6: Descrição da análise micro dos artigos – ácido acético.....	19
Tabela 7: Países depositantes de patentes – ácido acético .....	21
Tabela 8: Instituições depositantes de patentes – ácido acético .....	21
Tabela 9: Descrição da análise micro de patentes – ácido acético .....	22
Tabela 10: Países que publicaram artigos – ácido fórmico.....	25
Tabela 11: Instituições que publicaram artigos – ácido fórmico.....	26
Tabela 12: Descrição da análise micro dos artigos - ácido fórmico .....	28
Tabela 13: Países depositantes de patentes - ácido fórmico.....	30
Tabela 14: Instituições depositantes de patentes - ácido fórmico .....	31
Tabela 15: Descrição da análise micro de patentes - ácido fórmico.....	33
Tabela 16: Países depositantes de patentes - bicarbonato de sódio .....	36
Tabela 17: Instituições depositantes de patentes - bicarbonato de sódio.....	36
Tabela 18: Descrição da análise micro de patentes - bicarbonato de sódio .....	37
Tabela 19: Quadro comparativo dos processos potenciais de produção de ácido fórmico por hidrogenação homogênea.....	54

## ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Série temporal de artigos publicados – ácido acético .....	16
Gráfico 2: Taxonomia meso dos artigos – ácido acético .....	18
Gráfico 3: Série temporal de artigos publicados – ácido fórmico .....	24
Gráfico 4: Taxonomia meso de artigos - ácido fórmico .....	27
Gráfico 5: Série temporal de patentes depositadas - ácido fórmico .....	30
Gráfico 6: Taxonomia meso de patentes - ácido fórmico .....	32
Gráfico 7: Série temporal de patentes depositadas – bicarbonato de sódio .....	35
Gráfico 8: Capacidade de produção do ácido acético por país (t/ano) .....	40
Gráfico 9: Importação brasileira anual de ácido acético nos últimos 10 anos .....	41
Gráfico 10: Exportação brasileira anual de ácido acético nos últimos 10 anos .....	42
Gráfico 11: Importação brasileira anual de ácido fórmico nos últimos 10 anos .....	44
Gráfico 12: Exportação brasileira anual de ácido fórmico nos últimos 10 anos .....	45
Gráfico 13: Importação brasileira anual de bicarbonato de sódio nos últimos 10 anos ..	46
Gráfico 14: Exportação brasileira anual de bicarbonato de sódio nos últimos 10 anos ..	47

# **Capítulo 1 - INTRODUÇÃO**

## **1.1 Objetivo e estrutura do trabalho**

Este trabalho tem como objetivo a seleção de uma rota química alternativa que utilize dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) como matéria-prima para criação de um futuro empreendimento, aproveitando o cenário de investimentos proporcionado pela criação do Pacto Nacional da Indústria Química.

No Capítulo 1 apresenta-se uma introdução abordando questões relacionadas ao  $\text{CO}_2$  como as consequências das suas emissões e suas potencialidades de uso como matéria-prima, além de introduzir o cenário econômico da Indústria Química brasileira e a proposta do Pacto Nacional da Indústria Química.

O Capítulo 2 consiste na seleção e apresentação de três rotas escolhidas dentre todas listadas no capítulo anterior. Serão apresentadas a prospecção tecnológica das rotas (macro, meso e micro), além de um levantamento das importações e exportações no mercado brasileiro.

No Capítulo 3 apresenta-se mais detalhes sobre as rotas de síntese do ácido acético, ácido fórmico e bicarbonato de sódio utilizando o  $\text{CO}_2$  como reagente, bem como as condições de processo e a proposição de fluxogramas conceituais.

No Capítulo 4 são apresentadas as conclusões alcançadas pelo trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

## **1.2 Consequências das emissões de $\text{CO}_2$**

O efeito estufa é um fenômeno natural e benéfico para o planeta. Ele é responsável por manter a temperatura, principalmente no período noturno, garantindo, desta forma, a possibilidade de vida.

Os gases estufa são assim chamados por absorverem parte da radiação infravermelha refletida pela superfície da Terra, impedindo que haja sua dissipação integral para o espaço. Os principais gases estufa são o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e clorofluorcarbono (CFC).

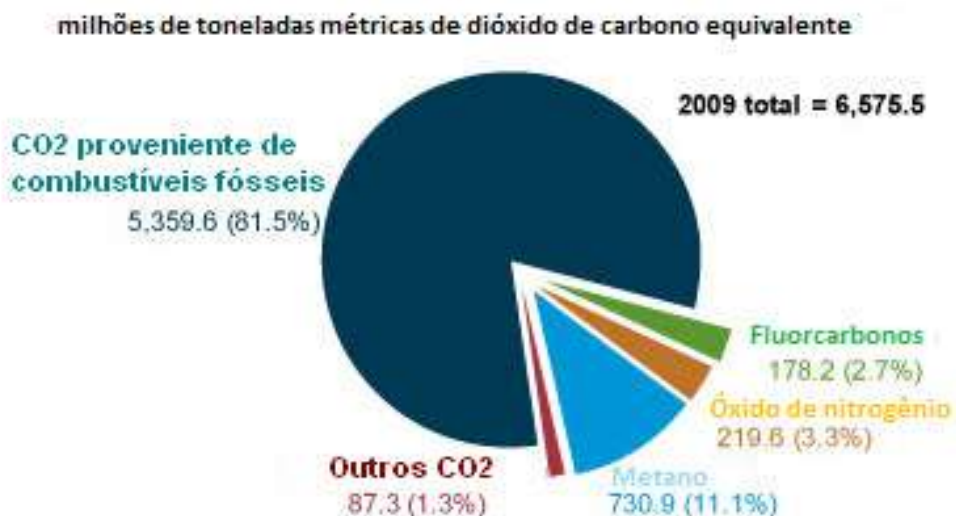
O problema ocorre quando há acúmulo desses gases na atmosfera. Desta forma, uma fração maior da radiação é retida, ampliando assim as proporções do efeito estufa natural, desestabilizando o sistema.

Esse acúmulo resulta da industrialização excessiva, inicializada na Europa com a Revolução Industrial no século XVIII e que adquiriu grandes proporções devido à produção em escala no século XX, quando uma grande quantidade de gases estufa foi emitida para a atmosfera terrestre. Esses gases intensificaram o efeito estufa, acarretando um dos maiores problemas ambientais do século XXI, o aquecimento global (INDALA, 2004).

Avaliando as informações científicas, técnicas e sócio-econômicas sobre as mudanças climáticas, observa-se que a média da temperatura global tem aumentado 0,3 a 0,6°C desde o final do século XIX (EIA, 1998 apud INDALA, 2004).

Esse aumento de temperatura pode causar profundas mudanças climáticas em todo o planeta, acarretando graves problemas ambientais como: mudança nos padrões dos ventos, aumento das precipitações, aumento do nível do mar ameaçando comunidades costeiras, aumento do número de ciclones e fortes tempestades, secas, forte ressecamento do solo, dentre outros.

A emissão de CO<sub>2</sub> nos Estados Unidos em relação à de outros gases estufa é apresentada na Figura 1.



**Figura 1: Emissões de gases estufa nos Estados Unidos em 2009**

Fonte: Adaptado de U. S. Energy Information Administration - EIA, 2011.

O CO<sub>2</sub> é um dos principais responsáveis pelo agravamento do efeito estufa na atmosfera devido a sua presença predominante nas emissões de gases como se pode ver na figura 1. Esse fenômeno é decorrência do desenvolvimento das atividades humanas, da queima de combustíveis fósseis (petróleo, gás natural, carvão), das queimadas e do crescente número de indústrias, usinas e refinarias.

Visando à diminuição da emissão de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, há muitos estudos para a captura e o seqüestro do mesmo, uma vez que pode ser utilizado em diversos processos, participando como reagente em diversas rotas químicas. Porém, a capacidade da Indústria Química é muito restrita face ao volume de CO<sub>2</sub>. De qualquer forma, essas novas tecnologias associadas a muitas outras podem minimizar a liberação desse gás para a atmosfera, podendo significar uma alternativa para frear o aumento do aquecimento global.

### 1.3. Potencialidades do uso do CO<sub>2</sub>

O dióxido de carbono pode ser utilizado como reagente em processos bioquímicos, de redução fotocatalítica, de conversão eletrocatalítica e processos químicos catalíticos

homogêneos ou heterogêneos. Há diversas formas para sua captura e posterior utilização nesses processos, como por exemplo, absorção por reagentes, separação por membranas e adsorção por sólidos. Muitos desses processos estão sendo estudados, porém poucos já atingiram aplicação industrial (INDALA, 2004).

O CO<sub>2</sub> é uma molécula termodinamicamente estável e as rotas de síntese em que atua como reagente, normalmente são endotérmicas. A Figura 2 mostra os produtos gerados via CO<sub>2</sub> como matéria-prima, dentre os quais temos: dimetil carbonato (DMC), ácido fórmico, ácido acético, ésteres, formamidas, gás de síntese, bicarbonato de sódio, metanol, etanol, alquil-carbonatos, ésteres de ácido carbônico, lactonas, ácidos carboxílicos, isocianatos, policarbonato, policarbonato alifático e etc (OMAE, 2006 apud AQUINO, 2008).

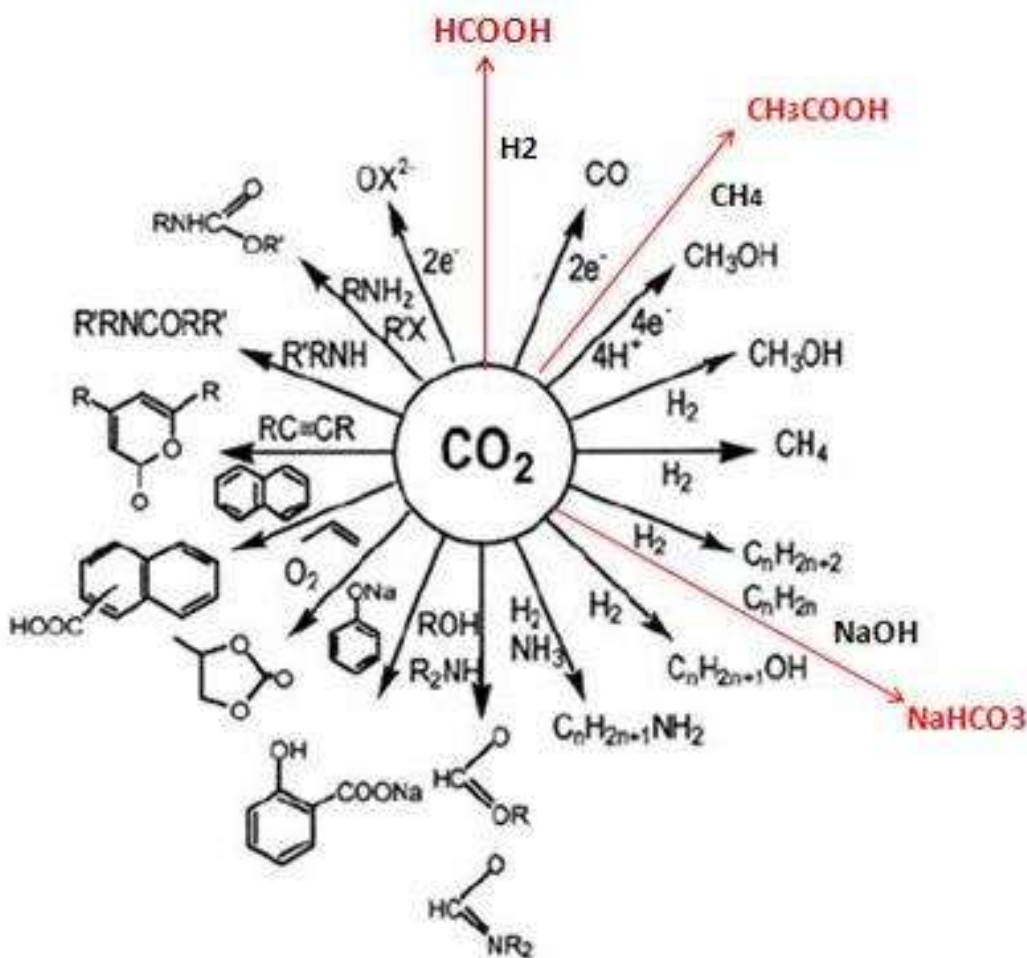


Figura 2: Produtos gerados a partir de CO<sub>2</sub>

Fonte: Adaptado de INDALA, 2004.

A tabela a seguir apresenta algumas reações catalíticas nas quais o dióxido de carbono é utilizado como reagente na síntese de produtos orgânicos. As reações incluem hidrogenação, carboxilação, hidrólise, redução fotocatalítica, reforma catalítica, dentre outras.

**Tabela 1: Reações catalíticas a partir de CO<sub>2</sub> e várias fontes**

<b>Hidrogenação</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>● <math>\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}</math></li> <li>● <math>2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>● <math>\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3</math></li> </ul>	Metanol Etanol Dimetil éter
<b>Síntese de Hidrocarboneto</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>● <math>\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>● <math>2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}</math></li> </ul>	Metano e HC superiores Etileno e olefinas superiores
<b>Síntese de Ácido Carboxílico</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>● <math>\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}</math></li> <li>● <math>\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}</math></li> </ul>	Ácido Fórmico Ácido Acético
<b>Síntese de Grafite</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>● <math>\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}</math></li> <li>● <math>\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2</math></li> <li>● <math>\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}</math></li> </ul>	Grafite
<b>Síntese de Amina</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>● <math>\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}</math></li> </ul>	Metilamina e aminas superiores
<b>Hidrólise e Redução Fotocatalítica</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>● <math>\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2</math></li> <li>● <math>\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + \frac{1}{2} \text{O}_2</math></li> <li>● <math>\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{O}_2</math></li> </ul>	Metanol Ácido Fórmico Metano
<b>Outras reações</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>● <math>\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}</math></li> <li>● <math>\text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 + \text{CO}</math></li> <li>● <math>\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CO} + \text{H}_2</math></li> </ul>	Estireno Propileno Gás de Síntese

Fonte: Adaptado de INDALA, 2004.

As reações de hidrogenação produzem alcoóis, as de síntese de hidrocarbonetos produzem parafinas e olefinas, as de hidrólise podem produzir alcoóis e ácidos orgânicos e as de síntese de amina produzem metilaminas e aminas de ordem superior. O dióxido de carbono serve como fonte de oxigênio para a produção de etilbenzeno e estireno, assim como pode ser utilizado em reações de desidrogenação e reforma (INDALA, 2004).



Alguns dos processos apresentados na Figura 2 serão caracterizados sucintamente a seguir. As principais variáveis como temperatura, pressão, catalisador utilizado, reagentes e produtos da reação serão abordados com mais detalhes no Capítulo 3 para três processos selecionados dentre os apresentados abaixo.

Uma das rotas mais pesquisadas é a síntese de metanol a partir da hidrogenação de gás carbônico. Ela tem sido objeto de estudo por se tratar de uma oportunidade de sequestro de CO<sub>2</sub>. Nesse processo, a reação de formação de metanol é a que ocorre majoritariamente e, como reação secundária, há a formação de monóxido de carbono (CO) e água. Porém, como o metanol também pode ser obtido pela hidrogenação do CO, há o aumento do rendimento da reação, uma vez que parte desse é convertido, gerando o produto principal (AQUINO, 2008).

A síntese do dimetilcarbonato (DMC) a partir de dióxido de carbono e metanol é de grande importância não apenas pela redução da emissão de CO<sub>2</sub>, mas por ser uma rota alternativa ambientalmente interessante uma vez que a principal reação de obtenção do DMC é a partir de metanol e fosgênio, que é um reagente muito tóxico e explosivo. (MA *et al*, 2009).

O processo convencional para a produção do gás de síntese é a reforma a vapor. Porém, esse processo demanda um gasto muito grande de energia, além de emitir gás carbônico, agravando a questão do aquecimento global. A rota de síntese através de CO<sub>2</sub> e metano, conhecida como reforma seca, apresenta-se como uma rota alternativa para esse processo, uma vez que possui um grande benefício ambiental, envolvendo o uso de dois gases estufa (CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>) como reagentes (AQUINO, 2008).

Pelo mesmo motivo, a síntese do ácido acético obtido através de CO<sub>2</sub> e metano é uma rota ambientalmente vantajosa. Em contrapartida, a produção convencional de ácido acético a partir da carbonilação do metanol é uma rota que possui baixo custo devido a ampla escala do processo, porém envolve várias etapas reacionais e apresenta alta toxicidade.

Subproduto da síntese do ácido acético, o ácido fórmico, possui diversas aplicações. No Brasil, existe uma grande demanda por esse produto que não é suprida pelo mercado

nacional. Assim, diversos processos de produção têm sido desenvolvidos a fim sanar essa necessidade. Dentre os quais podemos citar a hidrogenação do dióxido de carbono.

O bicarbonato de sódio pode ser sintetizado a partir do  $\text{CO}_2$  através da sua dissolução em hidróxido de sódio (NaOH) ou em carbonato de sódio e posterior precipitação. Porém, esse composto, quando misturado com ácido, sofre uma reação reversa, formando novamente o dióxido de carbono, além do sal do ácido e água. Por essa capacidade é usado na culinária como agente levedante (fermentos químicos) e em extintores de incêndios.

