



**ANÁLISE DO *SHALE GAS* COMO  
MATÉRIA-PRIMA PARA A  
PETROQUÍMICA E SEUS REFLEXOS NO  
MERCADO BRASILEIRO**

**Stella Fernandes Simão**

**Monografia em Química Industrial**

Orientador

**Prof. Luiz Fernando Leite, D.Sc.**

**Novembro de 2013**

# **ANÁLISE DO *SHALE GAS* COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A PETROQUÍMICA E SEUS REFLEXOS NO MERCADO BRASILEIRO**

*Stella Fernandes Simão*

Monografia em Química Industrial submetida ao Corpo Docente da Escola de Química,  
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Aprovado por:

---

Carlos Augusto G. Perlingeiro, D.Sc.

---

Luiz Antônio D'Ávila, D.Sc.

---

Rodrigo Pio Borges, D.Sc.

Orientado por:

---

Luiz Fernando Leite, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Novembro de 2013

## **Ficha Catalográfica**

Simão, Stella Fernandes.

Análise do *shale gas* como matéria-prima para a petroquímica e seus reflexos no mercado brasileiro/Stella Fernandes Simão. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

xv, 82 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013.

Orientador: Luiz Fernando Leite

1. Shale gas. 2. Petroquímica. 3. Brasil. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Luiz Fernando Leite. I. Análise do *shale gas* como matéria-prima para a petroquímica e seus reflexos no mercado brasileiro.

A meus pais

“Para realizar grandes conquistas, devemos não apenas agir, mas também sonhar; não apenas planejar, mas também acreditar.”

**(Anatole France)**

“Enquanto houver vontade de lutar haverá esperança de vencer.”

**(Santo Agostinho)**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus pela vida.

Ao professor Leite pelo apoio desde a disciplina de Tecnologia Orgânica e pela orientação fundamental na execução deste trabalho.

À minha mãe Rejane, minha química industrial predileta, meu exemplo. Obrigada por acreditar em mim sempre e por colocar meus estudos em primeiro lugar.

Ao meu pai João, meu grande incentivador, por muito me ensinar sendo a pessoa mais generosa e otimista que já conheci.

Aos meus avós queridos que tanto contribuíram na minha criação e me mostraram o significado e a importância da família.

Ao meu namorado Daniel, meu companheiro para todas as horas. Obrigada pelo apoio e pela paciência (quase) infinita.

Aos irmãos que eu escolhi, presentes que o Colégio Santo Agostinho me deu. Obrigada por estarem sempre presentes na minha vida, a amizade de vocês é fundamental.

Aos amigos da Escola de Química pela ajuda nos momentos difíceis e por tornarem o dia-a-dia mais prazeroso.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico Industrial.

## **ANÁLISE DO *SHALE GAS* COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A PETROQUÍMICA E SEUS REFLEXOS NO MERCADO BRASILEIRO**

Stella Fernandes Simão

Novembro, 2013

Orientador: Prof. Luiz Fernando Leite, D.Sc.

Na segunda metade da primeira década deste século, graças a uma combinação de diversos fatores, principalmente inovações tecnológicas, os Estados Unidos se tornaram o primeiro país a produzir comercialmente *shale gas*. Trata-se de um recurso já conhecido, porém antes considerado de difícil extração, uma vez que seus reservatórios apresentam baixa permeabilidade, resultando em baixas taxas de produção utilizando técnicas convencionais. Com a viabilização de sua produção em larga escala, a oferta de gás natural norte-americana cresceu expressivamente e seu preço chegou a ser reduzido em mais de 50%. Dessa forma, os Estados Unidos vivenciaram uma verdadeira revolução, pois os baixíssimos preços do gás natural passaram a representar expressiva vantagem competitiva para suas indústrias químicas que o utilizam como fonte de energia e/ou matéria-prima, principalmente a petroquímica.

Neste trabalho, foram analisadas as peculiaridades do *shale gas*, os fatores que culminaram em sua viabilização econômica nos Estados Unidos e consequências de seu advento para a indústria petroquímica norte-americana. Além disso, foram levantados os possíveis impactos desse fenômeno para a indústria petroquímica brasileira e algumas alternativas existentes para que ela também se beneficie nesse novo cenário mundial.

Abstract of a Monograph presented to Escola de Química as partial fulfillment of the requirements for the degree of Industrial Chemistry.

**SHALE GAS ANALYSIS AS RAW MATERIAL FOR PETROCHEMICALS  
AND ITS CONSEQUENCES FOR THE BRAZILIAN MARKET**

Stella Fernandes Simão

November, 2013

Supervisor: Prof. Luiz Fernando Leite, D.Sc.

In the second half of this century's first decade, as a consequence of many factors, especially technological innovations, the United States became the first country to economically produce shale gas. This was an already known resource, but previously it was considered as a difficult one to extract due to the low permeability of its reservoirs, resulting in small production rates using traditional techniques. With the viability of the large scale production, the United States natural gas supply rose substantially and its price was reduced in more than 50%. Therefore the United States experienced a truly revolution because the low prices of natural gas became a substantial competitive advantage for its chemical industries that use gas as an energy source and/or raw material, especially the petrochemical industry,

In this work, the singularities of shale gas were analyzed, as well as the factors that contributed to its economic viability in the United States and the impact on North-American petrochemical industry. Besides the possible effects of this phenomenon to the Brazilian petrochemical industry were cited and some alternatives were proposed in order to benefit likewise in this new world scenario.

# ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	O <i>SHALE GAS</i> .....	3
2.1	Formação e Características.....	3
2.2	Composição.....	6
2.3	Histórico.....	6
2.4	Tecnologias de Produção.....	7
2.5	Impactos Ambientais.....	10
2.6	Estimativas/Localização das Reservas.....	13
2.7	Aplicações do <i>Shale gas</i> na Indústria Petroquímica.....	15
3	O CASO NORTE-AMERICANO DE SUCESSO.....	18
3.1	Fatores condicionantes ao sucesso americano.....	18
3.2	Consequências na oferta e no preço do gás natural.....	21
3.3	Impactos na petroquímica norte-americana.....	24
4	A INDÚSTRIA PETROQUÍMICA BRASILEIRA.....	33
4.1	Histórico.....	33
4.2	Produtores Petroquímicos Nacionais.....	35
4.2.1	Polo Petroquímico de São Paulo.....	35
4.2.2	Polo Petroquímico de Camaçari.....	35
4.2.3	Polo Petroquímico de Triunfo.....	36
4.2.4	Rio Polímeros (Riopol).....	36
4.2.5	Petrobras.....	37
4.2.6	Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (Comperj).....	38
4.3	Matérias-primas Nacionais.....	39
4.3.1	Nafta.....	40
4.3.2	Condensado.....	42
4.3.3	Gás de Refinaria.....	42
4.3.4	Gás Natural.....	43
4.3.5	Frações Pesadas.....	43
4.4	O Mercado Brasileiro de Produtos Petroquímicos.....	44
5	PRINCIPAIS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE OLEFINAS LEVES.....	50
5.1	Craqueamento a Vapor.....	50
5.2	Craqueamento Catalítico Fluido (FCC).....	53