A introdução de novas rotas para a obtenção de produtos químicos a partir do dióxido de carbono requer extensivos estudos para identificar as principais barreiras, bem como encontrar soluções que melhorem desempenho, custo, segurança, aspectos ambientais e aceitabilidade do mercado (AQUINO, 2008).

#### **1.4. Indústria Química Brasileira**

A indústria química brasileira é um dos setores mais importantes e dinâmicos de nossa economia, ocupando a nona posição no ranking mundial. Em 2008, estima-se que sua participação no PIB foi de 3,1% faturando o que corresponde a US\$ 122 bilhões, como podemos observar na Tabela 2.

**Tabela 2: Faturamento líquido da indústria química mundial - dados de 2008**

US\$ bilhões

País	Faturamento
Estados Unidos	689
China	549
Japão	298
Alemanha	263
França	159
Coréia	133
Reino Unido	123
Itália	123
<b>Brasil</b>	<b>122</b>
Índia	98
Holanda	82
Rússia	78
Espanha	75

Total mundial estimado: US\$ 3,7 trilhões

**Fonte: ACC, CEFIC, ABQUIM, 2008 apud Pacto Nacional da Indústria Química, 2010.**

Essa indústria é considerada estratégica não somente por sua capacidade de geração de postos de trabalho qualificado e renda, mas também pela sua contribuição às demais atividades econômicas e ao consumo. Os produtos químicos podem ser encontrados na agricultura, na mineração, na extração de petróleo, na indústria, no setor de transportes, nos segmentos de serviços e em grande parte das embalagens. Por esses motivos o setor apresenta taxas de expansão superiores às taxas de crescimento do PIB (ABIQUIM, 2010).

O crescimento econômico brasileiro observado nos últimos anos e a perspectiva de sua continuidade possibilitam importantes desafios e oportunidades para a indústria química do país. Estima-se que no período de 2010 a 2020 haverá crescimento econômico tanto na área de produtos químicos de uso industrial como nos demais seguimentos químicos (adubos, fertilizantes, defensivos agrícolas, fibras artificiais e sintéticas, higiene pessoal, perfumaria, cosméticos, produtos de limpeza, produtos farmacêuticos, tintas, esmaltes e vernizes).

Porém, nas últimas décadas os investimentos nesse setor se mantiveram muito inferiores às necessidades do país. Com isso, empregos qualificados deixaram de ser criados, a produção nacional manteve-se abaixo das necessidades e oportunidades de investimento e desenvolvimento tecnológico não foram aproveitadas integralmente. O resultado disso foi o déficit comercial de produtos químicos no Brasil, como pode ser observado na figura abaixo (ABIQUIM, 2010).



**Figura 3: Posicionamento da indústria química brasileira**

**Fonte: ABIQUIM, 2010.**

De fato, essa situação de forte dependência da indústria química brasileira com relação a importação e baixa taxa de exportação passou a constituir um efetivo gargalo à continuidade do crescimento da economia e fonte adicional de vulnerabilidade externa da economia como um todo (BASTOS, 2011).

Para reverter esse quadro é necessário corrigir uma série de fatores que prejudicam a competitividade da indústria nacional tais como: infraestrutura, tributos, juros, câmbio e matérias-primas mais baratas que as dos outros países. Desta forma, o produto final brasileiro possuirá custo de produção menor, tornando-se competitivo no cenário internacional.

## 1.5. Pacto Nacional da Indústria Química

Considerando o exposto acima, a Indústria Química representada pela ABIQUIM propôs o Pacto Nacional da Indústria Química. Esse documento apresenta uma proposta de superação das barreiras que impedem o alcance do potencial de investimentos e de desenvolvimento associados ao crescimento da indústria química brasileira. O Pacto envolve um conjunto de compromissos da indústria química com o desenvolvimento econômico e social do país e o estabelecimento de condições favoráveis aos investimentos setoriais, apontando os obstáculos que freiam as decisões dos investidores nacionais e estrangeiros e quantificando os investimentos necessários (ABIQUIM, 2010).

Esse documento elaborado pelo economista João Furtado envolve um conjunto de compromissos da indústria química, baseados nas diretrizes estratégicas estabelecidas pelo *Council of Chemical Associations*, são eles:

- Continuar a desenvolver padrões de conduta elevados e promover a sustentabilidade;
- Impulsionar, a partir da realização de investimentos, o crescimento econômico brasileiro e a sustentabilidade econômica de longo prazo;
- Desenvolver tecnologias, inovar com produtos e soluções avançadas;
- Elevar os padrões de gestão, de responsabilidade fiscal e de produtividade;
- Promover continuamente a qualificação dos trabalhadores da indústria química e contribuir para a formação de pessoas nos setores relacionados.

Para apoiar esse conjunto de compromissos são requeridas as seguintes condições:

- Matérias-primas competitivas em preço, disponibilidade de volume e prazos estabelecidos nos contratos;
- Solução das distorções do sistema tributário, desoneração da cadeia, isonomia tributária com sucedâneos e defesa contra a concorrência desleal;
- Infraestrutura logística, especialmente no que se refere à distribuição de gás e à disponibilidade de portos, rodovias e outras soluções modais;
- Apoio decisivo do estado ao desenvolvimento tecnológico e à inovação;

- Acesso ao crédito para fortalecimento da cadeia, para as exportações e para o desenvolvimento tecnológico e a inovação.

Com a aplicação do Pacto o país poderá ganhar uma série de benefícios tais como:

- Contribuição ativa para o alcance dos objetivos estratégicos do desenvolvimento brasileiro;
- Criação de mais de 2 milhões de empregos, incluindo os diretos, os indiretos e o efeito-renda;
- Aumento da atratividade do país para investimentos externos diretos;
- Aumento da importância do Brasil no comércio internacional;
- Redução da vulnerabilidade externa;
- Agregação de valor aos insumos oriundos do pré-sal;
- Ampliação do potencial de aproveitamento dos recursos da biomassa, por meio da química dos renováveis;
- Estímulo ao desenvolvimento do setor de bens de capital;
- Criação e desenvolvimento de tecnologia, com cultura de inovação e pesquisa;
- Fortalecimento do mercado de capitais, com empresas químicas mais fortes;
- Conquista de uma posição de liderança mundial em sustentabilidade.

Com isso, pretende-se substituir as importações e ampliar as exportações de modo a reverter o déficit comercial observado na balança de produtos químicos. Porém, isso não significa a substituição das importações de todos os produtos químicos adquiridos pelo país, mas de apenas alguns, aproveitando o potencial da biomassa e as oportunidades criadas pela futura exploração do pré-sal. O objetivo é posicionar a indústria química brasileira entre as cinco maiores do mundo, tornando o país superavitário em produtos químicos e líder em química verde.

Nesse contexto, os processos que utilizam o CO<sub>2</sub> como matéria-prima são alternativas interessantes por aproveitar esse gás proveniente do pré-sal e produzir substâncias químicas de interesse para o mercado brasileiro através de um processo renovável. Assim, além de encontrar uma destinação final para o CO<sub>2</sub>, essas rotas poderão ajudar nos processo de eliminação do déficit comercial do país e no aumento da exportação.

## **Capítulo 2 - PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA E ANÁLISE DE MERCADO**

Foram selecionados três produtos a fim de aprofundar a análise dos seus processos. São eles: ácido acético, ácido fórmico e bicarbonato de sódio. O critério de seleção adotado consistiu em priorizar processos químicos diretos, menos difundidos e que possuem CO<sub>2</sub> como matéria-prima principal.

Neste capítulo serão abordadas a prospecção tecnológica e a análise de mercado dos produtos em questão com o objetivo de avaliar o andamento das pesquisas e o posicionamento do mercado brasileiro em relação aos mesmos, além de apresentar suas principais características e aplicações.

### **2.1 Características dos produtos**

#### **2.1.1. Ácido acético**

O ácido acético, fórmula química CH<sub>3</sub>COOH, também conhecido como ácido etanóico, é um ácido orgânico fraco, corrosivo e de odor forte, que possui um papel importante na família dos ácidos orgânicos, uma vez que pode ser utilizado para obter uma ampla gama de produtos. Ele pode ser encontrado nas águas dos oceanos, salmouras de campos petrolíferos, na chuva e em pequenas concentrações em líquidos de algumas plantas e animais.

Industrialmente é utilizado na decapagem, na indústria farmacêutica e também pode ser usado como acidulante, como condimento (vinagre - solução de ácido acético de 5 a 18% em massa), como intermediário químico para a produção de acetato de vinila, amplamente utilizado na indústria de tintas; anidrido acético, importante agente de acetilação; acetato de celulose usado em filtros de grande absorção e na indústria têxtil; ácido monoclorado (MCA), utilizado na produção de adesivos, espessantes e cosméticos e ésteres de acetato, como acetato de etila, acetato de n-butila e acetato de iso-propila ou, ainda, como solvente na produção de ácido tereftálico (PTA), sendo que

essa última vem aumentando devido ao aumento da demanda de polietileno tereftalato (PET).

A capacidade de produção global de ácido acético gira em torno de 11 milhões de toneladas por ano, sendo que aproximadamente metade do ácido produzido no mundo é proveniente da China. Ele pode ser aplicado em uma série de processos industriais como vimos anteriormente, porém cerca de 45% de todo o ácido acético produzido em 2011 na Europa destinou-se a produção de acetato de vinila, 15% ácido tereftálico, 15% para anidrido acético, 10% para ésteres acetato e 15% para a produção de outros produtos (ICIS, 2012).

### **2.1.2. Ácido fórmico**

O ácido fórmico, de nomenclatura IUPAC ácido metanóico e fórmula química  $\text{HCOOH}$ , é o mais simples dos ácidos carboxílicos. Apresenta-se em forma líquida, transparente e com odor irritante, sendo altamente corrosivo e inflamável. É completamente miscível em água e, parcialmente, em hidrocarbonetos. Pode ser instável em determinadas condições, decompondo-se em monóxido de carbono e água ou em dióxido de carbono e hidrogênio.

É utilizado na fabricação da borracha natural, no processamento do couro e na indústria têxtil, uma vez que promove maior penetração da cor dos tecidos. Devido a sua grande reatividade, é usado na produção de fármacos, corantes, ingredientes de perfumes e aromas.

### **2.1.3. Bicarbonato de sódio**

O bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) também conhecido como hidrogênio carbonato de sódio, carbonato ácido de sódio ou baking soda é um sólido cristalino de cor branca, encontrado normalmente na forma de finas partículas. O produto é instável no ar principalmente em temperaturas acima de  $50^\circ\text{C}$ , desprendendo gás carbônico (INDUKERN, 2011).



Esse produto é bastante requisitado no setor industrial em diferentes tipos de processos como: preparação de rações animais, bebidas e sais efervescentes, como reagente de laboratório, na eletrodeposição de ouro e platina, em curtumes, no tratamento de lã e da seda, em extintores de incêndio, como princípio ativo em inúmeros antiácidos (por ingestão) e para hemodiálise. Também é utilizado como fermento químico na produção industrial de bolos, biscoitos e massas, em indústrias cerâmicas, na preservação da manteiga e de madeiras, no setor de produtos odontológicos, nas indústrias de polímeros, cosméticos, detergentes, papel e celulose e como matéria-prima pela indústria química (CUNHA *et al*, 2009).

Na tabela abaixo encontra-se a distribuição das principais aplicações do bicarbonato de sódio classificada por seguimento de venda. Constata-se que a maior parte da produção é destinada à indústria alimentícia, onde se destaca sua participação como fermento químico.

**Tabela 3: Distribuição, por seguimento das vendas, do bicarbonato de sódio para uma específica empresa produtora (ano 2005)**

Segmento	% das vendas
Alimentos	30%
Nutrição animal	12%
Extintores	12%
Farmacêutico	8%
Hemodiálise	5%
Outros	30%
Total	100%

**Fonte: CUNHA *et al*, 2009.**

## **2.2 Prospecção Tecnológica**

Os exercícios de prospecção buscam entender os mecanismos que orientam o futuro, além de promover transformações, negociar espaços e dar direção e foco às mudanças. Estes estudos são conduzidos de modo a “construir conhecimento”, buscando agregar valor às informações do presente, de modo a transformá-las em conhecimento e subsidiar as tomadas de decisão e os formuladores de políticas destacando rumos e oportunidades para os diferentes atores sociais (CGEE, 2009 apud MENDONÇA, 2010).

A fim de levantar de forma quantitativa e qualitativa o atual estágio dos processos selecionados, antecipar e entender os rumos que esses irão tomar foi traçada a perspectiva do setor de produção no período considerado como de médio à longo prazo.

Foi feita uma busca de artigos científicos em uma base de pesquisas bibliográficas de estudos científicos que engloba todas as áreas do conhecimento, a Web of Science, disponível através do Portal de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Portal CAPES). A busca pelas patentes foi realizada a partir da base Derwent Innovation Index que oferece resumo e indexação adicional dos documentos originais de 40 escritórios de patentes do mundo, disponível também através do Portal CAPES.

### **2.2.1 Ácido acético**

#### 2.2.1.1 Análise de Artigos

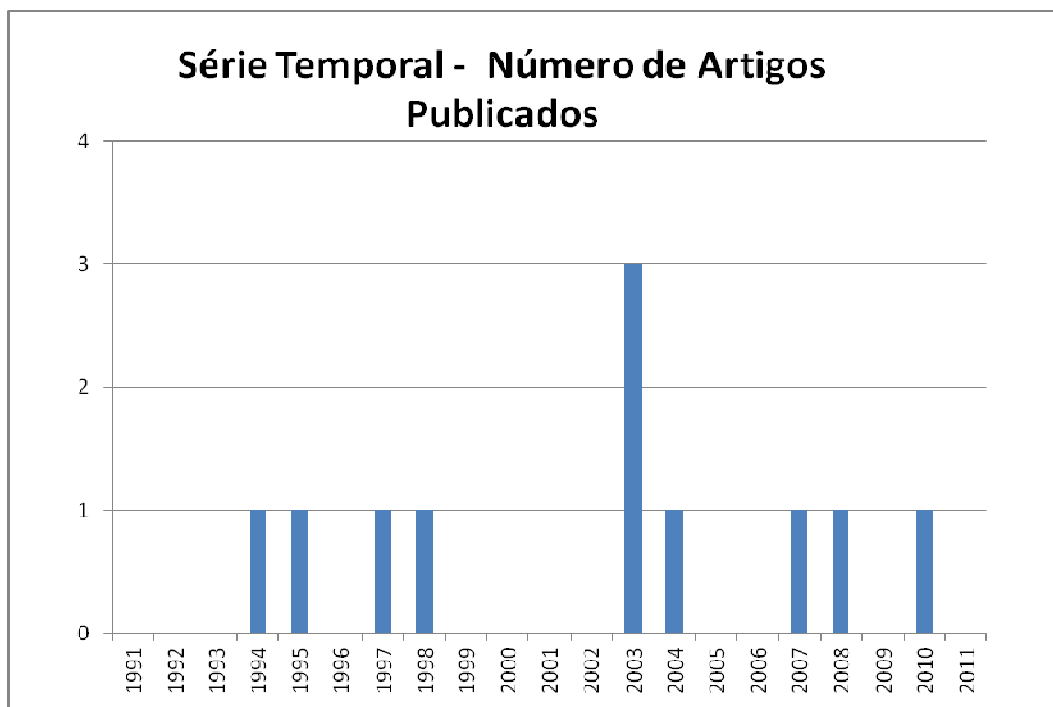
A busca por artigos contendo ácido acético e dióxido de carbono apenas no título foi realizada no período de janeiro de 1991 a dezembro de 2011 aplicando a seguinte metodologia (ti=(“(acetic acid or ethanoic acid or CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H or CH<sub>3</sub>COOH) and (carbon dioxide or CO<sub>2</sub> or carbonic gas)”)). Foram encontrados um total de 54 artigos envolvendo essas palavras chaves.

Após a análise desses artigos, observou-se que apenas 11 deles estavam relacionados a produção de ácido acético utilizando CO<sub>2</sub> como matéria-prima. Assim, a partir desse universo foi possível a realização da análise a seguir.

### 2.2.1.1.1 Análise Macro

➤ Análise por ano:

O gráfico abaixo mostra a série histórica, em número de artigos publicados por ano envolvendo a produção de ácido acético utilizando CO<sub>2</sub> como matéria-prima em todo o mundo.



**Gráfico 1: Série temporal de artigos publicados – ácido acético**

**Fonte: Web of Science, 2011.**

Através da análise do gráfico anterior é possível notar que o número de publicações disponíveis na Web Science ao longo do período pesquisado foi muito baixo. Fato que pode ser comprovado se tomado como referência o ano de 2003, quando fora registrado o maior número de publicações, apenas três. Logo, é possível constatar que não houve um interesse relevante no estudo dessa rota nos últimos 20 anos.

➤ Análise por país:

A tabela abaixo mostra os países que publicaram artigos envolvendo o processo de interesse.

**Tabela 4: Países que publicaram artigos – ácido acético**

<b>Número de Artigos publicados</b>	<b>País</b>
5	China
4	Japão
2	EUA

Fonte: Web of Science, 2011.

China e Japão são os países que se destacam quanto ao número de publicações relacionadas à produção de ácido acético a partir de CO<sub>2</sub>, possuindo juntos 82% das publicações. Em relação à China, esse resultado já era esperado, pois a mesma consome em torno de 60% da produção mundial de ácido acético.

➤ Análise por instituição:

A tabela a seguir mostra as instituições que publicaram artigos científicos nesta área.

**Tabela 5: Instituições que publicaram artigos – ácido acético**

<b>Número de Artigos publicados</b>	<b>Instituição</b>
4	Taiyuan Univ Technol
2	Hiroshima Univ
1	Kyushu Univ
1	N Carolina State Univ
1	Nagoya Univ
1	Univ Calif Berkeley
1	Tianjin Univ

Fonte: Web of Science, 2011.

Nota-se que a instituição que mais se destaca é chinesa. Esse resultado era previsto já que esse país foi o que mais publicou artigos relacionados à síntese de ácido acético a partir da rota desejada.

#### 2.2.1.1.2 Análise Meso

Após a leitura dos resumos dos 11 artigos selecionados, foi proposta a taxonomia ilustrada no gráfico a seguir.



**Gráfico 2: Taxonomia meso dos artigos – ácido acético**

Fonte: Web of Science, 2011.

Através do gráfico acima nota-se que não houve uma classificação taxonômica dominante dentre os poucos artigos que se enquadravam no critério de seleção de rotas. Os estudos relativos ao processo em si ou a inovações com o catalisador representam praticamente o mesmo percentual das publicações enquanto a taxonomia modelo teórico representa uma parcela um pouco menor.

Os artigos classificados como processo tratam, em sua maioria, das diferentes condições reacionais e do tipo de tecnologia de reação entre o  $\text{CO}_2$  e o  $\text{CH}_4$ . Já os que envolvem catalisador buscam estudar as conversões obtidas quando se usam diferentes complexos catalíticos. Por fim, os artigos classificados como modelo teórico estudam o comportamento reacional com base na Teoria da Densidade Funcional.

### 2.2.1.1.3 Análise Micro

Seguindo a classificação taxonômica, foram selecionados cinco exemplos dos artigos mais comumente encontrados para serem descritos na análise micro apresentada a seguir.

**Tabela 6: Descrição da análise micro dos artigos – ácido acético**

<b>Título</b>	<b>Ano</b>	<b>País</b>	<b>Análise Meso</b>	<b>Análise Micro</b>
Efficient Synthesis of Ethanol and Acetic Acid from Methane and Carbon Dioxide with a Continuous, Stepwise Reactor	2010	China	Processo	Síntese de ácido acético em um reator duplo através da tecnologia de reação em etapas, onde primeiro ocorre a dissociação do CH <sub>4</sub> e depois a inserção do CO <sub>2</sub> nos radicais metil. Sendo que o rendimento ótimo do processo foi obtido para temperatura de 453 K, 2 MPa e tempo de reação de 200 s .
Thermodynamics of Direct Synthesis of Acetic Acid from CH <sub>4</sub> and CO <sub>2</sub> by a Two-Step Isothermal Reaction Sequence on Co/Pd Catalysts	2008	China	Método Teórico	Através de um estudo baseado na Teoria de Densidade Funcional, a termodinâmica da síntese direta de ácido acético a partir de CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> por uma sequência de reações isotérmicas, em duas etapas a pressão atmosférica utilizando Co / Pd como catalisador foi investigada. O resultado encontrado estava em acordo com o resultado experimental.
Theoretical calculation for interaction of CO <sub>2</sub> with center dot H and center dot CH <sub>3</sub> in synthesis of acetic acid from CH <sub>4</sub> and CO <sub>2</sub>	2007	China	Método Teórico	As reações de CO <sub>2</sub> com os radicais H e CH <sub>3</sub> foram sistematicamente investigadas usando a Teoria de Densidade Funcional da química quântica. Os mecanismos dessas reações foram obtidos a fim de obter ácido acético como produto principal. Ao fim do estudo constatou-se que os resultados calculados estavam de acordo com os

Título	Ano	País	Análise Meso	Análise Micro
				resultados experimentais.
Direct catalytic formation of acetic acid from CO <sub>2</sub> and methane	2003	EUA	Processo	Formação de ácido acético em fase gasosa a partir de uma mistura equimolar de dióxido de carbono e metano com temperatura em torno de 400°C utilizando catalisador sólido a base de Pt apresenta rendimento muito baixo de 1.5×10 <sup>-6</sup> %.
Palladium-Catalyzed acetic-acid synthesis from methane and carbon-monoxide or dioxide	1995	Japão	Catalisador	Com o objetivo de converter diretamente metano e CO <sub>2</sub> em ácido acético estudou-se o uso do complexo catalítico Pd (OAc) (2) / Cu (OAc) (2) / O-2/CF <sub>3</sub> COOH. Constatou-se que esse catalisador proporcionou conversão com alta eficiência.

Pode-se observar pela análise acima que a reação mais estudada para a produção do ácido acético é a da metanação do gás carbônico. Os estudos dessa reação diferenciam-se em variáveis do processo, catalisador proposto para diminuir a energia de ativação da reação ou estudo termodinâmico e teórico da mesma.

#### 2.2.1.2 Análise de Patentes:

A busca por patentes foi realizada com ácido acético e dióxido de carbono apenas no título através da seguinte metodologia (ti="(acetic acid or ethanoic acid or CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H or CH<sub>3</sub>COOH) and (carbon dioxide or CO<sub>2</sub> or carbonic gas)"). Analisando o período de janeiro de 1991 a dezembro de 2011, foram encontradas 52 patentes envolvendo essas palavras chaves.

Após a análise das patentes encontradas, observou-se que apenas três delas satisfaziam o critério desejado.

##### 2.2.1.2.1 Análise Macro

➤ Análise por ano:

Através da análise temporal das patentes nos últimos 20 anos, registrou-se a ocorrência de apenas três patentes depositadas nos anos de 2002, 2010 e 2011. Assim, conclui-se que em boa parte do período pesquisado não houve registro de depósito, o que pode significar uma falta de interesse pelo estudo dessa rota.

➤ Análise por país:

A tabela a seguir apresenta os países que depositaram patentes envolvendo o processo de interesse.

**Tabela 7: Países depositantes de patentes – ácido acético**

<b>Número de Patentes publicadas</b>	<b>País</b>
1	Coréia do Norte
1	Japão
1	EUA

Fonte: Derwent Innovation, 2011.

Através de uma análise da tabela anterior, nota-se que o número de patentes depositadas foi muito baixo e, portanto, não houve uma contribuição expressiva de nenhum dos países citados. Mas a China e os Estados Unidos, que são os maiores produtores, estão presentes entre eles.

➤ Análise por instituição:

A tabela a seguir mostra as instituições responsáveis pelos depósitos das patentes.

**Tabela 8: Instituições depositantes de patentes – ácido acético**

<b>Número de Patentes publicadas</b>	<b>Instituição</b>
--------------------------------------	--------------------



1	Univ Jilin (UYJI)
1	Koyanaka H (Koya-Individual)
1	Council Sci & Ind Res (CSIR)

Fonte: Derwent Innovation, 2011.

Analisando-se a tabela acima percebe-se que duas das instituições citadas são diretamente ligadas a área de pesquisa, já que trata-se de uma patente individual e de uma depositada por uma universidade. A terceira instituição é o Conselho de Pesquisa Científica e Industrial, o que demonstra intenção de investimento nessa rota em escala industrial.

#### 2.2.1.2.2 Análise Meso

Através da análise meso das três patentes selecionadas pode-se observar que duas delas estão relacionadas à descrição dos processos de obtenção do ácido acético utilizando dióxido de carbono como matéria-prima e apenas uma trata das inovações no catalisador.

As patentes classificadas como processo possuem abordagens bem diferentes. Uma delas especifica as faixas de temperatura e pressão operacionais enquanto a outra descreve principalmente os íons que devem estar presentes no meio reacional para possibilitar a conversão desejada. Por sua vez, a outra patente trata do uso de um catalisador a base de ferro e estanho na ausência de promotores que podem iniciar um processo de corrosão.

#### 2.2.1.2.3 Análise Micro

Segue abaixo a análise micro das três patentes selecionadas.

**Tabela 9: Descrição da análise micro de patentes – ácido acético**

Título	Ano	País	Análise Meso	Análise Micro
--------	-----	------	--------------	---------------

Título	Ano	País	Análise Meso	Análise Micro
Conversion method of carbon dioxide into acetic acid involves contacting carbon dioxide and oxygen with aqueous solution consists of manganese ion, chromium ion, and/or cobalt ion in the presence of manganese oxide.	2011	Japão	Processo	Produção de ácido acético a partir da reação de CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> em solução aquosa com os íons Mg, Cr e/ou Co em presença de óxido de manganês. A vantagem é que grande parte do CO <sub>2</sub> é convertido a ácido acético e não há geração de subprodutos tóxicos.
Preparation of mixed solution of formic acid and acetic acid involves adding distilled water to ferric nanopowder catalyst, passing carbon dioxide to obtained mixture, carrying out hydrothermal reaction, cooling and filtering.	2010	Coréia do Norte	Processo	Obtenção de solução mista de ácido acético e ácido fórmico através de uma reação hidrotermal com agitação que opera com pressões na faixa de 0,1-1,6 MPa e temperatura na faixa de 80-240°C.
Preparation of acetic acid or methyl acetate involves reacting methanol in presence of catalyst and in absence of iodide promoter and carbon dioxide, with nitrile or nitro compound as solvent.	2002	EUA	Catalisador	Ácido acético ou acetato de metila são produzidos usando um catalisador mais barato em relação aos usados usualmente, constituído de ferro e estanho, e na ausência de promotores de iodeto que são corrosivos e monóxido de carbono.

Pode-se observar que as duas patentes mais novas, datadas dos últimos dois anos, são referentes a taxonomia “processos” e a patente mais antiga refere-se a utilização de um novo catalisador. Esse cenário sugere que as condições de processo são o fator limitante para tornar essa síntese mais eficiente, por isso, as patentes mais recentes são nessa linha de pesquisa.

## 2.2.2 Ácido fórmico

### 2.2.2.1 Análise de Artigos

Como resultado da busca por artigos com ácido fórmico e dióxido de carbono apenas no título (ti=(“(formic acid or methanoic acid or HCOOH) and (carbon dioxide or co2 or carbonic gas)”)) no período de janeiro de 1991 a dezembro de 2011, foram encontrados um total de 95 artigos envolvendo essas palavras chaves.

Após a análise desses artigos, constatou-se que apenas 52 deles estavam relacionados à rota química para obtenção de ácido fórmico utilizando CO<sub>2</sub> como matéria-prima. A partir desse universo foi possível a realização da análise a seguir.

#### 2.2.2.1.1 Análise Macro

##### ➤ Análise por ano:

O gráfico abaixo mostra a série histórica, em número de artigos publicados por ano envolvendo a produção de ácido fórmico utilizando CO<sub>2</sub> como matéria-prima em todo o mundo.

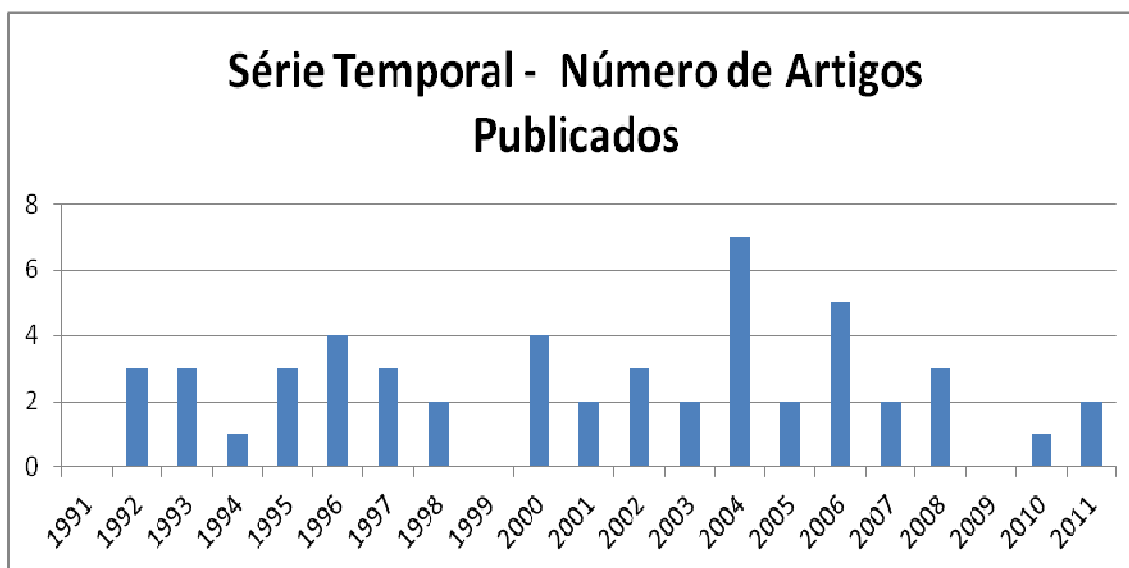


Gráfico 3: Série temporal de artigos publicados – ácido fórmico

Fonte: Web of Science, 2011.

Através da análise do gráfico anterior, é possível notar interesse no estudo desse tema nos últimos 10 anos, face à análise conduzida com o ácido acético. Destaca-se o ano de 2004, em que foram publicados 7 artigos.

➤ Análise por país:

A tabela abaixo mostra os países que publicaram artigos envolvendo o processo de interesse.

**Tabela 10: Países que publicaram artigos – ácido fórmico**

<b>Número de Artigos publicados</b>	<b>País</b>
17	China
13	Alemanha
7	Japão
6	Rússia
4	EUA
3	França
2	Grã-Bretanha
1	Hungria
1	Coreia
1	Canadá
1	Itália
1	Espanha
1	Itália
1	Suíça

Fonte: Web of Science, 2011.

Analisando o exposto acima, é notório que a China foi o país que mais se destacou quanto ao número de publicações relacionadas à produção de ácido fórmico utilizando o dióxido de carbono como matéria-prima, seguida da Alemanha, o que era esperado já que se tratam dos maiores produtores mundiais de ácido fórmico (BIZZARI, 2010).

➤ Análise por instituição:

A tabela a seguir mostra as instituições com maior número de artigos científicos publicados em ordem decrescente.

**Tabela 11: Instituições que publicaram artigos – ácido fórmico**

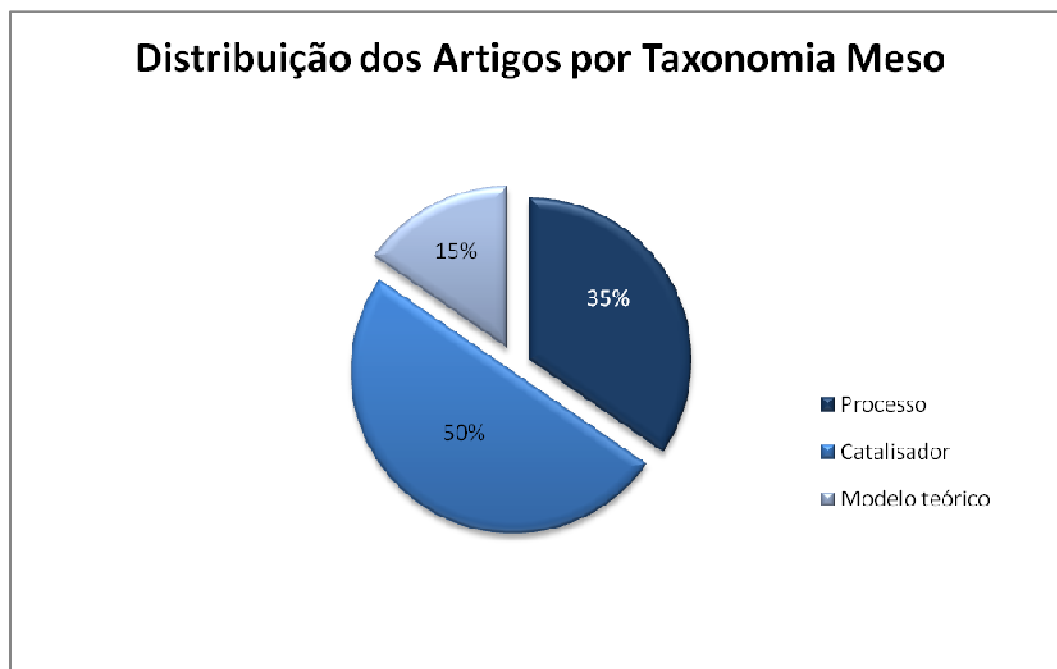
<b>Número de Artigos publicados</b>	<b>Instituição</b>
5	Zhejiang Univ
5	Zhejiang Educ Inst
5	Hong Kong Polytech Univ
4	UNIV JENA
3	Moscow MV Lomonosov State Univ
3	UNIV STRASBOURG 1
2	Tianjin Univ
2	SCIENCE PARK
2	Kyoto Univ
2	Hangzhou Univ
2	UNIV OKLAHOMA
2	Tamkang Univ
2	Florida Int Univ
2	Kumamoto Univ
2	UNIV REGENSBURG
2	Univ Dortmund
2	Russian Acad Sci
2	Sachtleben Chem GmbH
30	Outros

Fonte: Web of Science, 2011.

As três primeiras instituições que mais contribuem com o número de publicações são chinesas, seguidas de uma universidade alemã e de uma instituição russa. Tal fato já era esperado visto que esses países foram os que tiveram mais artigos publicados na área de interesse.

#### 2.2.2.1.2 Análise Meso

Com a leitura dos resumos dos 52 artigos encontrados, foi proposta a taxonomia ilustrada no gráfico a seguir.



**Gráfico 4: Taxonomia meso de artigos - ácido fórmico**

Fonte: Web of Science.