6	AMEAÇAS E OPORTUNIDADES DO ADVENTO DO <i>SHALE GAS</i> PARA O BRASIL .....	58
6.1	Ameaças .....	58
6.2	Oportunidades .....	59
6.2.1	<i>Shale gas</i> : uma matéria-prima em potencial .....	59
6.2.2	Produção de Propeno .....	63
6.2.3	Produção de Butadieno.....	67
7	CONCLUSÕES .....	72
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	74
9	ANEXO 1 .....	81

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1-1</b> Preço do Gás Natural Norte Americano (US\$/milhão de BTU) .....	1
<b>Figura 2-1</b> Janelas de Geração de Óleo e Gás .....	3
<b>Figura 2-2</b> Reservatórios de Gás Natural .....	4
<b>Figura 2-3</b> Taxa Média de Produção de Áreas de Exploração de Folhelho nos EUA (em milhões de metros cúbicos) .....	5
<b>Figura 2-4</b> Esquema de Extração de Gás Convencional e Não Convencional .....	9
<b>Figura 2-5</b> Comparação da Taxa de Emissão de Gases Estufa em Plantas à Base de Carvão e Gás Natural .....	11
<b>Figura 2-6</b> Número de Relatórios Provendo Estimativas de Gases Não Convencionais ao Nível de País (valores cumulativos) Fonte: MCGLADE <i>et al</i> (2012).....	13
<b>Figura 2-7</b> Mapa das Reservas Estimadas de <i>Shale gas</i> até Maio de 2013 .....	15
<b>Figura 2-8</b> A Cadeia Produtiva Petroquímica.....	16
<b>Figura 3-1</b> Mapa de Gasodutos nos Estados Unidos .....	20
<b>Figura 3-2</b> Curva de Oferta e Demanda do Gás Natural .....	21
<b>Figura 3-3</b> Produção Norte-Americana de <i>Shale gas</i> (1990-2035) .....	22
<b>Figura 3-4</b> Razão de Preço Óleo/Gás (1970-2015) .....	23
<b>Figura 3-5</b> Comportamento dos Preços do Gás Natural nos Principais Mercados Regionais entre 2000 e 2011 (US\$/MMBTU) .....	24
<b>Figura 3-6</b> Evolução das Margens de Lucro do Etileno Base Nafta e Base Etano.....	26
<b>Figura 3-7</b> Previsão do Custo de Produção de Etileno em 2030 .....	27
<b>Figura 3-8</b> Exportação de Termoplásticos (EUA) e Razão de Preço Óleo/Gás (2005-2011) .....	31
<b>Figura 4-1</b> Visão Aérea do Comperj (março de 2012) .....	38
<b>Figura 4-2</b> Volumes Anuais de Produção e Importação Líquida de Nafta (2000-2012).....	40
<b>Figura 4-3</b> Perfil da Produção Derivados de Petróleo nas Refinarias Brasileiras (2012) .....	41
<b>Figura 4-4</b> Principais Resinas Termoplásticas Consumidas no Brasil (2012).....	45
<b>Figura 4-5</b> Consumo Aparente de Resinas Termoplásticas no Brasil (2007-2012) .....	46
<b>Figura 4-6</b> Exportações e Importações de Transformados Plásticos (2007-2012).....	47
<b>Figura 4-7</b> Projeção da Produção de Derivados de Petróleo no Brasil (2013-2020).....	49

<b>Figura 5-1</b> Cargas alimentadas aos Steam Crackings no mundo.....	52
<b>Figure 5-2</b> Desenho esquemático de um conversor de FCC.....	56
<b>Figura 6-1</b> Bacias Sedimentares com Potencial de Gás Não Convencional no Brasil ..	60
<b>Figura 6-2</b> Infraestrutura Brasileira de Produção e Movimentação de Gás Natural .....	62
<b>Figura 6-3</b> Suprimento de propeno norte-americano (2000-2011).....	64
<b>Figure 6-4</b> Preços eteno e propeno nos EUA (2001-2011).....	64
<b>Figura 6-5</b> Comparativo de <i>Crackers</i> Base Etano e Nafta: Rendimento e Produtos.....	67
<b>Figura 6-6</b> Evolução dos Preços do Butadieno no Mundo (2007-2012) .....	68
<b>Figura 6-7</b> Importação e Exportação Brasileira de Butadieno (2007-2011) .....	69

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 2-1</b> Composição do <i>Shale gas</i> Extraído nos Estados Unidos .....	6
<b>Tabela 2-2</b> Reservas Tecnicamente Recuperáveis de <i>Shale gas</i> por País.....	14
<b>Tabela 3-1</b> Estimativa do Custo de Produção de Etileno (EUA, Arábia Saudita e Ásia) .....	26
<b>Tabela 3-2</b> Expansões de Capacidade Instalada de Etileno nos EUA devido ao <i>Shale gas</i> .....	28
<b>Tabela 3-3</b> Novas Plantas de PDH anunciadas nos Estados Unidos .....	30
<b>Tabela 3-4</b> Estimativa do Custo de Produção de HDPE.....	31

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico  
ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química  
ABS – Acrilonitrila-butadieno-estireno  
ACC – *American Chemistry Council*  
ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis  
BTX – Benzeno, Tolueno, Xilenos  
CEFIC - *European Chemical Industry Council*  
COMPERJ – Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro  
CPP – *Catalytic Pyrolysis Process*  
DCC – *Deep Catalytic Cracking*  
DOE – *U.S. Department of Energy*  
EIA – *U.S. Energy Information Administration*  
FCC – Craqueamento Catalítico Fluido (*Fluid Catalytic Cracking*)  
GNL – Gás Natural Liquefeito  
HDPE – Polietileno de alta densidade  
ICEPT - *Imperial College Centre for Energy Policy and Technology*  
IEA - *International Energy Agency*  
LDPE – Polietileno de baixa densidade  
LGN – Líquido de Gás Natural  
LLDPE – Polietileno linear de baixa densidade  
MIT - Massachusetts Institute of Technology  
MMBTU – Milhão de BTU  
NBR – Borracha Nitrílica  
PAC – Programa de Aceleração do Crescimento  
PDH – Desidrogenação Catalítica de Propano (*Propane Dehydrogenation*)  
PE – Polietileno  
PET – Poli(tereftalato de etileno)  
PP – Polipropileno  
PQU – Petroquímica União  
PS - Poliestireno  
PVC – Poli(cloreto de vinila)

PWC – *PricewaterhouseCoopers*

SBR – Borracha de estireno-butadieno

SC – Craqueamento a Vapor (*Steam Cracking*)

TCF – Trilhão de pés cúbicos

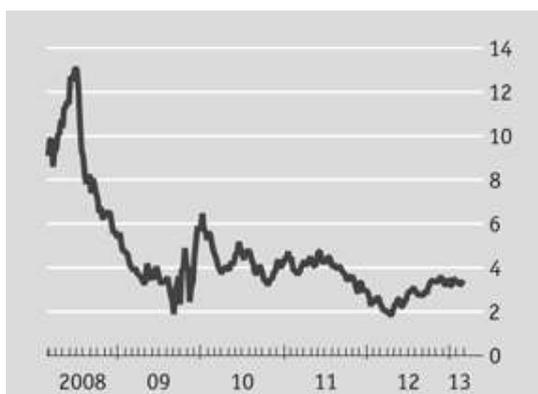
VGO – Gasóleo de Vácuo (*Vacuum gas oil*)

## 1 INTRODUÇÃO

O *shale gas* ou gás de folhelho, como é chamado no Brasil, já era conhecido há muitos anos, mas recentemente se tornou notícia frequente em todo o mundo. A razão para isso envolve os Estados Unidos, que, na segunda metade da primeira década deste século, conseguiram viabilizar economicamente a exploração em larga escala desse recurso não convencional, antes considerado de difícil e custosa extração, graças a importantíssimas inovações tecnológicas.

Dessa forma, a oferta de gás natural no país cresceu significativamente e seu custo de produção sofreu reduções antes inimagináveis. O país, quarto do mundo em reservas tecnicamente recuperáveis de *shale gas* (EIA, 2013), está vivenciando um fenômeno que ficou conhecido como a “revolução do *shale gas*” devido à dimensão e rapidez das mudanças provocadas pelo advento desse gás no mercado norte-americano.

Na figura 1-1, observa-se a evolução no preço do gás natural norte-americano, evidenciando a queda brusca relacionada ao *shale gas*, sobretudo a partir de 2009.



**Figura 1-1 Preço do Gás Natural Norte Americano (US\$/milhão de BTU)**

Fonte: <http://www.economist.com/news/finance-and-economics/21572815-natural-gas-prices-are-sure-riseeventually-bonanza-or-bane?fsrc=rss%7Cfec>, em 11/09/13.

As transformações mencionadas se relacionam, primeiramente, com o papel do *shale gas* como fonte de energia, substituindo outros recursos como o carvão e trazendo reduções de custos para diversas indústrias. Mas, além disso, trata-se de uma importante matéria-prima para a petroquímica, sobretudo na cadeia do eteno, visto que apresenta um conteúdo significativo de etano. Dessa forma, o *shale gas* contribuiu para a

revitalização e o crescimento da petroquímica norte-americana, hoje uma das mais lucrativas do mundo, e impactou o mercado petroquímico mundial como um todo.

Esse sucesso norte-americano, que repercutiu no mundo inteiro, atraiu a atenção, além dos produtores petroquímicos de forma geral, dos países detentores de reservas de *shale gas* em seu território, os quais passaram a questionar a possibilidade de replicar esse modelo de forma igualmente viável. Esta perspectiva se torna cada vez mais válida, visto que o declínio da produção de gás convencional e o crescimento de sua demanda são fenômenos observados mundialmente.

O presente trabalho, portanto, tem o objetivo de analisar o fenômeno norte-americano do *shale gas* desde sua origem até suas consequências não só para a petroquímica dos Estados Unidos, mas também mundial. Além disso, busca-se entender de que forma o Brasil e sua indústria petroquímica podem ser impactados pela aparente posição favorável dos Estados Unidos no setor e de que forma pode se posicionar de forma a colher frutos positivos nesse novo cenário.

## 2 O SHALE GAS

Este capítulo visa apresentar as principais características e peculiaridades do *shale gas*, bem como sua distribuição geográfica. Além disso, discute-se acerca das tecnologias fundamentais para a extração e produção desse recurso e seus possíveis impactos ao meio ambiente.

### 2.1 Formação e Características

O *shale gas* é uma mistura de hidrocarbonetos gasosos encontrada na natureza, mais especificamente em formações rochosas denominadas folhelho.

Folhelho é uma rocha rica em argilas que derivam de finos sedimentos depositados em ambientes calmos no fundo de mares e lagos, onde permaneceram enterrados por milhões de anos. Quando uma quantidade significativa de matéria orgânica é depositada junto com os sedimentos, a rocha pode conter material orgânico sólido denominado querogênio. À medida que o folhelho vai sendo soterrado, ele é aquecido. Quanto maior a profundidade, maior a temperatura, como pode ser observado na figura 2-1.

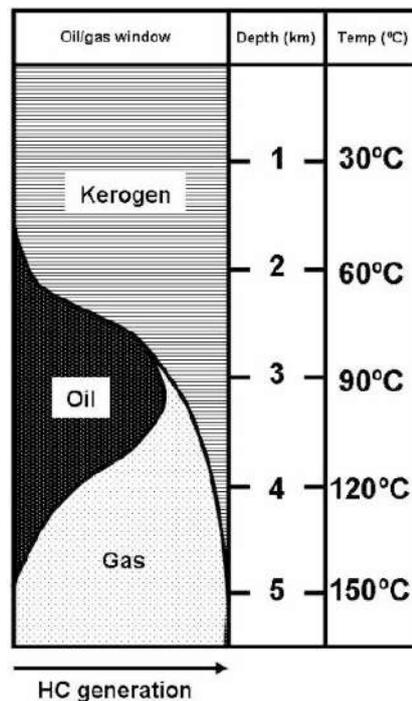
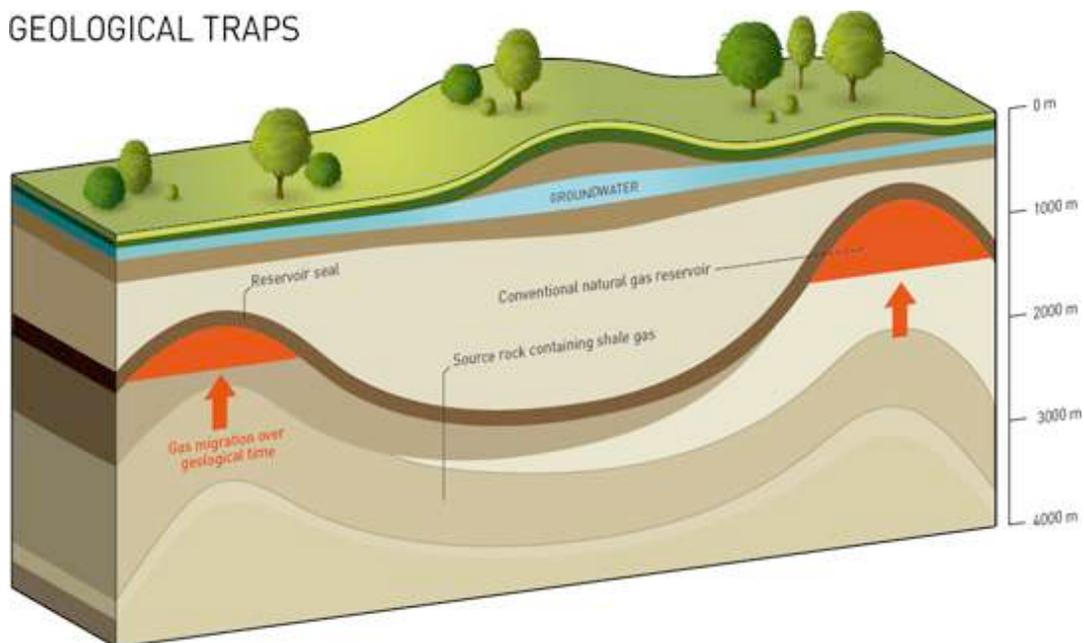


Figura 2-1 Janelas de Geração de Óleo e Gás

Fonte: <http://www.oilandgasgeology.com>, em 12/08/13.