Pela análise do gráfico pode-se concluir que metade dos artigos publicados refere-se ao estudo de catalisadores para aumentar a eficiência do processo. Dentre os catalisadores propostos, os mais frequentemente citados foram os de complexo de ródio e rutênio. Esse grande interesse pelo estudo dos catalisadores mostra a importância do mesmo para o processo. Ou seja, o catalisador escolhido influencia o processo de produção bem como sua eficiência.

Logo em seguida, destacam-se os estudos das condições de processo, onde a influência de fatores como concentração, temperatura e pressão é avaliada. Também foi encontrado, em menor frequência, artigos que verificam e comprovam estudos teóricos sobre a produção de ácido fórmico.

### 2.2.2.1.3 Análise Micro

Seguindo a classificação taxonômica, foram selecionados cinco exemplos dos artigos mais comumente encontrados para serem descritos na análise micro apresentada abaixo.

**Tabela 12: Descrição da análise micro dos artigos - ácido fórmico**

<b>Título</b>	<b>Ano</b>	<b>País</b>	<b>Análise Meso</b>	<b>Análise Micro</b>
Free formic acid by hydrogenation of carbon dioxide in sodium formate solutions	Hungria / China	2011	Processo	Hidrogenação de dióxido de carbono dissolvido em solução aquosa de formato de sódio e utilizando como catalisador um complexo de ródio a pressão de 100 bar e $P(H_2)/P(CO_2) = 1$ . Obtendo-se um produto com 0,13 M de ácido e um rendimento em função da concentração de formato de sódio.
Kinetic Studies on the Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formic Acid	Alemanha	2008	Modelo Teórico	Análise cinética detalhada da hidrogenação do $CO_2$ usando a técnica "stopped-now".
Immobilized ruthenium catalyst for formic acid synthesis from carbon.	China	2007	Catalisador	Proposta de um catalisador e descrição de sua ativação e do mecanismo de reação a partir de um catalisador de rutênio.
Ruthenium bisphosphine catalyst on functionalized silica: Novel efficient catalyst for carbon dioxide hydrogenation to formic acid	China	2006	Catalisador	Catalisador a base de rutênio em sílica sintetizado com 100% de seletividade, em temperatura inferior a 80°C e pressão de 16MPa, podendo ser separado da mistura reacional e reutilizado sem grande perda de atividade.
Silica immobilized ruthenium catalyst for formic acid synthesis from supercritical carbon dioxide hydrogenation II: Effect of reaction conditions on the catalyst performance	China	2005	Processo	Reação de síntese do ácido fórmico utilizando o $CO_2$ perto de sua pressão crítica e o $H_2$ em uma pressão de 4MPa.

Nesta análise é possível identificar as conclusões já relatadas nas análises anteriores, que mostram o interesse pelo estudo em diferentes condições de processo, a busca por novos catalisadores, além de mostrar a China como principal autora das pesquisas em diferentes anos.

#### 2.2.2.2 Análise de Patentes:

Como resultado da busca por patentes com ácido fórmico e dióxido de carbono apenas no título (ti=((“formic acid or methanoic acid or HCOOH) and (carbon dioxide or co2 or carbonic gas”))) nos últimos 20 anos, focou-se no período de janeiro de 1991 a dezembro de 2011. Foi encontrado um total de 36 patentes envolvendo essas palavras chaves.

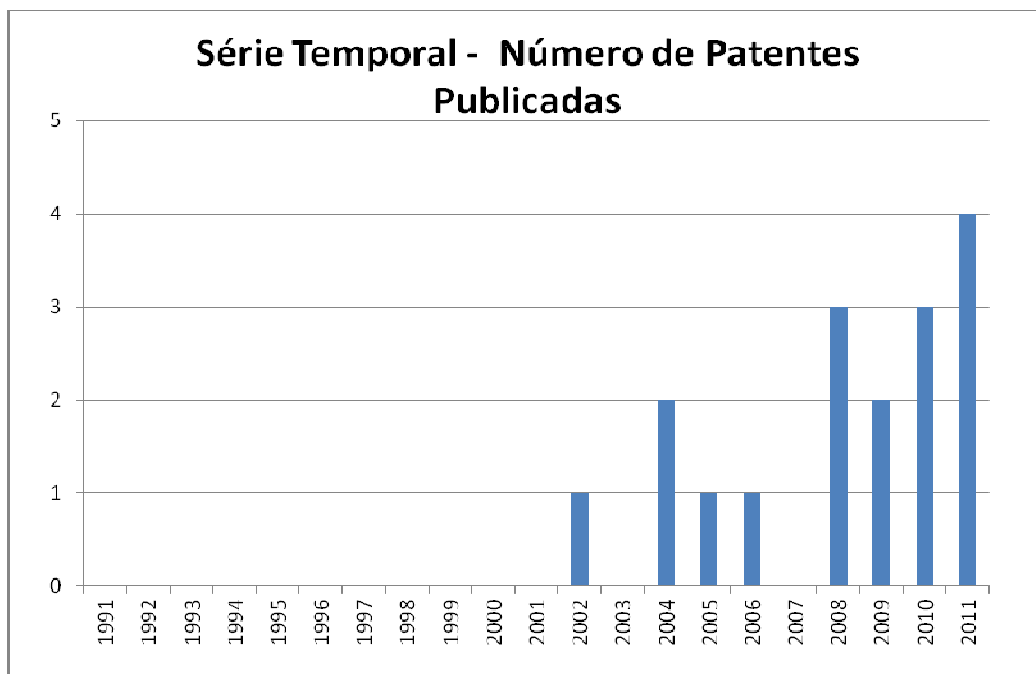
Após a análise dessas patentes encontradas, observou-se que apenas 16 delas estavam relacionadas à produção de ácido fórmico utilizando CO<sub>2</sub> como matéria-prima. A partir desse universo foi possível realizar a análise a seguir.

##### 2.2.2.2.1 Análise Macro

###### ➤ Análise por ano:

O gráfico abaixo mostra a série histórica, em número de patentes depositadas por ano envolvendo a produção de ácido fórmico utilizando CO<sub>2</sub> como matéria-prima em todo o mundo.





**Gráfico 5: Série temporal de patentes depositadas - ácido fórmico**

Fonte: Derwent Innovation, 2011.

Observa-se que não foram depositadas patentes nos 10 primeiros anos da pesquisa. Entretanto ressalta-se que a primeira patente depositada referente a esse assunto é datada do ano de 1977, o que mostra que esse estudo foi inicializado a mais de 30 anos, porém não havia grande interesse nesta área.

Nota-se também que nos últimos anos o número de patentes aumentou. Desta forma, pode-se concluir que o interesse no estudo para produção de ácido fórmico a partir do CO<sub>2</sub> é recente.

➤ Análise por país:

A tabela abaixo mostra os países que depositaram patentes envolvendo o processo de interesse.

**Tabela 13: Países depositantes de patentes - ácido fórmico**

Número de Patentes publicadas	País
5	China

Número de Patentes publicadas	País
5	Japão
4	Índia
1	USA
1	França
1	Grã-Bretanha

Fonte: Derwent Innovation, 2011.

A China, assim como ocorre com o número de artigos publicados sobre o mesmo assunto, é o país que mais depositou patentes. Isso mostra que o interesse deste país pela produção do ácido fórmico obtido usando gás carbônico como reagente é elevado.

Ressalta-se também o Japão, que depositou uma quantidade considerável de patentes sobre esse assunto, seguido da Índia.

➤ Análise por instituição:

A tabela a seguir mostra as instituições que depositaram patentes relacionadas ao processo pesquisado.

**Tabela 14: Instituições depositantes de patentes - ácido fórmico**

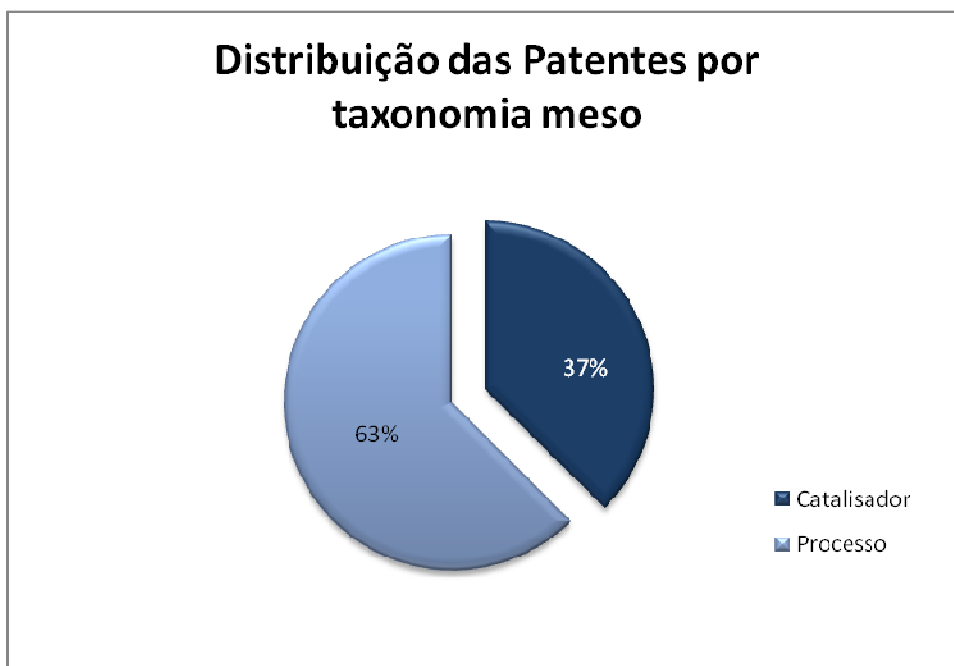
Número de Patentes publicadas	Instituição
4	BASF SE
3	DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO (NIIT)
2	UNIV TONGJI
1	MARUZEN PETROCHEM CO LTD (MAZP)
1	UNIV ZHEJIANG (UYZH)
1	UNIV JILIN (UYJI)
1	SCHLUMBERGER HOLDINGS LTD (SLMB)
1	CHINESE ACAD SCI CHEM INST (CSCI)
1	NAKAHARA MASARU (MASA-Individual)
1	UNIV SOUTHERN CALIFORNIA (USCA)
1	OLAH G A (OLAH-Individual)
1	PRAKASH G K S (PRAK-Individual)

Fonte: Derwent Innovation, 2011.

Observa-se que uma empresa, a BASF SE, foi a que mais depositou patentes, seguida de universidades chinesas e japonesas. Isso mostra que esse processo desperta interesse industrial.

#### 2.2.2.2.2 Análise Meso

Com a leitura dos resumos das 16 patentes encontradas, foi proposta a taxonomia ilustrada no gráfico a seguir:



**Gráfico 6: Taxonomia meso de patentes - ácido fórmico**

Fonte: Derwent Innovation, 2011.

Através do gráfico acima podemos notar que grande parte das patentes estão relacionadas ao estudo do processo como um todo e ao estudo de catalisadores mais ativos visando obter, como consequência, aumento na conversão.

#### 2.2.2.2.3 Análise Micro

Seguindo a classificação taxonômica, cinco exemplos de patentes mais comumente encontradas foram selecionadas para serem descritas na análise micro apresentada a seguir.

**Tabela 15: Descrição da análise micro de patentes - ácido fórmico**

<b>Título</b>	<b>Ano</b>	<b>País</b>	<b>Análise Meso</b>	<b>Análise Micro</b>
Manufacture of formic acid used as raw material for synthesizing hydrogen, pharmaceuticals and agrochemicals, involves reacting carbon dioxide and hydrogen in presence of ionic liquid.	2011	Japão	Processo	A reação entre o CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> ocorre em condições suaves sem manter o dióxido de carbono em estado supercrítico. Para o processo foi utilizado um catalisador a base de Rutênio, pressão de 20 bar e temperatura aumentando gradativamente.
Producing formic acid, useful e.g. as synthetic building block in chemical industry, comprises hydrogenating carbon dioxide in presence of catalyst containing e.g. tertiary amine, under forming two liquid phases and separating liquid phase.	2011	Índia	Processo	Produção de ácido fórmico pela hidrogenação do dióxido de carbono em uma pressão compreendida entre 0,2 e 30 MPa e temperatura entre 20 e 200°C. Esse processo permite obter ácido fórmico com alto grau de pureza.
Production of formic acid comprises contacting carbon dioxide and hydrogen in presence of catalyst having rhodium complex with nitrosyl ligand per rhodium atom.	2010	Grã-Bretanha	Catalisador	Hidrogenação em presença do catalisador 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undec-7-ene(DBU).
New 1-(N,N-dimethylaminoethyl)-2,3-dimethylimidazole trifluoromethyl sulfonate useful as accelerator for the reaction that reacts carbon dioxide with hydrogen to generate formic acid.	2009	China	Catalisador	Utilização do sulfonato de 1-(N,N-dimetilaminoetil)-2,3-dimetilimidazol trifluorometil para a aceleração da reação de obtenção do ácido fórmico, onde este composto deve estar em uma porcentagem de 10 a 50% em peso do solvente.

<b>Título</b>	<b>Ano</b>	<b>País</b>	<b>Análise Meso</b>	<b>Análise Micro</b>
Catalyst for synthesizing formic acid and its derivatives by hydrogenation of carbon dioxide and preparation method thereof.	2005	China	Catalisador	Catalisador formado por Ru (0,1 a 1%) e uma fase orgânica funcional de gás dióxido de silício

Por essa análise micro é possível concluir que há estudos de diferentes catalisadores para a aceleração da reação. Além disso, o processo de obtenção do ácido fórmico pode ocorrer em diferentes condições operacionais.

### **2.2.3 Bicarbonato de sódio**

#### 2.2.3.1 Análise de Artigos

Foi realizada uma busca por artigos nos últimos 20 anos com bicarbonato de sódio e dióxido de carbono apenas no título através da seguinte metodologia: (ti=((“sodium bicarbonate or sodium hydrogen carbonate or NaHCO<sub>3</sub>) and (carbon dioxide or CO<sub>2</sub> or carbonic gas”))). Focou-se no período de janeiro de 1991 a dezembro de 2011 encontrando um total de 34 artigos onde essas palavras chaves estavam contidas.

Após a análise dos artigos encontrados, constatou-se que nenhum deles estavam relacionados com a produção de bicarbonato de sódio utilizando CO<sub>2</sub> como matéria-prima, pois todos tratavam de processos bioquímicos e enzimáticos.

#### 2.2.3.2 Análise de Patentes

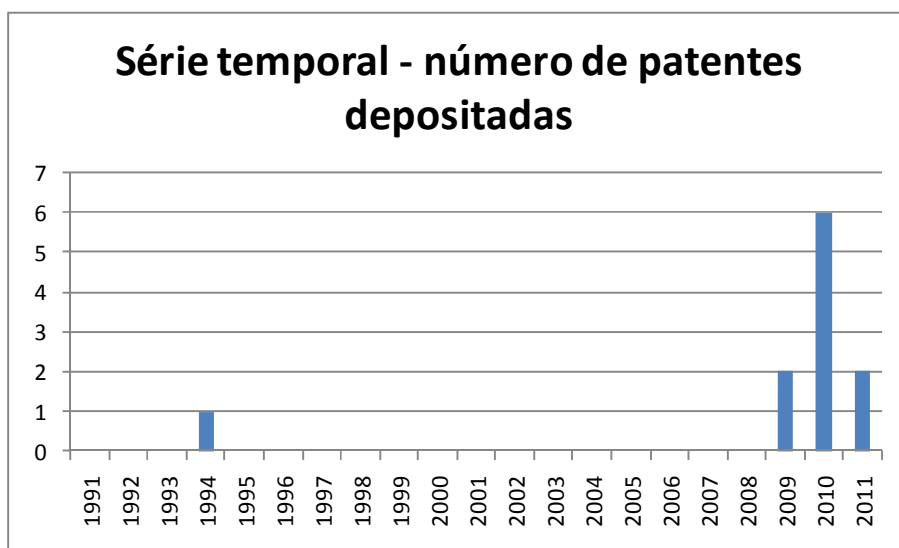
Pesquisou-se por patentes contendo bicarbonato de sódio e dióxido de carbono apenas no título da seguinte forma (ti=((“ sodium bicarbonate or sodium hydrogen carbonate or NaHCO<sub>3</sub>) and (carbon dioxide or CO<sub>2</sub> or carbonic gas”))). O período de busca foi de janeiro de 1991 a dezembro 2011 e o total de 65 patentes envolvendo essas palavras chaves foi encontradas.

Após a análise dessas patentes, observou-se que apenas 11 delas estavam relacionadas à produção de bicarbonato de sódio utilizando CO<sub>2</sub> como matéria-prima. A partir desse universo foi possível realizar a análise a seguir.

#### 2.2.3.2.1 Análise Macro

➤ Análise por ano:

O gráfico abaixo mostra a série histórica, em número de patentes depositadas por ano envolvendo a produção de bicarbonato de sódio utilizando CO<sub>2</sub> como reagente em todo o mundo.



**Gráfico 7: Série temporal de patentes depositadas – bicarbonato de sódio**

**Fonte: Derwent Innovation, 2011.**

Através da análise do gráfico acima é possível notar que apenas a partir de 2009 houve um interesse no estudo dessa rota, porém antes de 1991 o processo já vinha sendo estudado e já haviam 8 patentes depositadas a respeito desse assunto, sendo a primeira publicada em 1972. É importante ressaltar que há uma patente brasileira no ano de 1994, porém depois disso nenhuma outra foi depositada.