Dessa forma, parte do querogênio é transformado em óleo (em torno de 90 °C) e/ou gás (em torno de 150 °C). Essa transformação aumenta a pressão no interior da rocha, resultando na expulsão de parte do óleo e gás, que migram para formações rochosas adjacentes, onde formam os reservatórios convencionais de óleo e gás, de fácil extração. A parcela remanescente permanece confinada nas finas e impermeáveis camadas de folhelho (rocha geradora), caracterizando o *shale gas*.



**Figura 2-2 Reservatórios de Gás Natural**

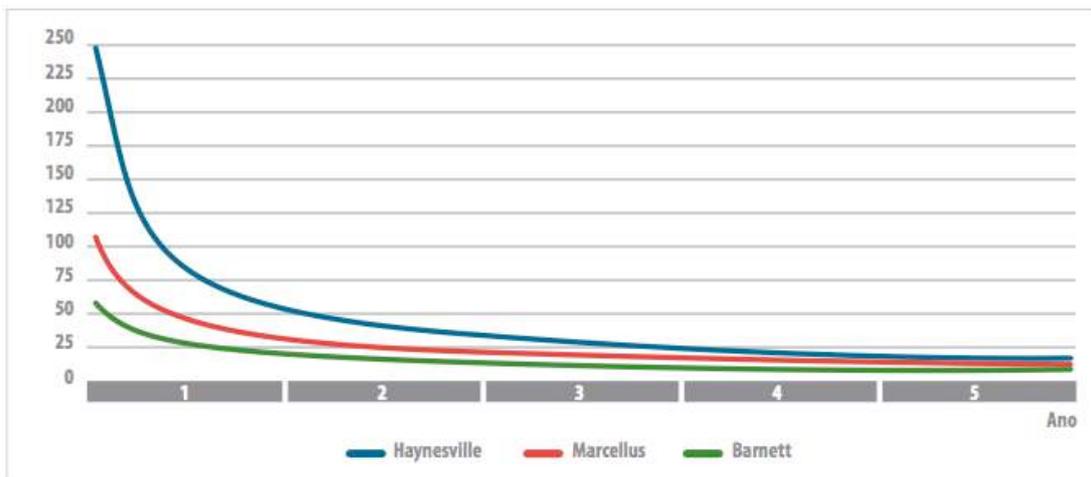
Fonte: <http://www.total.com>, em 13/08/13.

Até o início dos anos 1970, a maioria dos geólogos não considerava economicamente viável a exploração do *shale gas* devido à baixa permeabilidade de seu reservatório, denominando-o recurso não convencional (de difícil extração).

Dentre os motivos que justificam a reduzida permeabilidade dos reservatórios de *shale gas*, destacam-se: fina granulometria dos sedimentos originais, que impede o gás de escoar facilmente para fora da rocha; porosidade relativamente baixa, que implica em espaços reduzidos para o armazenamento do gás (em geral menos de 10% do volume total do reservatório); e baixas taxas de recuperação, já que o gás pode estar aprisionado em espaços não conectados dentro da rocha ou mesmo preso na sua superfície. Dessa forma, o volume de gás recuperável por

área na superfície é geralmente uma ordem de grandeza menor do que no caso do gás convencional (IEA, 2012).

Além da baixa permeabilidade, outra diferença entre o *shale gas* e as fontes convencionais de gás natural é que sua produtividade é significativamente maior no primeiro ano de produção. Tal fato é justificado por parte do gás armazenado estar livre e parte estar adsorvida. O gás que se encontra livre na rocha é produzido a altas taxas rapidamente, enquanto o gás que está adsorvido é produzido lentamente, a baixas taxas. Dessa forma, verifica-se um rápido declínio na produção do poço, entre 70 e 90%, já no primeiro ano de operação, pois, conforme o gás livre é exaurido, resta apenas o gás adsorvido, que flui lentamente, conferindo ao reservatório baixas taxas de produção por longos períodos de tempo (GÉNY, 2010). Esse fenômeno pode ser observado na figura 2-3, que mostra a taxa média de produção de três áreas de exploração de *shale gas* ao longo de cinco anos.



**Figura 2-3 Taxa Média de Produção de Áreas de Exploração de Folhelho nos EUA (em milhões de metros cúbicos)**

Fonte: MIT (2010) *apud* ANP (2012)

A profundidade dos folhelhos pode variar desde a superfície até milhares de metros, enquanto sua espessura pode chegar a centenas de metros.

Geralmente, é possível saber através da história geológica quais folhelhos têm maior probabilidade de conter gás, óleo ou ambos. A quantidade, entretanto, só pode ser estimada após a perfuração de um determinado número de poços para teste.

## 2.2 Composição

O gás natural, em geral, pode ser denominado seco, quando praticamente só contém metano, ou úmido, quando além de metano há uma grande parcela de líquido de gás natural (LGN), constituído de etano, propano e butano. No caso do *shale gas*, observa-se que além da composição variar de uma formação para outra, há variações dentro de uma mesma formação.

Pesquisas realizadas em diversas formações americanas mostraram que o *shale gas* possui, em geral, um maior percentual de etano (cerca de 10%) do que o gás convencional (cerca de 3%), como pode ser observado na tabela 2-1. Além disso, não foram encontrados butano e pentano em nenhuma formação avaliada.

Tabela 2-1 Composição do *Shale gas* Extraído nos Estados Unidos

Componente (% volume)	Valor médio (EUA)	<i>Shale gas</i> (principais componentes, antes do processamento)								
		Local 1	Local 2	Local 3	Local 4	Local 5	Local 6	Local 7	Local 8	Local 9
Metano	94,3	79,4	82,1	83,8	95,5	95,0	80,3	81,2	91,8	93,7
Etano	2,7	16,1	14,0	12,0	3,0	0,1	8,1	11,8	4,4	2,6
Propano	0,6	4,0	3,5	3,0	1,0	0,0	2,3	5,2	0,4	0,0
Butano	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pentano	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dióxido de Carbono	0,5	0,1	0,1	0,9	0,3	4,8	1,4	0,3	2,3	2,7
Nitrogênio	1,5	0,4	0,3	0,3	0,2	0,1	7,9	1,5	1,1	1,0
Inertes Totais (CO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> )	2,0	0,5	0,4	1,2	0,5	4,9	9,3	1,8	3,4	3,7
<b>Total</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

Fonte: Adaptado de GEORGE *et al* (2011)

É válido ressaltar que esta maior riqueza em etano e propano torna o *shale gas* uma matéria-prima interessante para aplicações em petroquímica, como será detalhado mais adiante.

## 2.3 Histórico

Apesar da exploração comercial em grande escala do *shale gas* ser recente, a existência deste recurso já é conhecida desde o século XIX.

Em 1821, o primeiro poço comercial de gás natural nos EUA produz gás proveniente de folhelho para iluminação da cidade de Fredonia em Nova York (ROEN, 1993).