Sendo assim, é possível notar que o processo de produção de bicarbonato de sódio a partir de CO<sub>2</sub> é um processo antigo e que apenas recentemente ele voltou a ser estudado.

➤ Análise por país:

A tabela abaixo mostra os países que depositaram patentes envolvendo o processo de interesse.

**Tabela 16: Países depositantes de patentes - bicarbonato de sódio**

<b>Número de Patentes depositadas</b>	<b>País</b>
3	China
1	Brasil
1	EUA
1	Japão
1	Malásia
1	Índia
1	Espanha
1	Alemanha

Fonte: Derwent Innovation, 2011.

O continente asiático é o que mais depositou artigos relacionados ao processo de interesse com 55% dos depósitos. Destaque para a China, país com maior investimento na área de interesse possuindo quase 30% dos depósitos, seguido pela Europa e pela América com 18% dos depósitos, cada.

➤ Análise por instituição:

A tabela a seguir mostra as instituições com maior número de patentes depositadas.

**Tabela 17: Instituições depositantes de patentes - bicarbonato de sódio**

<b>Número de Patentes depositadas</b>	<b>Instituição</b>
2	Tianjing Changlu Haijing Group
1	Univ. Sains Malaysia
1	Tata Chem
1	Dryso Tec GMBH
1	Fundacion Investigacion e Innovacion
1	Toshiba KK

Número de Patentes depositadas	Instituição
1	Pereira Monteiro (individual)

Fonte: Derwent Innovation, 2011.

Observa-se que 64% dos depósitos foram feitos por empresas, seguido por autores individuais ou instituições de pesquisa com 36%. Com destaque para a empresa Tianjing Changlu Haijing Group com 18% dos depósitos demonstrando que o processo possui interesse industrial.

#### 2.2.3.2.2 Análise Meso

Através da análise meso das patentes encontradas foi possível observar que todas estavam relacionadas com a descrição de processos de obtenção do bicarbonato de sódio utilizando o dióxido de carbono como matéria-prima. Sendo que a maioria apresentava a descrição das etapas do processo com seu detalhamento esquemáticos, porém apenas o brasileiro apresentava as condições do processo.

#### 2.2.3.2.3 Análise Micro

A partir da classificação taxonômica, cinco exemplos de patentes mais comumente encontradas foram selecionadas para serem descritos na análise micro apresentada abaixo.

**Tabela 18: Descrição da análise micro de patentes - bicarbonato de sódio**

Título	Ano	País	Análise Meso	Análise Micro
Capturing and fixing carbon dioxide, particularly from flue gas from power plants involves reacting captured carbon dioxide with sodium chloride and ammonium hydroxide; and calcinating sodium hydrogen carbonate, yielding sodium carbonate	2011	Malásia	Processo	Apresentação do esquema do processo de captura e fixação do CO <sub>2</sub> utilizando unidade de oscilação de pressão de adsorção e posterior reação com NaCl e NaOH precipitando hidróxido de sódio e cloreto de amônia.



Título	Ano	País	Análise Meso	Análise Micro
Removal process for industrially produced carbon dioxide, comprises adding carbon dioxide to ammonium acetate solution and then adding sodium hydroxide to precipitate sodium bicarbonate	2010	Espanha	Processo	Uma solução de acetato de amônia é adicionada a um reator tanque, depois o CO <sub>2</sub> é adicionado formando ácido carbônico. Só então o hidróxido de sódio é adicionado precipitando o bicarbonato de sódio e liberando gás amônia.
Solid waste-quicklime membrane process, useful for the production of sodium bicarbonate, comprises reacting carbon dioxide with quick lime to produce sodium bicarbonate and concentrating using advanced membrane and resin technology	2010	China	Processo	Explicação das etapas para a produção de bicarbonato de sódio através de reação do CO <sub>2</sub> com água contendo cal viva formando ácido carbônico, que é filtrado em um avançado sistema de membranas, para retirar suas impurezas. Após isso, ele é misturado ao NaCl para dar início a precipitação do bicarbonato de sódio que é posteriormente concentrado.
Medical sodium bicarbonate preparing device includes sodium bicarbonate dissolving groove, carbon dioxide storage tank, carbonizer, cooling groove, two cyclone separators, washing bath, drier, pump, pipeline and valve	2010	China	Processo	Aparato para a produção de bicarbonato de sódio para uso médico utilizando CO <sub>2</sub> inclui tanque de estoque de CO <sub>2</sub> , carbonizador, resfriador, dois ciclones, banheira de lavagem, secador e bomba
Amorphous sodium bicarbonate prodn. by reaction of hydrated sodium carbonate with carbon dioxide	1994	Brasil	Processo	Produção de bicarbonato de sódio através de reação de 1, 2 ou 3 moles carbonato de sódio hidratado com 1 mol de CO <sub>2</sub> gasoso a

Título	Ano	País	Análise Meso	Análise Micro
				temperatura de 60°C e 0.98 bar

Através da análise das patentes relacionadas ao processo de interesse acima é possível constatar que esse é um processo antigo e que somente agora ele está voltando a ser estudado. Mesmo assim é de pouco interesse, pois nos últimos 20 anos apenas 11 patentes foram depositadas em sua maioria por empresas.

No período pesquisado a rota mais encontrada está relacionada com a reação entre o CO<sub>2</sub>, o NaOH e o NaCl, não sendo encontradas patentes relacionadas a reação com o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### 2.3 Análise Mercadológica

A análise de mercado consiste no estudo de um conjunto de variáveis que podem influenciar com maior ou menor intensidade o estabelecimento de objetivos estratégicos. Trata-se de um estudo sobre a demanda por um determinado produto ou serviço. Essa análise deve ser realizada numa perspectiva dinâmica, procurando aproveitar as oportunidades e identificar as ameaças que deva evitar ou reverter a seu favor.

Visando retratar a importância dos produtos escolhidos no cenário brasileiro de importação e exportação efetuou-se uma pesquisa no período de janeiro de 2001 a dezembro de 2011 utilizando o site Aliceweb do Governo Federal.

A busca foi realizada através do NCM (Nomenclatura Comum do Mercosul) de cada produto. São eles: 2915.21.00, 2915.11.00 e 2836.30.00, respectivamente para o ácido acético, o ácido fórmico e o bicarbonato de sódio. Os resultados das buscas serão evidenciados a seguir.

### 2.3.1. Ácido Acético

O ácido acético é tão importante para a indústria de processos orgânicos como o ácido sulfúrico é importante para a indústria química mineral. As empresas de maior capacidade produtiva de ácido no mundo são:

Estados Unidos: Celanese, BP Chemicals, Millennium Petrochemicals Inc, Eastman Chemical Co e Sterling Chemicals

Europa: Elf Atochem, Courtaulds Fibres, BP Chemicals e Wacker-Chemie GmbH

Ásia/Pacífico: Celanese, BP Chemicals, Acetyls Sdn Bhd, Jiangsu Sopo, Daicel Chemical Industries, Jiangsu Sopo e Hebei Chung Shun Chemical

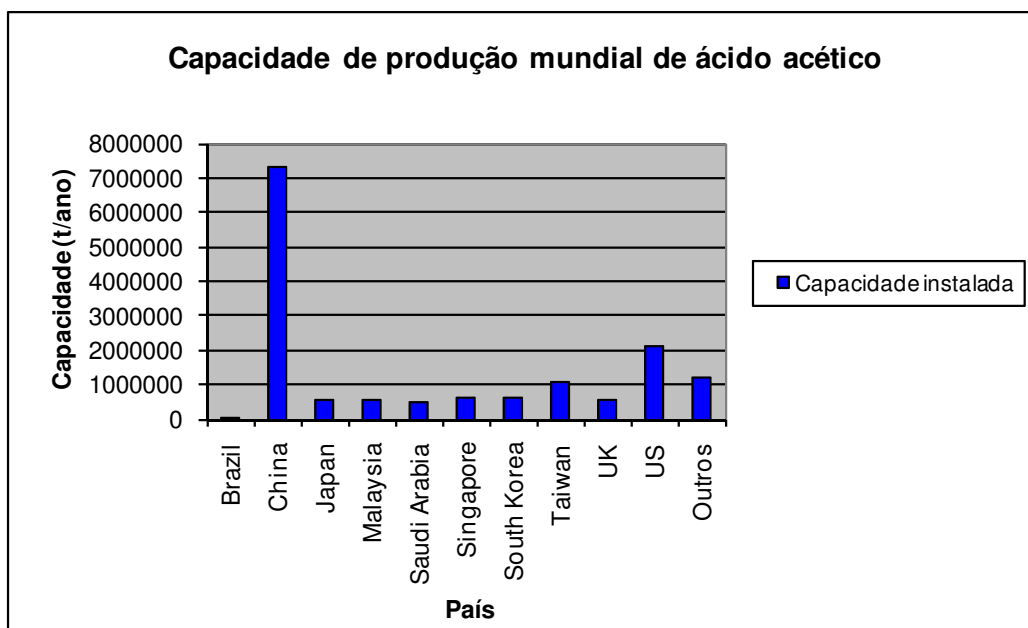


Gráfico 8: Capacidade de produção do ácido acético por país (t/ano)

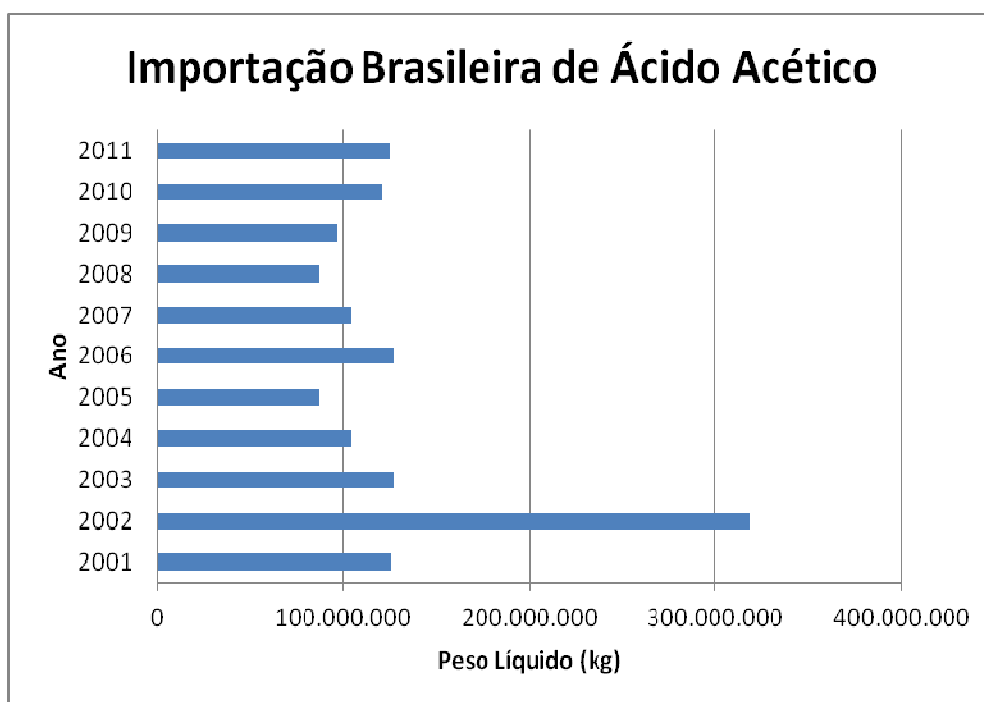
Fonte: ICIS, 2012.

A partir dos dados apresentados na Figura 8 pode-se observar que o mercado de ácido acético é liderado pela China e outros países da Ásia com aproximadamente 65% da capacidade instalada mundial, seguido pelos Estados Unidos com 20% e a Europa com 10%. Essa capacidade instalada é proporcional a demanda, pois o continente Asiático consome 60% da demanda mundial, seguido dos Estados Unidos com 20% e a Europa

com 15%. É importante ressaltar que o mercado cresce a uma taxa de 2 a 4% ao ano e que a China planeja aumentar ainda mais sua capacidade instalada (ICIS, 2012).

As indústrias produtoras de ácido acético no Brasil, segundo a ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química) são: Butilamil, a Cloroetil e a Rodia Poliamida, que juntas possuem uma capacidade instalada de 64.000 t/ano.

A seguir serão apresentados os dados de importação e de exportação para o produto em questão.

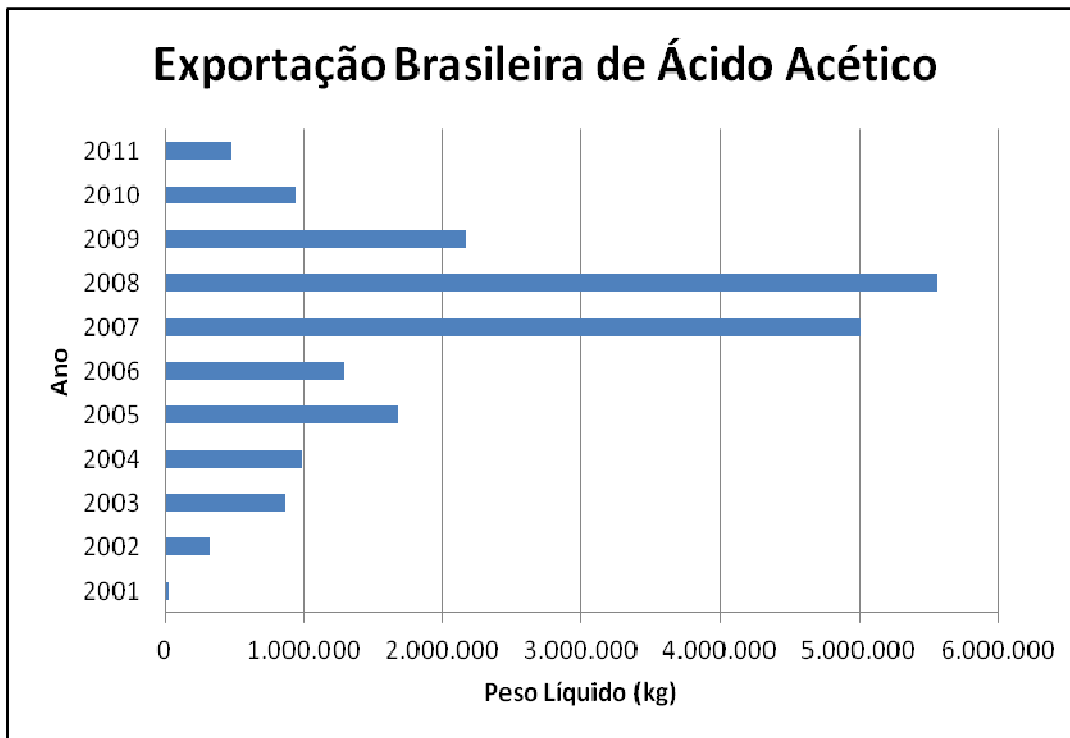


**Gráfico 9: Importação brasileira anual de ácido acético nos últimos 10 anos**

Fonte: Alice Web, 2011.

Nota-se que a importação brasileira é em média 100.000 t/ano, valor que é quase duas vezes maior que a capacidade instalada no Brasil. Isso se justifica uma vez que a rota tecnológica no Brasil é a partir do etanol, sendo esta antiquada e com custo superior ao dos produtos importados. Além disso, há o problema da falta de disponibilidade de tecnologia no país e o fato do processo de carbonilação do metanol ser conduzido em grande escala, o que torna o mercado externo mais competitivo.

A maior parte dessa importação é proveniente de países desenvolvidos, principalmente do bloco econômico NAFTA (Acordo de Livre Comércio da América do Norte) que é composto pelos países Estados Unidos, Canadá e México.

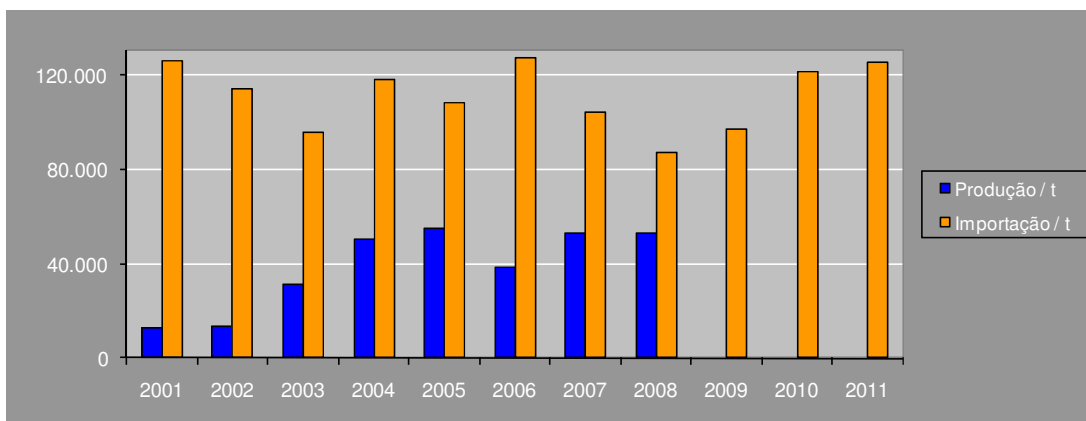


**Gráfico 10: Exportação brasileira anual de ácido acético nos últimos 10 anos**

Fonte: Alice Web, 2011.