Entre 1860 e 1920, gás natural é produzido de folhelhos fraturados nas bacias do Apalache e de Illinois para uso restrito às cidades próximas.

No final dos anos 1940, foi utilizada pela primeira vez a técnica de fraturamento hidráulico (detalhada a seguir) para estimular poços de petróleo e gás. Já no início dos anos 1970, tem início o aperfeiçoamento da técnica de perfuração direcional.

Um grande passo na história de sucesso do *shale gas* data do final da década de 1970, quando o governo americano, em meio à escassez de gás natural, decide estimular o desenvolvimento de gás não convencional no país. A partir de então, são implementados programas de pesquisa e desenvolvimento e são fornecidos incentivos fiscais (concessão de US\$ 0,50 por metro cúbico de gás não convencional produzido, que vigorou até 2002) para promover o desenvolvimento do *shale gas* nas bacias do Apalache e de Michigan.

Apesar dos incentivos do governo não atingirem diretamente a bacia de Barnett, a empresa Mitchell Energy & Development (hoje Mitchell Energy) conseguiu torna-la viável economicamente na década seguinte. Para tanto, a empresa combinou uma rigorosa caracterização do reservatório, a técnica de perfuração horizontal e o fraturamento hidráulico a um menor custo.

Mas somente no início dos anos 2000 uma série de fatores convergiram para tornar lucrativa a produção em grande escala do *shale gas*: preço elevado do gás natural, disponibilidade de água, geologia favorável, propriedade privada da terra e dos minerais, estrutura de mercado, infraestrutura já existente de fornecimento de gás natural (gasodutos) e avanços tecnológicos (WANG e KRUPNICK, 2013). Sem dúvidas, o aperfeiçoamento e a combinação de tecnologias já existentes (principalmente a perfuração horizontal e o fraturamento hidráulico) foi a grande chave para a viabilização econômica da produção em grande escala do *shale gas*.

## **2.4 Tecnologias de Produção**

A primeira etapa necessária para a extração do *shale gas* é a realização de uma exploração sísmica, tecnologia que permite uma visão mais precisa do potencial do

depósito. Utilizando sondas e reconstrução 3D, as formações rochosas são mapeadas, sendo possível determinar a profundidade e largura das rochas de folhelho.

Já a técnica de perfuração horizontal (vem do termo em inglês *horizontal drilling*) foi capaz de contornar um dos grandes problemas do *shale gas*: o baixo volume de gás produzido por área geográfica. Essa técnica permite aos produtores perfurar verticalmente até profundidades de milhares de pés e então virar 90 graus e perfurar em uma inclinação quase horizontal, aumentando a quantidade de folhelho exposta para a extração do gás. Sensores de gás são utilizados para garantir que o poço se restrinja à área que contém os hidrocarbonetos. Geralmente, os poços possuem cerca de 1,5 milhas de profundidade, de 2000 a 6000 pés lateralmente e suas paredes são revestidas com camadas de aço e cimento.

Com a mesma técnica, é possível ainda perfurar mais de um poço com um mesmo bloco de perfuração, mudando apenas a direção da trajetória horizontal. Dessa forma, a produtividade aumenta ainda mais.

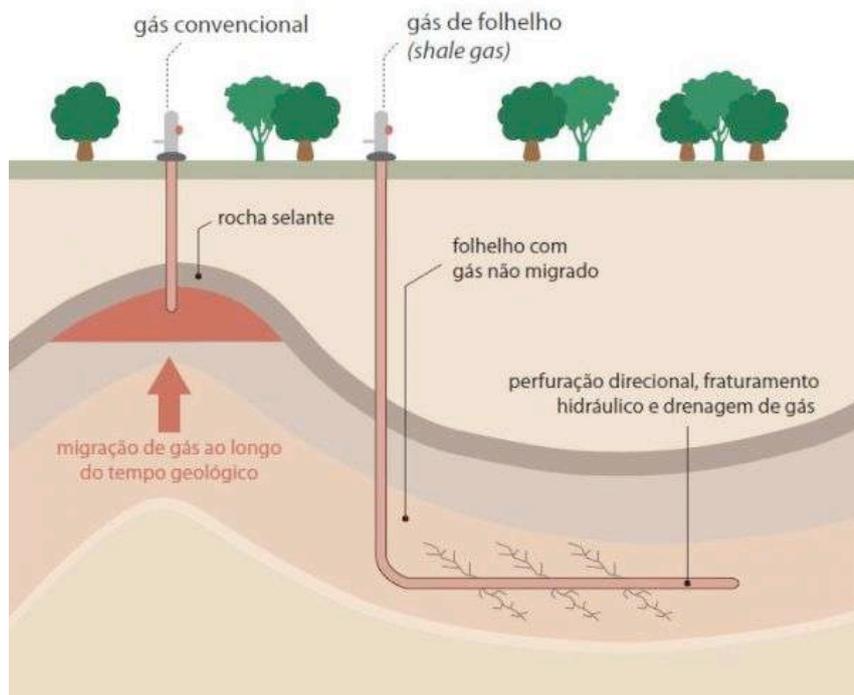
O fraturamento hidráulico (vem do termo em inglês *hydraulic fracturing* ou *fracking*) é uma técnica de estimulação de poços conhecida há mais de 50 anos, mas que, assim como a perfuração horizontal, foi muito aperfeiçoada nas últimas décadas. Trata-se do bombeamento de um fluido de fraturamento a alta pressão (em torno de 5000 psi) para fraturar a rocha de baixa permeabilidade (folhelho, no caso), promovendo o escoamento do gás natural ali presente. As fraturas (ou fissuras) apresentam apenas alguns milímetros de largura dentro da rocha e podem se propagar por centenas de pés, até que o bombeamento seja cessado.

Caso o líquido utilizado no processo fosse apenas água, as fraturas formadas tenderiam a fechar novamente uma vez que a pressão fosse reduzida, prejudicando o escoamento do gás. Portanto, o fluido bombeado é uma solução aquosa contendo pequenas partículas, geralmente areia, que são carregadas juntamente com a água e ajudam a manter as fraturas abertas. Assim, a quantidade de gás passível de extração aumenta enormemente.

Além da água e areia, que juntas correspondem a cerca de 99,5% do fluido de fraturamento, alguns aditivos químicos (polímeros, agentes gelificantes, agentes incrustantes, etc.) também podem ser utilizados. Dentre as razões para sua utilização, destacam-se a redução da fricção, prevenção do crescimento de bactérias, inibição da corrosão, estabilização da argila, gelificação, limpeza e até mesmo a redução do consumo de água. (IEA, 2012).

Cada estágio de fraturamento pode requerer até 10.000 barris de água com uma libra de areia por galão. Considerando que os poços de *shale gas* podem ter até 25 estágios, o consumo de água em todo o processo pode chegar a 10 milhões de galões. A água pode ser captada de rios, lagos, do mar, ou mesmo de um poço local, seja ele para aquíferos superficiais ou profundos (IEA, 2012).

Parte dessa água escoar em fluxo reverso quando o processo de fraturamento é concluído e é, então, reutilizada. O volume remanescente (retido na rocha) retorna com o tempo durante a operação do poço. Esse processo pode durar dias no caso de estágio único ou mesmo semanas quando existem múltiplos estágios. Durante esse período, a quantidade de fluido que retorna na corrente de produto diminui, enquanto o conteúdo de hidrocarbonetos (gás) aumenta, até que se produza exclusivamente hidrocarbonetos.



**Figura 2-4 Esquema de Extração de Gás Convencional e Não Convencional**

Fonte: <http://www.belsul.com.br>, em 14/09/13.

A água de rejeito desse processo contém além dos químicos utilizados no fraturamento, metais, minerais e hidrocarbonetos lixiviados da rocha. Após seu cuidadoso armazenamento, diferentes caminhos podem ser seguidos: reutilização no mesmo processo (nem sempre economicamente viável); utilização de estações de

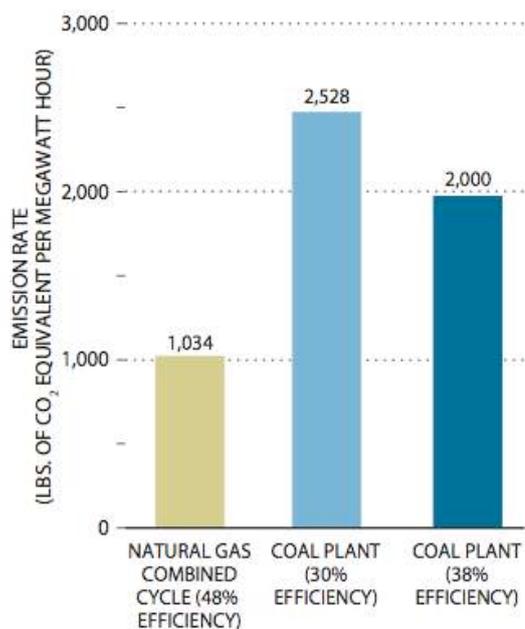
tratamento de efluentes para enquadrar a água nos padrões de descarte e/ou para utilização na agricultura; ou injeção em camadas profundas da rocha.

É importante ressaltar que diferentemente dos depósitos de gás convencional, discretos por natureza, os folhelhos costumam ocorrer em formações contínuas. Portanto, apesar da produção do *shale gas* ser complexa e sujeita a quedas abruptas de produção, seu fornecimento é potencialmente menos volátil devido à natureza da formação do folhelho. Por isso, muitos consideram que essa operação está mais próxima de uma operação manufatureira do que da exploração, desenvolvimento e produção tradicional de óleo e gás (ACC, 2011).

Quanto aos custos, mesmo com a redução significativa decorrente das inovações tecnológicas relativas à perfuração horizontal ao fraturamento hidráulico, estes dois itens ainda representam a maior parcela dos gastos na exploração do *shale gas*. Este fato se deve principalmente ao aluguel dos equipamentos necessários. Portanto, a tentativa de reduzir seu tempo de uso pode tornar o processo ainda mais lucrativo.

## **2.5 Impactos Ambientais**

Inicialmente, o *shale gas* era defendido pelos ambientalistas americanos como alternativa ao carvão em sua matriz energética, já que reduz em 50% as emissões de gás carbônico (gás de efeito estufa) relativas ao processo de queima (figura 2-5).



**Figura 2-5 Comparação da Taxa de Emissão de Gases Estufa em Plantas à Base de Carvão e Gás Natural**

Fonte: NPC (2011)

Entretanto, esse apoio foi drasticamente reduzido quando começaram a serem levantados os impactos negativos ao meio ambiente associados à exploração e produção desse gás, sobretudo no processo de fraturamento hidráulico.

Uma das preocupações está relacionada com uma possível vulnerabilidade a tremores de terra nas regiões de exploração das reservas não convencionais. Entretanto, segundo entrevista concedida à *National Geographic* pela professora de geologia e geofísica da Universidade de Oklahoma (EUA), Keranen, o problema maior não está no fraturamento hidráulico, mas na injeção de água de processo em reservatórios no subsolo que o sucede. Além de receberem muito mais água que os locais de fraturamento, esta não é removida. Conforme a pressão aumenta nesses reservatórios, falhas geológicas são empurradas, podendo causar rupturas, desencadeando em um terremoto.

Além dos abalos sísmicos, a preocupação da população envolve a água, recurso utilizado intensivamente no processo. Não só pelo consumo, mas também pela possibilidade de contaminação de águas superficiais e profundas. Entretanto, cabe ressaltar que a técnica apresenta margens de segurança, como reforço triplo nas camadas de cimento e aço que revestem o poço em profundidades onde há água

subterrânea. Além disso, as fraturas não atingem as regiões que contêm água, uma vez que o folhelho fica geralmente a algumas milhas desses locais.

As emissões atmosféricas também são fonte de alerta, uma vez que a geração de gases de efeito estufa na produção de *shale gas* é maior do que no caso do gás convencional. Estima-se que entre 3,6% e 3,9% do metano da produção de *shale gas* escape para a atmosfera em vazamentos durante o tempo de vida do poço. Estas emissões são pelo menos 30% maiores do que aquelas provenientes da exploração do gás convencional (HOWARTH *et al*, 2011). Um dos fatores responsáveis por esta estatística é o baixo volume de gás produzido por área, necessitando de um fraturamento maior por metro cúbico de gás produzido.

Mas a maior parte das emissões se dá no período de retorno do fluido de fraturamento junto com uma parcela de gás. Idealmente, os hidrocarbonetos são separados e vendidos, enquanto o fluido é coletado para tratamento e reutilização ou disposição final. Entretanto, apenas o processamento do fluido costuma ser realizado, já que a captação do gás requer unidades de separação e processamento de gás. A solução muitas vezes utilizada é a queima (*flare*) dos hidrocarbonetos, liberando gases estufa na atmosfera (IEA, 2012).

Por todos esses fatores, o *shale gas* é mal visto pela opinião pública, que defende a limitação do fraturamento hidráulico. Os órgãos reguladores, então, estão criando normas mais rígidas, buscando minimizar ao máximo os impactos ambientais. Mas para atingir tais requisitos, as empresas precisarão investir mais no processo, o que aumentará os custos de produção.

Alguns países da Europa, como a França, já proibiram a utilização da tecnologia de fraturamento hidráulico em seu território.

Entretanto, espera-se encontrar um meio termo nesse caminho, onde o *shale gas* seja reconhecido como a importante fonte de energia e matéria prima que é, mas onde a proteção do meio ambiente seja condição essencial. Esse objetivo está cada vez mais próximo de ser alcançado, já que com o crescente aprimoramento das tecnologias, os impactos gerados são cada vez menores.