Os dados apresentados no Gráfico 10 indica que o volume exportado é de aproximadamente 1.700 t/ano, o que corresponde a quase 3% da capacidade da indústria instalada no Brasil. Também é possível registrar que nos anos de 2007 e 2008 uma maior quantidade de ácido acético foi exportada.

A maior parte desse volume é enviado para países em desenvolvimento, principalmente os que fazem parte do bloco econômico do Mercosul (Mercado Comum do Sul). Tal fato pode ser justificado por acordos políticos entre os países-membros desse bloco econômico ou pela proximidade territorial, o que faria com que alguns países da América do Sul dessem preferência a comprar do Brasil.



**Figura 4: Relação entre a Produção e a Importação em toneladas**

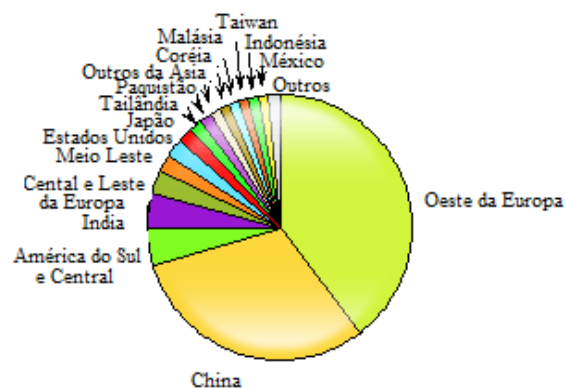
Fonte: Alice Web e ABIQUIM 2011.

A partir dos dados ilustrados na Figura 4 conclui-se que a importação brasileira desse ácido é muito maior que a produção. Isso ocorre, pois o mercado brasileiro está em crescimento, aumentando assim a necessidade por esse produto. Porém nossas indústrias já estão operando em sua capacidade máxima, e não conseguem suprir a crescente demanda. Logo, é necessário importar esse grande volume cedendo o mercado para terceiros.

Assim, a produção desse ácido utilizando  $\text{CO}_2$  como matéria-prima pode ser uma alternativa atraente para tentar suprir a necessidade do país revertendo assim o cenário da balança comercial brasileira desse produto.

### 2.3.2. Ácido Fórmico

Mundialmente as maiores empresas produtoras de ácido fórmico são BASF, Kemira e Feicheng Acid Chemicals produzindo juntas aproximadamente 405.000 t/ano. Em 2009 a produção mundial girava em torno de 720.000 t/ano e era dividida entre a Europa e a Ásia, sendo China a principal exportadora, seguido do Oeste Europeu e Coréia. A figura abaixo apresenta os principais consumidores mundiais do ácido fórmico (BIZZARI, 2010). Nota-se que a maior parte do ácido fórmico é consumido pelo Oeste Europeu, seguido da China. Então pode-se concluir que esses países são, não só os principais produtores, como também os principais consumidores deste produto.

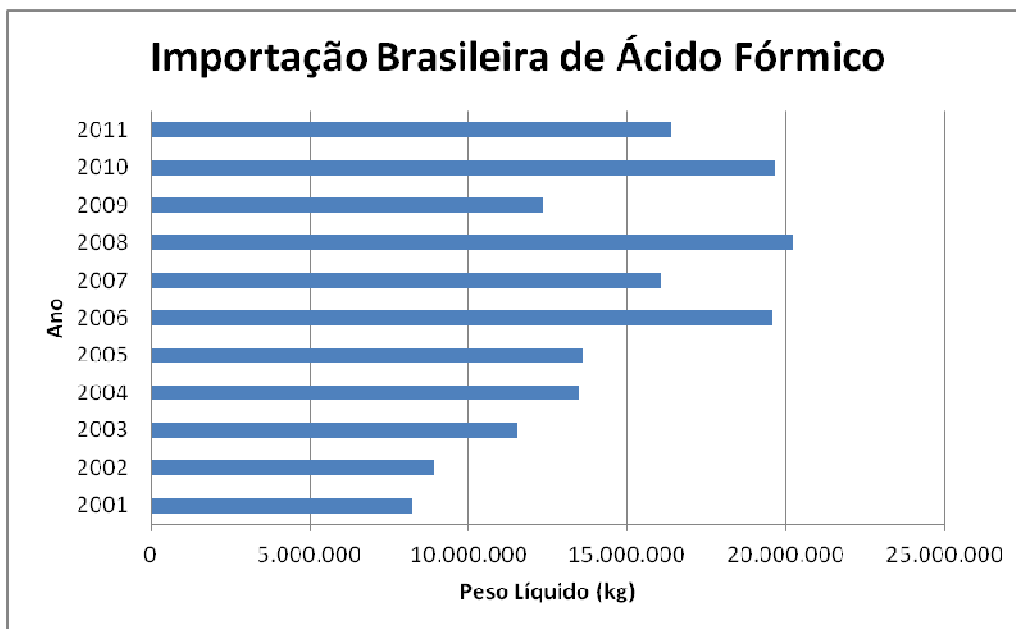


**Figura 5: Consumidores mundiais de ácido fórmico – 2009**

Fonte: Adaptado de BIZZARI, 2012

Os produtores brasileiros de ácido fórmico e a capacidade instalada não são apresentados pela ABIQUIM, por isso, não foi possível estimar a quantidade do produto produzido no país.

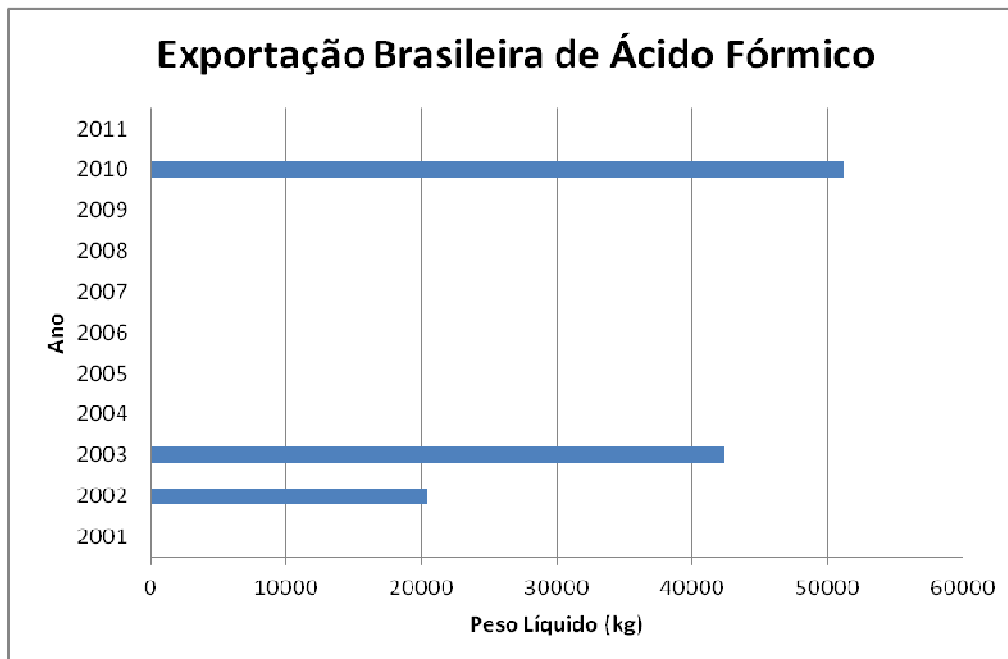
A seguir serão apresentados os dados brasileiros de importação e de exportação para o ácido fórmico.



**Gráfico 11: Importação brasileira anual de ácido fórmico nos últimos 10 anos**

Fonte: AliceWeb, 2011.

A partir do Gráfico 11 é possível notar que o volume importado médio de ácido fórmico é de aproximadamente 14.000 t/ano. Esse volume provém, em sua maior parte, de países desenvolvidos como os integrantes da União Européia.



**Gráfico 12: Exportação brasileira anual de ácido fórmico nos últimos 10 anos**

Fonte: AliceWeb, 2011.

O gráfico acima indica que o volume exportado é aproximadamente nulo, ou seja, a maior parte do volume produzido no Brasil é quase totalmente consumido no país ou então não há uma produção significativa. O volume exportado nos anos de 2002, 2003 e 2010 foi enviado majoritariamente para países constituintes do bloco econômico Mercosul.

O volume importado de ácido fórmico é muito superior ao exportado em todo o período pesquisado, isso mostra que sua balança comercial é extremamente desfavorável. Assim, produzir ácido fórmico partindo de CO<sub>2</sub> é uma boa oportunidade para suprir a demanda do país.



### 2.3.3. Bicarbonato de Sódio

O bicarbonato de sódio é produzido em todos os continentes do mundo. Empresas como a europeia Tata Chemicals Europe e a norte-americana Natural Soda estão entre as maiores produtoras de bicarbonato de sódio com capacidade instalada de 50.000 t/ano e 125.000 t/ano, respectivamente. Outras empresas como Kemira, Hai Lian Salt Solution Co e Tradeasia International Pte Ltd também possuem papel de destaque nesse mercado (SCHLAG, 2009).

Dentre os principais consumidores desse produto estão China, Índia, Oriente Médio, África e Bangladesh.

Os produtores de bicarbonato de sódio que possuem planta instalada no Brasil, segundo a ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química) são: ABL BRASIL, AKSELL, QGN, Raudi e IPCNOR.

Os dados de importação e de exportação serão apresentados a seguir.

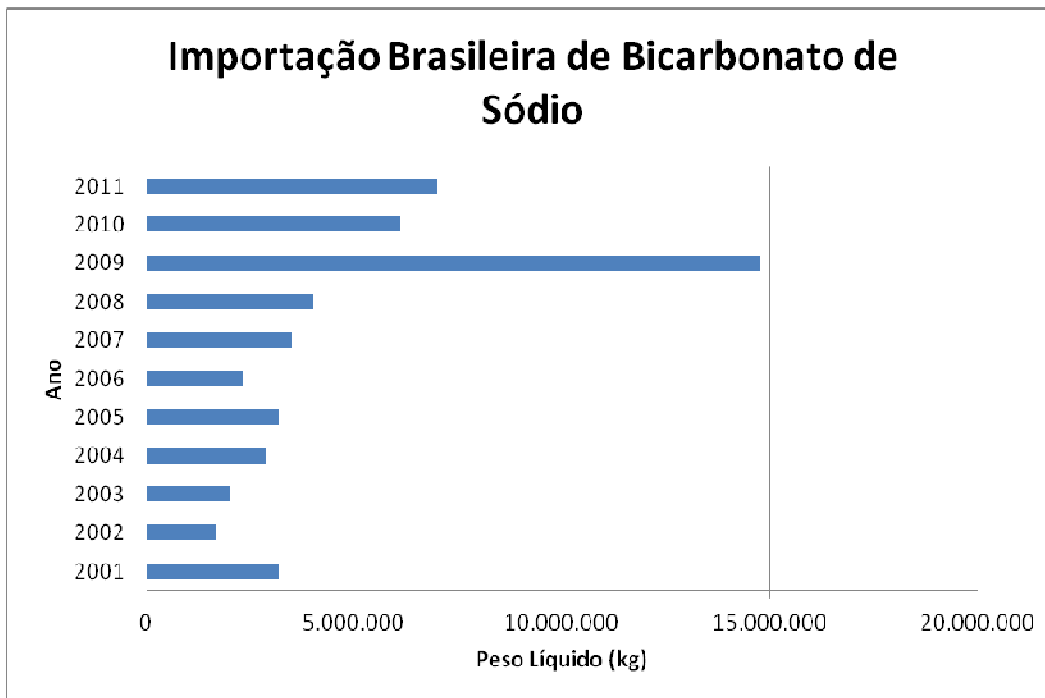
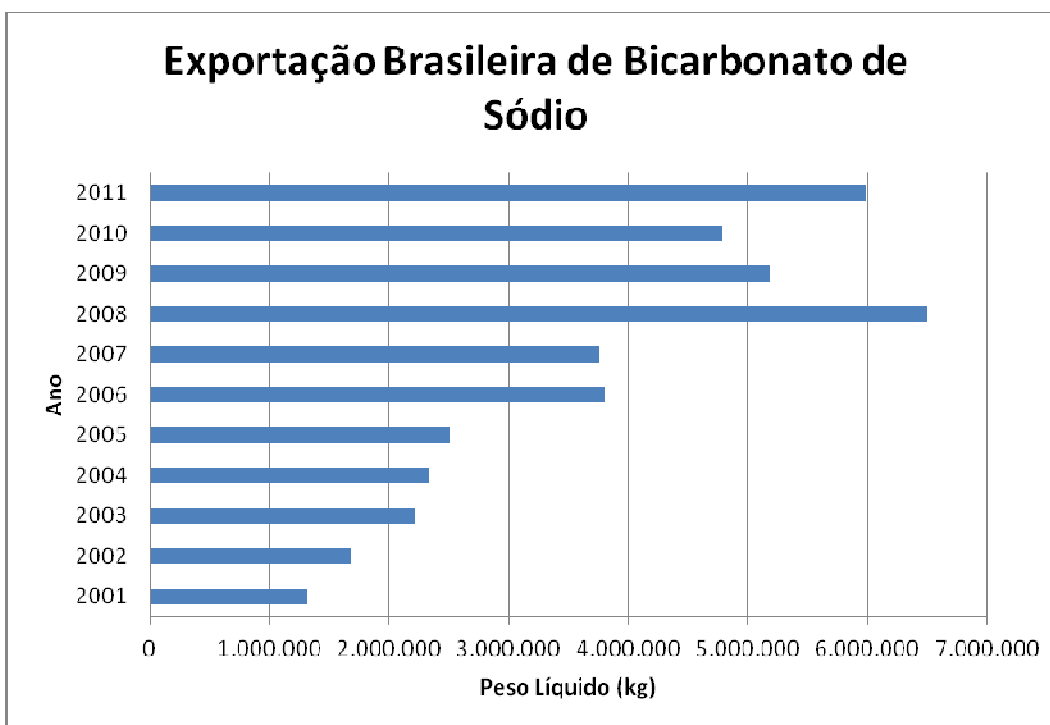


Gráfico 13: Importação brasileira anual de bicarbonato de sódio nos últimos 10 anos

Fonte: Alice Web, 2011.

Segundo dados encontrados no gráfico acima, o volume médio importado de bicarbonato de sódio é aproximadamente 4.400 t/ano, sendo que sua maioria provém dos países-membros do Mercosul.

Em 2009 houve um drástico aumento no volume de importações, fato que pode ser explicado como reflexo da crise mundial de 2008. Isso mostra que, de certa forma, o mercado do bicarbonato de sódio no Brasil foi afetado. Porém, há a tendência de retomada das atividades após a crise, o que já é observado nos anos posteriores.



**Gráfico 14: Exportação brasileira anual de bicarbonato de sódio nos últimos 10 anos**

Fonte: Alice Web, 2011.

A figura acima mostra que a média exportada de bicarbonato de sódio é de aproximadamente 3.400 t/ano. Nota-se que os anos de maior volume exportado foram 2008 e 2009, mesmo com a crise mundial. Os países desenvolvidos foram os que mais receberam o produto, dentre eles estão os que fazem parte dos blocos econômicos da NAFTA e da Cooperação Econômica da Ásia e do Pacífico (APEC).

Através da análise dos dados acima percebe-se que o volume importado é um pouco maior que o exportado em grande parte do período pesquisado. Entretanto a empresa

Raudi já apresenta um processo alternativo de produção de bicarbonato a partir de gás carbônico. A expansão desse processo seria interessante a fim de sanar as deficiências do país por esse produto, possibilitando uma balança comercial favorável.

## Capítulo 3 - PROJETO CONCEITUAL DAS ROTAS

Neste capítulo serão abordados aspectos importantes sobre os processos alternativos que utilizam o CO<sub>2</sub> como matéria-prima para a produção de ácido acético, ácido fórmico e bicarbonato de sódio, assim como serão detalhados os fluxogramas simplificados desses processos.

### 3.1. Conceitual do Ácido Acético

A produção comercial de ácido acético evoluiu no período de 1978 a 1988, quando as tecnologias de carbonilação do metanol ou do acetato de metila se tornaram as mais importantes no mercado mundial. Atualmente, a maior parte do ácido acético produzido comercialmente é proveniente dos processos de oxidação de acetaldeído, carbonilação do metanol ou do acetato de metila ou oxidação de hidrocarbonetos leves na fase líquida. Também é possível encontrar pequenas quantidades produzidas a partir da oxidação do butano na fase líquida, oxidação direta do etanol, fermentação do etanol e síntese de gás. Além disso, há a possibilidade de uma quantidade considerável de ácido acético ser produzida a partir de reciclo de alguns processos como a produção de acetato de celulose, poli(vinil álcool), dentre outros. Das duas rotas alternativas de síntese de ácido acético a partir da CO<sub>2</sub> apenas a de hidrogenação é citada na quinta edição do Kirk-Othmer (2004), desconsiderando a rota que utiliza o metano.

A reação correspondente a hidrogenação do CO<sub>2</sub> é apresentada abaixo.



O sistema descrito por Hattori *et al.* consiste em uma catálise heterogênea a base de Ag-Rh/SiO<sub>2</sub> a uma pressão de 20 bar, 200°C e relação H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 1/2. O CO<sub>2</sub> é o reagente principal com 96% de conversão e o ácido acético é produzido com 2,4% de seletividade. Especula-se que a inserção direta de CO<sub>2</sub> na superfície do catalisador leve a formação de acetato seguido de hidrogenação para a formação do ácido acético (Hattori *et al.*, 1994 apud INUI, 1998).

O sistema de catálise homogênea descrito por Fukuoka *et al.* utiliza como reagentes H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>I, catalisadores bimetálicos com Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> + Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> e Ni(cod)<sub>2</sub>+Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> e DMF como solvente. Esse sistema opera a uma pressão de 40 bar, 150°C, razão H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 1/1 e 24 horas. O ácido acético é produzido com 50% de seletividade e como subproduto temos, principalmente, o CO. Como mecanismo de reação foi proposto a inserção de CO<sub>2</sub> na espécie Ru-CH<sub>3</sub>, seguida por hidrogenação de seu intermediário formando o ácido acético e HCo(CO)<sub>4</sub> (FUKUOKA *et al.*,1995 apud INUI, 1998).

A síntese direta do ácido acético a partir de CO<sub>2</sub> e metano seria uma alternativa interessante para sua produção por tratar-se de uma rota ambientalmente benigna, que utiliza um sistema de catálise heterogênea a baixas temperaturas (DING, 2007 apud AQUINO, 2008). A reação para esse processo é apresentada abaixo.



A formação do radical metila a partir de adsorção dissociativa e a subsequente inserção do CO<sub>2</sub> são consideradas duas etapas limitantes (AQUINO, 2008).

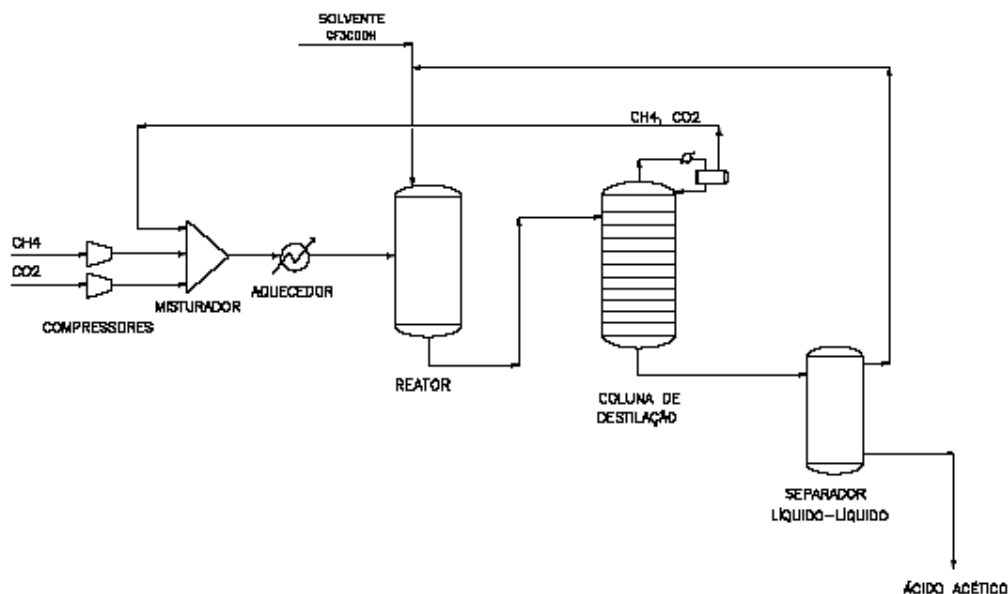
Segundo o estudo experimental de Taniguchi *et al* foi utilizado para a produção de ácido acético a partir de metano e CO<sub>2</sub>, catalisador VO(acac)<sub>2</sub> (acac = acetilacetato) e os promotores K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> e CF<sub>3</sub>COOH. A reação foi realizada na temperatura de 80°C e pressão de 25 bar. A composição do gás de entrada foi de 5 bar de CH<sub>4</sub> (0,095 mm) e 20 bar de CO<sub>2</sub> (3,78). K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> foi adicionado durante a reação atuando como agente de oxidação e CF<sub>3</sub>COOH foi utilizado como solvente. A conversão encontrada baseada no CH<sub>4</sub> foi de 97% (Taniguchi *et al.*, 1998 apud INDALA,2004).

Esse processo opera em condições de temperatura e pressão abaixo das condições do processo convencional, garantindo taxas de conversão próximas para ambos os processos, sendo de 100% para o convencional e de 97% para o experimental . Uma vantagem do processo alternativo é que ele utiliza como reagente um gás que provoca o efeito estufa enquanto que o convencional utiliza CO, que é um gás tóxico. Em termos de reação, o processo convencional é exotérmico e o experimental é endotérmico então, nesse caso, deve haver suprimento de energia para essa reação. Outra desvantagem do

processo convencional, carbonilação do metanol, é que o catalisador utilizado é corrosivo, então necessita de materiais resistentes para os equipamentos.

A produção convencional de ácido acético envolve reação indireta na qual o metano é primeiramente convertido em gás de síntese, depois em metanol e, finalmente, em ácido acético. Portanto essa rota envolve várias etapas e ainda apresenta toxicidade por gerar monóxido de carbono como subproduto. Como vantagem, possui alto grau de otimização, reduzindo os custos.

Com base nos experimentos descritos por Taniguchi *et al* para a produção de ácido acético a partir de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  foi proposto o fluxograma simplificado de processo apresentado abaixo.



**Figura 6: Fluxograma de produção do ácido acético via catálise heterogênea**

Inicialmente as correntes contendo  $\text{CO}_2$  e metano passam por um compressor e, em seguida, são enviadas para um misturador; só então são conduzidas para um aquecedor

responsável por aquecer a mistura reacional até a temperatura de 80°C, que é a temperatura de operação do reator. A corrente já aquecida segue para um reator de mistura contendo o catalisador VO (acac)<sub>2</sub> e o agente oxidante K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. O reator opera a 80°C e 25 bar e durante a reação o solvente (CF<sub>3</sub>COOH) é adicionado. Os produtos da reação são encaminhados para uma coluna de destilação, que promoverá a separação entre os reagentes não reagidos (CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>), que sairão no topo da coluna e o ácido acético produzido e o solvente, que sairão no fundo. O reciclo contendo os reagentes não reagidos é misturado com a corrente inicial e retorna ao processo. Já a corrente contendo ácido e solvente é encaminhada para um separador líquido-líquido, onde ocorrerá a separação. Após separação o solvente retorna para o reator e o ácido produzido é encaminhado para estocagem.

### 3.2. Conceitual do Ácido Fórmico

Há diferentes formas de obter o ácido fórmico sendo que a via mais convencional é por hidrólise de formiato de metila. Esse ácido também pode ser produzido por hidrólise do CO<sub>2</sub> ou de formamidas, reação da soda cáustica com o monóxido de carbono, reação entre o dióxido de carbono e hidrogênio ou, ainda, como subproduto da reação de formação de ácido acético a partir da oxidação de hidrocarbonetos em fase líquida. (WELLS, 1999 apud INDALA, 2004).

A seguir serão descritos dois novos processos potencialmente atraentes que usam hidrogenação do CO<sub>2</sub> para sintetizar ácido fórmico, além de compará-los ao processo convencional e propor um fluxograma que seja adequado a essas rotas.

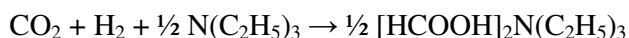
A reação de hidrogenação visando obter ácido metanóico ocorre em presença de amina terciária, solvente polar e de um catalisador que geralmente contém metal de transição dos grupos VIII, IX ou X da Tabela Periódica.

A catálise dessa reação pode ser homogênea, neste caso o catalisador/complexo catalítico está disperso no meio reacional, ou heterogênea, quando os mesmos apresentam-se suportados em uma base inerte. Os principais catalisadores aplicados a catálise homogênea são: [Ru(P<sup>o</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)<sub>2</sub>]; [Ru(P<sup>o</sup>octil<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)<sub>2</sub>]; [Ru(P<sup>o</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(1,2-bis(diciclohexilfosfino)etano)(H)<sub>2</sub>]; [Ru(P<sup>o</sup>octil<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(1,2-bis(diciclohexilfosfino)etano)

(H)<sub>2</sub>]. Já para a catálise heterogênea, os catalisadores mais empregados são: Ru/óxido de alumínio; Pd/grafite ou cloreto de tris(trifenilfosfina)ródio suportado em dióxido de sílica.

Os novos processos e suas principais características serão apresentados abaixo. Esses processos alternativos foram propostos em pesquisas experimentais e ainda não possuem aplicação industrial.

Um processo em escala piloto, segundo THOMAS *et al.*, foi desenvolvido para a síntese de ácido fórmico por meio da hidrogenação de CO<sub>2</sub> usando trietilamina líquida como solvente, uma pequena quantidade de metanol (aditivo) e o complexo catalítico RuCl(O<sub>2</sub>CMe)(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Essa reação ocorre em fase líquida com temperatura e pressão de operação iguais a 50°C e 100 bar, respectivamente. A composição do gás de alimentação, em pressões parciais dos reagentes, é de 40bar de H<sub>2</sub> e 60 bar de CO<sub>2</sub> e as massas utilizadas foram 2,5 mmol de metanol, 3,6 mmol de trietilamina líquida e 3,0 mmol de catalisador. A reação é especificada a seguir.



Comparando o processo acima com o processo convencional de hidrólise, observa-se que esse opera a uma temperatura mais baixa, enquanto o convencional opera a 80°C. Em contra partida, a pressão de operação no laboratório é mais de duas vezes a pressão do processo convencional, que é de 45 bar. Sendo assim, a escala laboratorial se mostra favorável em termos de temperatura, mas é desfavorável em relação à pressão.

Além disso, alguns detalhes dessa rota não ficaram bem definidos como o papel do metanol como aditivo e a não citação de alguma técnica de separação para a mistura formada entre ácido fórmico e trietilamina (THOMAS *et al.*, 2001 apud INDALA, 2004).

Outro processo que surgiu de um estudo experimental foi a hidrogenação do dióxido de carbono em solução aquosa. Nessa rota, água foi usada como solvente e o catalisador aplicado foi o catalisador de Wilkinson [CIRh(TPPTS)<sub>3</sub>]. Nesse caso, não é possível utilizar complexos de metais de transição para catalisar a reação, pois estes não



apresentam boa solubilidade em meio aquoso. A reação que ocorre no reator encontra-se abaixo (DINJUS, 1998 apud INDALA, 2004).



De acordo com a estequiometria e a termodinâmica da reação, pressão elevada e temperatura relativamente baixa deslocam o equilíbrio para a direita, favorecendo a formação do produto de interesse. A reação opera a 25°C com pressão de 40 bar e a taxa de formação de ácido fórmico por mol de catalisador obtida foi de 3440. Essa reação é exotérmica, assim se faz necessário um resfriamento na corrente de saída do reator que contém os gases ainda não reagidos antes que a mesma retorne ao processo.

Comparando-se o processo potencial com o convencional, constata-se que o novo opera a 25°C e 40 bar enquanto que o mais antigo a 80°C e 45 bar. Portanto, a partir deste ponto de vista, o processo alternativo é vantajoso, pois opera a uma pressão ligeiramente menor e a uma temperatura inferior a do processo convencional. (DINJUS, 1998 apud INDALA, 2004).

**Tabela 19: Quadro comparativo dos processos potenciais de produção de ácido fórmico por hidrogenação homogênea**

Tipo do Processo	Temperatura	Pressão	Solvente	Catalisador
Thomas <i>et al</i>	50°C	100 bar	Trietilamina	RuCl (O <sub>2</sub> CMe) (PMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
Dinjus	25 °C	40 bar	Água	[CIRh(TPPTS) <sub>3</sub> ]

O fluxograma simplificado descrito a seguir foi proposto pelo grupo e elaborado com base no processo Dinjus. Para adequar esse fluxograma ao processo Thomas *et al* sugere-se adicionar um trocador de calor na entrada do primeiro reator a fim de ajustar a temperatura das correntes dos gases de entrada em 80°C e aumentar a pressão de operação do reator para 100 bar.

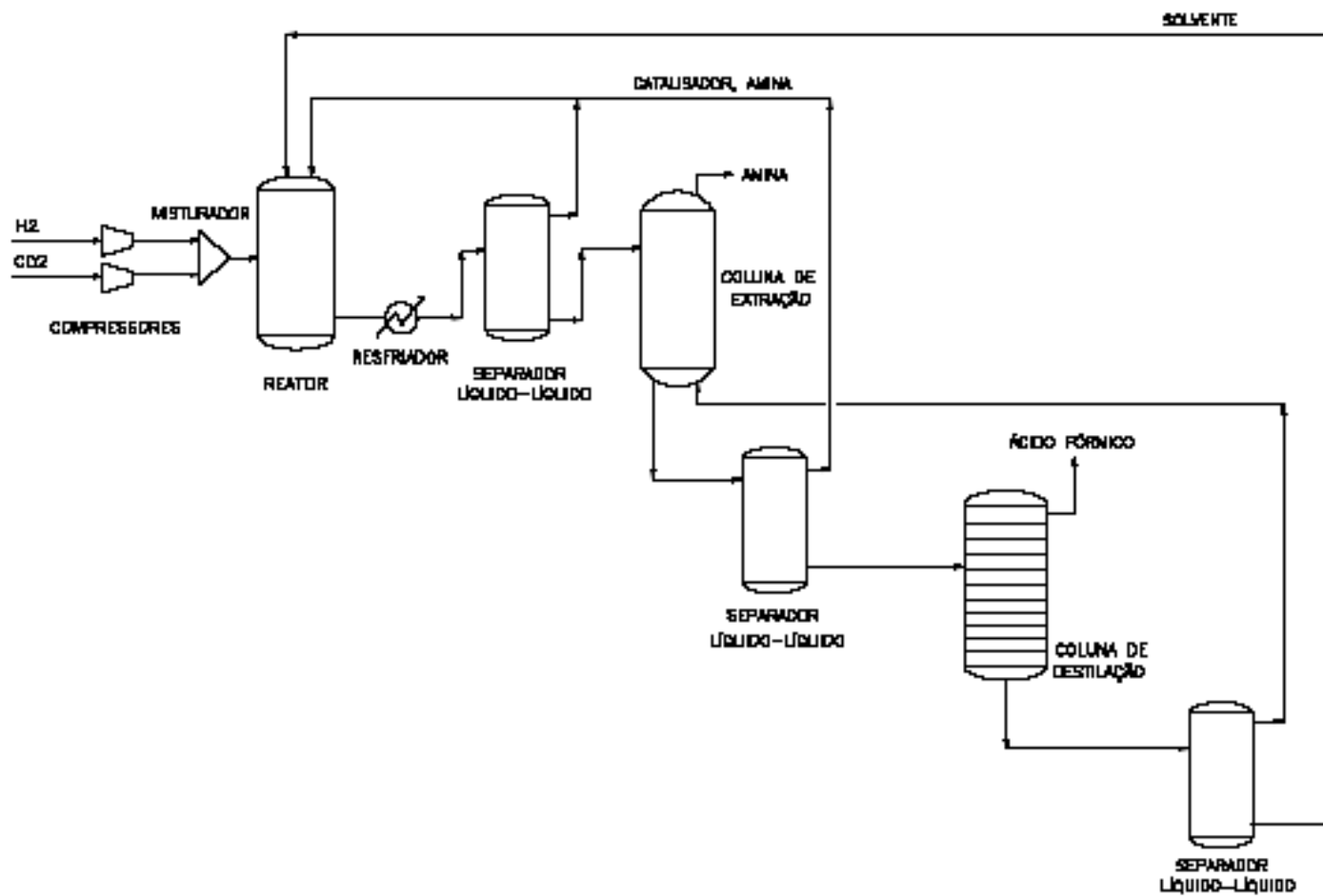


Figura 7: Fluxograma de produção de Ácido Fórmico via catálise homogênea

O processo inicia-se com a passagem das correntes de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  por um compressor e depois por um misturador para posterior alimentação no reator de hidrogenação. A reação ocorre em presença de catalisador, amina terciária além de um solvente polar resultando em duas fases líquidas: a mais densa rica no composto ácido fórmico/amina e solvente polar e a menos densa rica em amina terciária e catalisador. Como a reação é exotérmica, é necessário que a corrente que deixa o reator passe por um trocador de calor onde ocorre o resfriamento da mesma. Após a troca de calor, as duas fases líquidas são separadas em um separador líquido-líquido. A fase menos densa é reciclada para o reator de hidrogenação. Já a fase mais densa é enviada para uma unidade de extração com amina terciária visando à maior separação do catalisador.

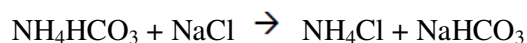
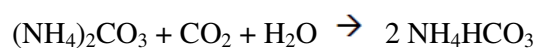
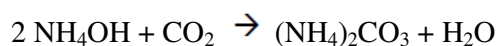
A carga que sai da extração alimenta outro separador, onde as duas novas fases líquidas são separadas: a menos densa que é a fase da amina enriquecida com o catalisador homogêneo e a fase mais densa que é composta pela fase ácido fórmico/amina e o solvente polar. A primeira é enviada para o reator de hidrogenação, como reciclo e a segunda, por sua vez, alimenta a coluna de destilação.

Na destilação o composto ácido fórmico/amina é dissociado e o ácido fórmico é retirado no topo da coluna. O resíduo, composto principalmente de amina terciária e solvente, é enviado para um terceiro separador, resultando, mais uma vez, na separação de duas fases: a menos densa composta em sua maioria de amina terciária, é reciclada para a unidade de extração e a fase mais densa, composta preferencialmente de solvente, retorna ao reator de hidrogenação.