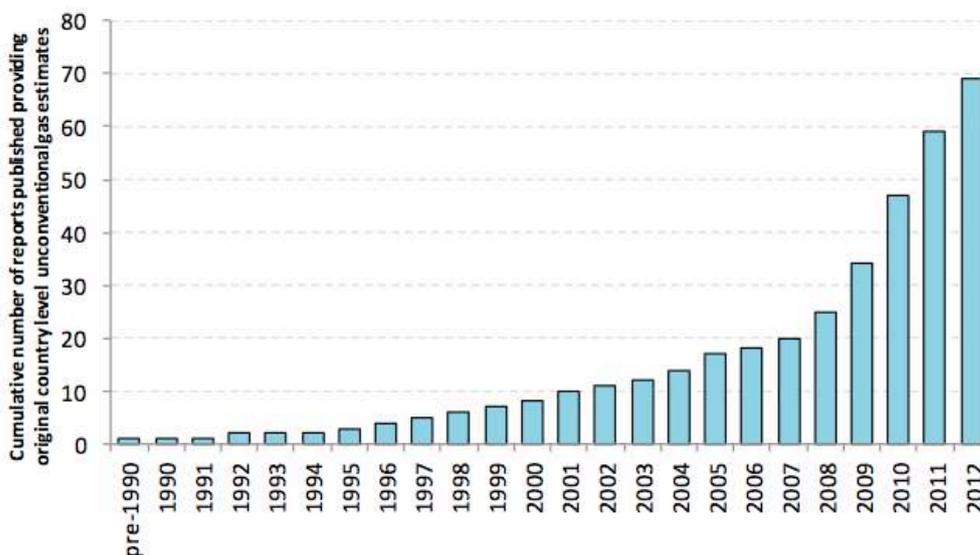
## 2.6 Estimativas/Localização das Reservas

A viabilidade econômica do *shale gas*, comprovada pelo sucesso americano na extração, produção e comercialização competitiva do mesmo, tem estimulado outros países a também investir neste negócio. Acredita-se tratar de um recurso abundante e barato (assim como o gás natural em geral) e capaz de reduzir as emissões de carbono em relação a outras fontes de energia.

Tornou-se essencial, portanto, a realização de estudos que fornecessem estimativas para avaliação do real potencial desse recurso em todo o mundo.

As metodologias<sup>1</sup> utilizadas nas avaliações podem variar, assim como a forma de apresentação dos resultados, o que torna difícil a comparação entre os diferentes estudos.

Segundo estudo realizado pelo ICEPT (*Imperial College Centre for Energy Policy and Technology*), até 2012 havia 69 relatórios diferentes fornecendo estimativas de reservas de gás não convencional<sup>2</sup> ao nível de país, sendo 46 deles (aproximadamente 70%) publicados a partir de 2007. A figura 2-6 mostra que a realização dos estudos acompanha o *boom* do *shale gas* a partir dos anos 2000, como resposta à demanda já mencionada.



**Figura 2-6 Número de Relatórios Provedo Estimativas de Gases Não Convencionais ao Nível de País (valores cumulativos) Fonte: MCGLADE *et al* (2012)**

<sup>1</sup> Revisão/adaptação da literatura, avaliação de parâmetros geológicos ou extrapolação da experiência de produção histórica (MCGLADE *et al*, 2012)

<sup>2</sup> Além do *shale gas*, inclui o *coalbed methane* (metano em camadas de carvão) e o *tight gas* (produzido a partir de arenitos fechados e não permeáveis)

Segundo estimativas de 2013 da EIA (*U.S. Energy Information Administration*), o país que possui as maiores reservas tecnicamente recuperáveis<sup>3</sup> de *shale gas* é a China, seguida de Argentina, Argélia e Estados Unidos. O Brasil aparece como décimo colocado nessa lista, como pode ser observado na tabela 2-2.

**Tabela 2-2 Reservas Tecnicamente Recuperáveis de *Shale gas* por País<sup>4</sup>**

<b>Posição</b>	<b>País</b>	<b>Reservas de <i>shale gas</i> tecnicamente recuperáveis (trilhões de ft<sup>3</sup>)</b>
1	China	1115
2	Argentina	802
3	Argélia	707
4	Estados Unidos	665
5	Canadá	573
6	México	545
7	Austrália	437
8	África do Sul	390
9	Rússia	285
10	Brasil	245
<b>Total (mundo)</b>		<b>7795</b>

Fonte: Elaboração própria com base nos dados de EIA (2013)

Deve-se destacar que essas estimativas podem ser alteradas em função, primeiro da tecnologia de mapeamento geológico, segundo, e principalmente, do aperfeiçoamento tecnológico de extração viabilizando a recuperação de reservas antes irrecuperáveis.

De qualquer forma, os estudos atuais consensualmente mostram que o *shale gas* está presente não só nos Estados Unidos, mas em diversas partes do mundo com possibilidades reais de exploração.

<sup>3</sup> As reservas tecnicamente recuperáveis representam o volume de gás que pode ser produzido com a tecnologia atual, independentemente do preço do gás e dos custos de produção.

<sup>4</sup> As estimativas para todos países englobados no relatório podem ser vistas no anexo 1.



**Figura 2-7 Mapa das Reservas Estimadas de *Shale gas* até Maio de 2013**

Fonte: EIA (2013)

## 2.7 Aplicações do *Shale gas* na Indústria Petroquímica

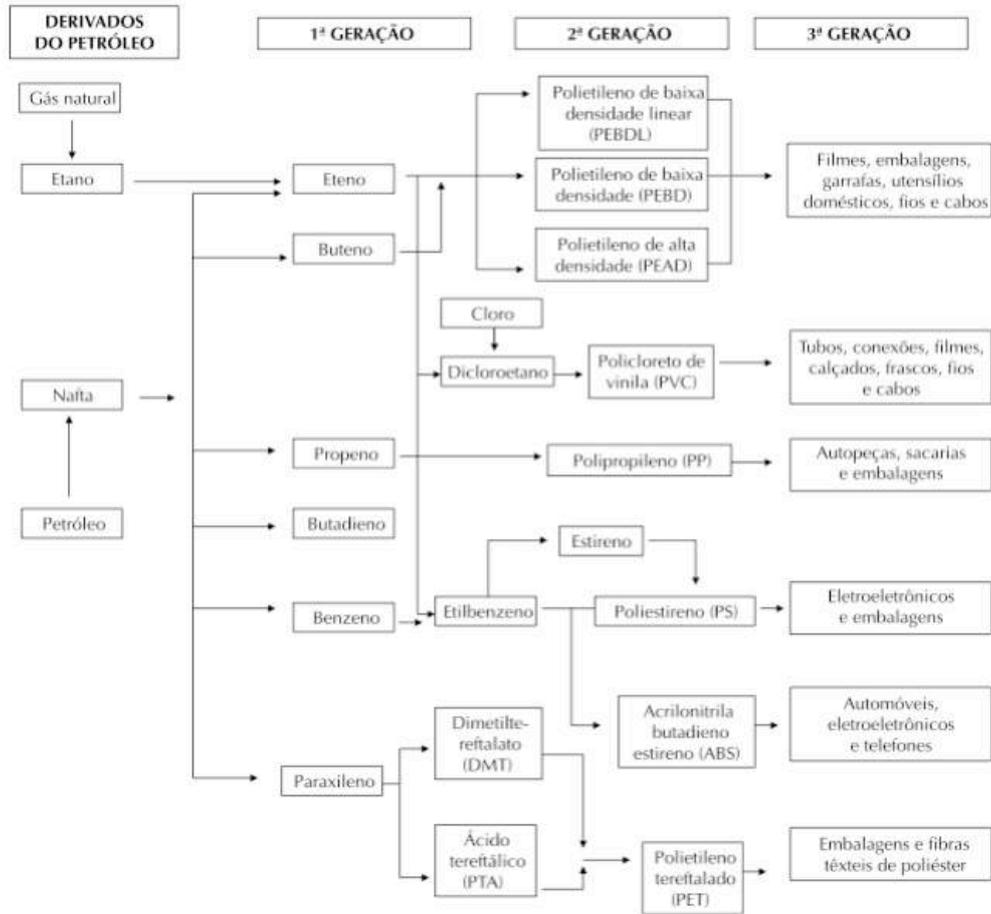
Além de fonte de energia, como mencionado anteriormente, o *shale gas* também pode ser utilizado como matéria-prima (ou carga) para a indústria petroquímica. Nesse caso, os hidrocarbonetos presentes no líquido de gás natural (LGN) são transformados por diferentes processos nos chamados petroquímicos básicos (olefinas e aromáticos), constituindo a petroquímica de primeira geração. Dentre as olefinas, destacam-se o etileno, propileno, butenos e butadieno; já os aromáticos de maior aplicação são o benzeno, tolueno e os xilenos, mais conhecidos como BTX.