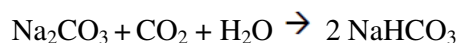
Esse processo possui muitas etapas de separação e possivelmente garante um alto rendimento e grande pureza, entretanto seu custo é alto. Por outro lado, se houver uma seleção adequada da amina terciária, do solvente e do catalisador, este pode ser simplificado passando a apresentar apenas três etapas que envolvem o reator de hidrogenação, o separador seguinte e a coluna de destilação, não sendo mais necessárias as etapas subsequentes de extração e separação, o que diminuiria consideravelmente o custo de produção.

### 3.3. Conceitual do Bicarbonato de Sódio

O bicarbonato de sódio pode ser obtido por três rotas químicas distintas envolvendo o CO<sub>2</sub> como matéria-prima. Dentre elas encontra-se o processo Solvay. Este processo é convencionalmente utilizado para a obtenção do carbonato de sódio. Porém, ele é baseado na baixa solubilidade do bicarbonato em meio alcalino e a baixas temperaturas. Desta forma, a precipitação do NaHCO<sub>3</sub> ocorre durante o processo e, dependendo da demanda pelo mesmo, essa via também pode ser utilizada para sua produção. As principais reações ocorridas nesse processo são descritas abaixo.



Outra rota descrita na literatura é a obtida através do carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e CO<sub>2</sub>, em que a principal reação é mostrada a seguir.



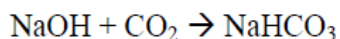
A Raudi, localizada no estado do Paraná, foi a primeira indústria no mundo a produzir bicarbonato de sódio por este método e a primeira empresa brasileira a conseguir créditos de carbono. O processo de produção realizado por esta empresa utiliza o CO<sub>2</sub> proveniente da fermentação alcoólica a partir de tecnologia brasileira. Para tal, a empresa fez uma parceria com a Cooperativa Agrícola Regional de Produtores de Cana Ltda (COOPCANA) que fornece o gás carbônico para ser usado como matéria-prima.

A rota industrial se inicia com a adição do carbonato de sódio em um tanque de dissolução juntamente com a água que é reciclada do próprio processo. Em seguida, a mistura é enviada para um reator, onde esta entra em contato com o dióxido de carbono, havendo a precipitação de cristais do bicarbonato. Após, a mistura segue para uma centrífuga, onde a água retorna para a etapa inicial e o produto sólido vai para o secador.

Este processo é semelhante ao obtido a partir do hidróxido de sódio que será detalhado mais adiante.

O nível de impurezas da matéria-prima carbonato de sódio é maior quando comparado à soda cáustica e, portanto os cristais de bicarbonato de sódio obtidos a partir desse processo apresentam qualidade inferior quando comparado ao processo que será descrito abaixo. Por este motivo, são necessárias mais operações de purificação do produto (CUNHA *et al*, 2009).

A terceira rota a ser descrita tem como matéria-prima, além do dióxido de carbono, o hidróxido de sódio (NaOH) e sua principal reação é apresentada a seguir.



Este processo possui algumas vantagens econômicas uma vez que utiliza matérias-primas acessíveis e de baixo custo. Além disso, permite o controle do tamanho do cristal do produto principal durante o processo. Outra característica é a pureza atingida quando utilizada uma soda cáustica de qualidade.

O fluxograma do processo foi proposto a partir das descrições e características encontradas sobre a produção do bicarbonato de sódio.

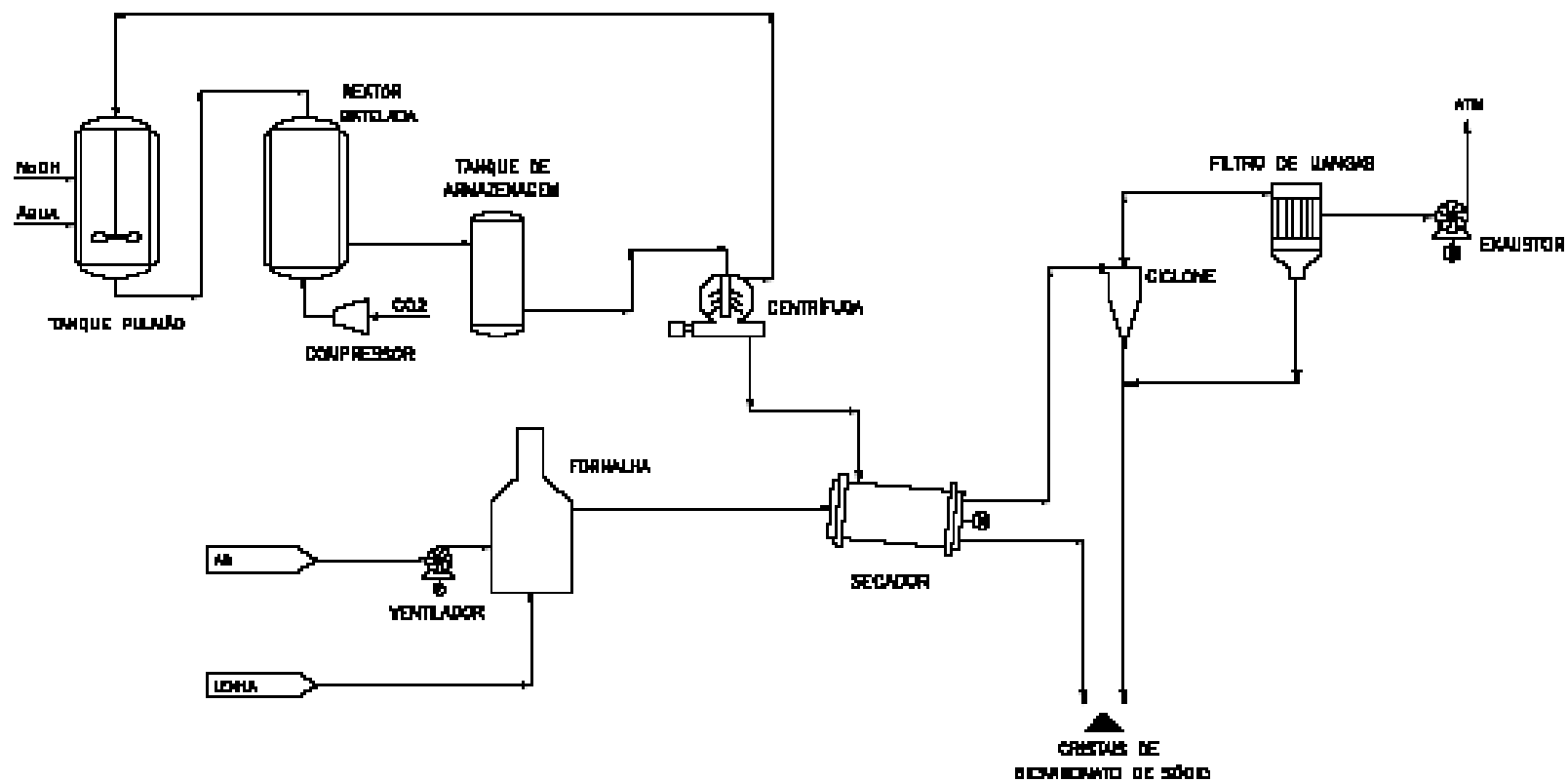


Figura 8: Fluxograma do processo de produção do bicarbonato de sódio a partir de CO<sub>2</sub> e NaOH

Inicialmente há uma etapa de diluição da soda cáustica em um tanque pulmão, visando atingir a concentração adequada para a alimentação do reator. Essa concentração ideal situa-se em torno de 10%. O tanque pulmão necessita de controle de temperatura e resfriamento uma vez que a diluição do NaOH é exotérmica (CUNHA *et al*, 2009).

Após a diluição, a soda é encaminhada para um reator em batelada. Uma corrente contendo CO<sub>2</sub> em excesso passa por um compressor e é inserida em contracorrente neste reator para que o reagente seja consumido continuamente até o término da batelada. Neste reator ocorre a reação citada anteriormente, gerando como produto o bicarbonato de sódio. Como a mesma também é exotérmica, há a necessidade de um resfriamento nesse reator.

A cristalização é um estágio crítico do processo e, por isso, deve haver um alto controle das variáveis nesta etapa. Assim, para a produção de cristais de boa qualidade, o calor da reação deve ser removido, enquanto que o tempo de processo e a temperatura devem ser controlados. O final da reação ocorre quando o pH atinge 7 (neutro). Logo, esta é a variável de controle que caracteriza o término da reação. Já o tempo da reação é função direta da solubilidade do gás carbônico e é uma variável muito importante nos processos industriais, uma vez que quanto menor o tempo maior a produtividade (CUNHA *et al*, 2009).

Para controlar a cristalização e garantir um maior rendimento no processo, o bicarbonato de sódio formado no reator é continuamente separado em um tanque intermediário. A corrente de saída deste tanque alimenta a centrífuga. Nesta o produto sólido é separado e enviado para o secador. Já o resíduo líquido retorna para o tanque pulmão.

O ar atmosférico, previamente aquecido por uma fornalha, também vai para o secador. Desta forma, grande parte do produto consegue ser seco. O bicarbonato de sódio deve sair do secador com uma temperatura limite de 45 °C. Ao sair do secador, o ar de secagem irá conter cristais de produto que foram carregados durante sua passagem pelo secador. Esse ar é enviado para um ciclone e, posteriormente, para um filtro de mangas, visando à retenção e conseqüente diminuição do teor de particulado para posterior eliminação do ar para a atmosfera dentro dos padrões de emissão.

## Capítulo 4 - CONCLUSÕES

A Indústria Química brasileira é deficitária, uma vez que o país tem importado mais produtos do que exportado. Para que ela alcance outro patamar dentro da economia, foi criado o Pacto Nacional da Indústria Química.

Perante esse cenário, as rotas químicas a partir do dióxido de carbono tornam-se um investimento potencial, pois além de serem processos para a síntese de produtos relevantes também são uma alternativa para uso de um dos principais gases estufas.

Com isso, o estudo dos parâmetros tecnológicos, mercadológicos e de processo das três rotas químicas selecionadas permitiu concluir que o investimento na produção do bicarbonato de sódio não seria a opção mais vantajosa por já possuir uma empresa produtora da tecnologia estudada desde 2004. Atualmente, como não há muitos estudos sobre esse produto a fim de proporcionar uma diferenciação no modo de produção, a instalação de uma concorrência de mercado possivelmente não seria vantajosa. Uma opção para o bicarbonato seria o investimento em pesquisas para que no futuro haja novos processos industriais.

Em relação ao ácido fórmico, sua produção seria estratégica para o Brasil por não haver registros de indústrias instaladas em território nacional e por haver uma balança comercial bem deficitária, com uma importação razoável e nenhuma exportação.

Porém, o ácido acético mostrou-se a rota mais vantajosa para investimento visando à aplicação industrial no Brasil. Por se tratar de uma commodity, há uma grande demanda por este produto no cenário brasileiro refletindo no elevado volume de importação. Outro ponto de destaque para a escolha do ácido acético é o fato da sua rota de produção a partir do dióxido de carbono ser simples e possuir um número razoável de estudos e pesquisas nos últimos anos. Além disso, do ponto de vista ambiental essa rota também é favorável, uma vez que utiliza os dois principais gases estufas como reagentes.

Para fundamentar essa conclusão e como sugestão para trabalhos futuros recomenda-se realizar a simulação do processo de produção do ácido acético em ambiente HYSIS ou



Pro II utilizando o fluxograma proposto e os dados de produção de uma empresa nacional como a Rodia Poliamida. Essa análise tem a finalidade de comprovar se a criação de uma planta de ácido acético a partir de CO<sub>2</sub> no Brasil é realmente uma alternativa economicamente interessante.

## Capítulo 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química. **Pacto Nacional da Indústria Química**. São Paulo, 2010.

———. **Anuário da Indústria Química Brasileira, 2002 a 2010**.

AQUINO, ALINE SABINO. **Análise de Rotas Alternativas para Seqüestro Químico de CO<sub>2</sub>: Produção de Metanol, Gás de Síntese e Acido Acético**. Projeto de Final de Curso. Escola de Química, UFRJ, 2008.

BASTOS, VALÉRIA DELGADO; COSTA, LETICIA MAGALHÃES. **Déficit comercial, exportações e perspectivas da indústria química brasileira**. BNDES Setorial 33, p. 163-206, 2011.

CUNHA, LILIAN CONCEIÇÃO *et al.* **Análise das Viabilidades Técnica e Econômica para Produção de Bicarbonato de Sódio a Partir de Dióxido de Carbono Residual de Processos Fermentativos**. Trabalho completo publicado em Anais do VI Congresso de Meio Ambiente da AUGM. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, 2009.

ELVERS, B. *et al.* (editors) - **Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 5ª Edição, Volume A12, Formamides to Hexamethylenediamine, p. 13-27, 1996.

INDALA, SUDHEER. **Development and Integration of New Processes Consuming Carbon Dioxide in Multi-Plant Chemical Production Complexes**. Dissertação de Mestrado. Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, 2004.

INUI, T *et al.* **Research and Development on New Synthetic Routes for Basic Chemicals by Catalytic Hydrogenation of CO<sub>2</sub>**. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 114, 1998.

MA, JUN *et al.* **A Short Review of Catalysis for CO<sub>2</sub> Conversion**, *Catalysis Today* 148 (2009) 221 – 231, 2009.

MENDONÇA, FABRÍCIO SILVESTRE. **Proposta de rota Tecnológica para a Produção de 2,5-Dimetilfurano (DMF) a Partir do Excedente de Bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação de Mestrado. Escola de Química, UFRJ, 2010.

SCHAUB, THOMAS *et al.* **Process for preparing formic acid**. United States Patent Application Publication, US 2010/0331573 A1, 2010.

WILEY, JOHN. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, 5<sup>a</sup> Edição, Volume 1, p. 115-133, 2004, Volume 22, p.787-795.

Sites:

ACETIC-ACID, site. Disponível em [www.acetic-acid.net/acetic-acid-application](http://www.acetic-acid.net/acetic-acid-application) Acessado em 26/11/2011.

ALICEWEB, site. Disponível em [www.aliceweb.desenvolvimento.gov.br](http://www.aliceweb.desenvolvimento.gov.br) . Acessado em 16/01/2012.

AMBIENTE-AUGM, site. Disponível em [www.ambiente-augm.ufscar.br/uploads/A2-014.doc](http://www.ambiente-augm.ufscar.br/uploads/A2-014.doc) Acessado em 27/01/2012.

BIZZARI, S. N.; BLAGOEY, M. **CEH Marketing Research Report: FORMIC ACID. Chemical Economics Handbook. SRI consulting**. 2010. Disponível em <http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/659.2000/> Acessado em 30/01/2012.

CHEM, site. Disponível em [www.chem.unep.ch/irptc/sids/OECDIDS/Sodium\\_bicarbonate.pdf](http://www.chem.unep.ch/irptc/sids/OECDIDS/Sodium_bicarbonate.pdf) Acessado em 30/01/2011.

CHEMICALLAND21, site. Disponível em <http://chemicalland21.com/petrochemical/acetic%20acid.htm> Acessado em 26/11/2011.

EIA, site. Disponível em [www.eia.gov/environment/emissions/ghg\\_report/index.cfm](http://www.eia.gov/environment/emissions/ghg_report/index.cfm)  
Acessado em 13/11/11.

ICIS, site. Disponível em [www.icis.com](http://www.icis.com). Acessado em 25/01/2012.

KEMIRA, site. Disponível em [www.kemira.com/en/solutionsproducts/Pages/formicacid.aspx](http://www.kemira.com/en/solutionsproducts/Pages/formicacid.aspx) Acessado em 26/11/2011.

PORTAL CAPES – “ Consulta às bases Derwent Innovation e Web of Science”, site.  
Disponível em [www.portalcapes.gov.br](http://www.portalcapes.gov.br) Acessado em 26/01/2012.

QUIMESP, site. Disponível em [www.quimesp.com/index.php?page=shop.product\\_details&flypage=flypage.tpl&product\\_id=17&category\\_id=6&option=com\\_virtuemart&Itemid=54](http://www.quimesp.com/index.php?page=shop.product_details&flypage=flypage.tpl&product_id=17&category_id=6&option=com_virtuemart&Itemid=54) Acessado em 11/08/2011.

RUDZERHOST, site. Disponível em [www.rudzerhost.com/ambiente/estufa.htm](http://www.rudzerhost.com/ambiente/estufa.htm)  
Acessado em: 08/10/2011.

SCHLAG, S.; FUNADA, C. **CEH Marketing Research Report: SODIUM BICARBONATE. Chemical Economics Handbook. SRI consulting.** 2009.  
Disponível em <http://chemical.ihs.com/CEH/Public/Reports/770.4000/> Acessado em:  
05/02/2012.

WAHCHANG, site. Disponível em [www.wahchang.com/pages/products/data/pdf/Zr\\_Formic%20Acid%20Apps.pdf](http://www.wahchang.com/pages/products/data/pdf/Zr_Formic%20Acid%20Apps.pdf) Acessado em 26/11/2011.

JORNAL PARANA, site. Disponível em [www.jornalparana.com.br/materia/ver\\_edicao.php?id=1497&tipo=83](http://www.jornalparana.com.br/materia/ver_edicao.php?id=1497&tipo=83). Acessado em 06/02/2012.

UFRR, site. Disponível em <http://ufrr.br/revista/index.php/agroambiente/article/viewFile/167/98>. Acessado em 06/02/2012.