Estes petroquímicos básicos, que são líquidos ou gasosos, são transportados por meio de dutos até as unidades dos produtores de segunda geração, promovendo a integração da cadeia. São então processados produzindo petroquímicos finais ou intermediários: resinas termoplásticas (polietilenos e polipropilenos); e intermediários, resultantes do processamento de petroquímicos básicos, como estireno, acetato de vinila, óxido de etileno, etc.

Finalmente, os produtores de terceira geração compram as resinas plásticas, que são vendidas na forma sólida em *pellet*, (grânulos de plástico) ou em pó, e os transformam em produtos finais utilizados por diversos segmentos, como o de: embalagens, construção civil, elétrico, eletrônico e automotivo. A indústria de transformação, como é chamada a petroquímica de terceira geração, é constituída de

inúmeras empresas, diferentemente da primeira e segunda gerações.

Toda a cadeia da petroquímica pode ser vista na forma de um esquema simplificado na figura 2-8.



**Figura 2-8 A Cadeia Produtiva Petroquímica**

Fonte: ABIQUIM (2005)

Considerando a quantidade significativa de etano presente no *shale gas* (consideravelmente maior que no gás convencional<sup>5</sup>), trata-se de uma carga muito atrativa para a produção de etileno, principal produto da indústria química orgânica mundial em volume (cerca de 130 milhões de toneladas/ano, segundo relatório da CEFIC de 2013).

O etano (assim como outras cargas) é transformado em etileno principalmente pelo processo chamado de craqueamento a vapor (*steam cracking*), como será detalhado mais adiante. Esse produto é um *building block* de extrema importância para a indústria

<sup>5</sup> Fato já observado na tabela 2-1.

petroquímica podendo ser convertido em uma série de produtos, como polietileno, estireno, etilenoglicol, PVC e muitos outros.

### **3 O CASO NORTE-AMERICANO DE SUCESSO**

Os Estados Unidos são hoje a referência mundial em termos de exploração, produção e comercialização de *shale gas*. Trata-se do primeiro país a produzir comercialmente esse tipo de gás não convencional no mundo, merecendo ser analisado com mais detalhes.

Apesar do *shale gas* já ser produzido nos Estados Unidos há algumas décadas, seu ritmo de desenvolvimento era lento, a produção se dava em pequenas quantidades a partir de fraturas naturais da rocha, o que tornava esse tipo de formação pouco atrativa economicamente (ANP, 2012). Somente na metade dos anos 2000 houve o chamado *boom*, com taxas de crescimento da produção superiores a 45% ao ano entre 2005 e 2010.

Observando o modelo americano de sucesso, muitos países passaram a investir no desenvolvimento de suas próprias reservas, como é o caso de China, México, Argentina, Polônia, Índia e Austrália. A China, detentora da maior reserva de *shale gas* do mundo, já fez inclusive parcerias com empresas americanas para aprender e adquirir experiência nas técnicas de produção utilizadas nos Estados Unidos.

O ritmo de desenvolvimento das etapas de exploração e produção dos poços de *shale gas* em cada país vai depender das características geológicas, institucionais, ambientais, tecnológicas e de mercado de cada região (LAGE *et al*, 2013). Apesar da dificuldade em determinar as condições essenciais para o sucesso da exploração de *shale gas* e suas consequências para o mercado mundial, a análise do fenômeno americano é um ponto de partida.

#### **3.1 Fatores condicionantes ao sucesso americano**

Além do avanço inquestionavelmente importante das tecnologias de produção, já detalhadas anteriormente, outros fatores também se combinaram para tornar o *shale gas* uma realidade nos Estados Unidos. Dentre eles, destacam-se:

##### **Políticas governamentais**

No final dos anos 1970, o governo americano passou a apoiar o desenvolvimento de novas fontes de gás natural no intuito de diversificar suas fontes de

energia, atingindo maior grau de segurança energética. Para isso, criou uma série de políticas, fornecendo incentivos fiscais e compartilhando custos em determinados projetos com a iniciativa privada.

### **Terras privadas e direito da propriedade mineral**

Nos Estados Unidos, o petróleo e gás existentes em determinado terreno pertencem ao proprietário daquela terra. Geralmente, o direito de extração desses recursos é cedido a terceiros via *lease* em leilões organizados pelo Bureau of Land Management (BLM). Além do valor de aquisição do *lease*, a empresa vencedora paga aluguel anual de \$2/acre e 12,5% do valor da produção em royalties.

Tradicionalmente, a produção de gás natural nos Estados Unidos estava muito concentrada na parte Oeste, onde grande parte das terras são federais. Diferentemente, o desenvolvimento do *shale gas* se deu basicamente em terras privadas (a Leste e a Sul), o que facilitou o processo, uma vez que é mais simples estabelecer contratos com proprietários privados do que com o governo.

### **Alto preço do gás natural nos anos 2000**

Ao mesmo tempo em que os custos de produção do *shale gas* eram reduzidos devido aos avanços tecnológicos, o preço do gás natural subia sensivelmente. De uma média de \$2/MMBTU em entre 1998 e 1999, passou a mais de \$5/MMBTU entre 2003 e 2008 (WANG e KRUPNICK, 2013). Esse cenário tornava mais atraente a exploração de reservas não convencionais, fato evidenciado pelos investimentos de diversas empresas nesse sentido.

### **Estrutura de mercado/Mercado de capital**

As empresas que mais investiram no desenvolvimento do *shale gas* nos Estados Unidos foram as pequenas empresas independentes, que atuam exclusivamente no segmento industrial de exploração e produção, sem operações de refino e marketing.

As principais empresas de petróleo, que possuíam o conhecimento necessário para explorar *shale gas*, não participaram, pois viam o gás convencional como melhor alternativa de investimento (WANG e KRUPNICK, 2013). Ao mesmo tempo, o baixo custo de capital e o mercado de crédito favorável permitiram que as empresas independentes realizassem os investimentos necessários (ANP, 2012). Foram essas

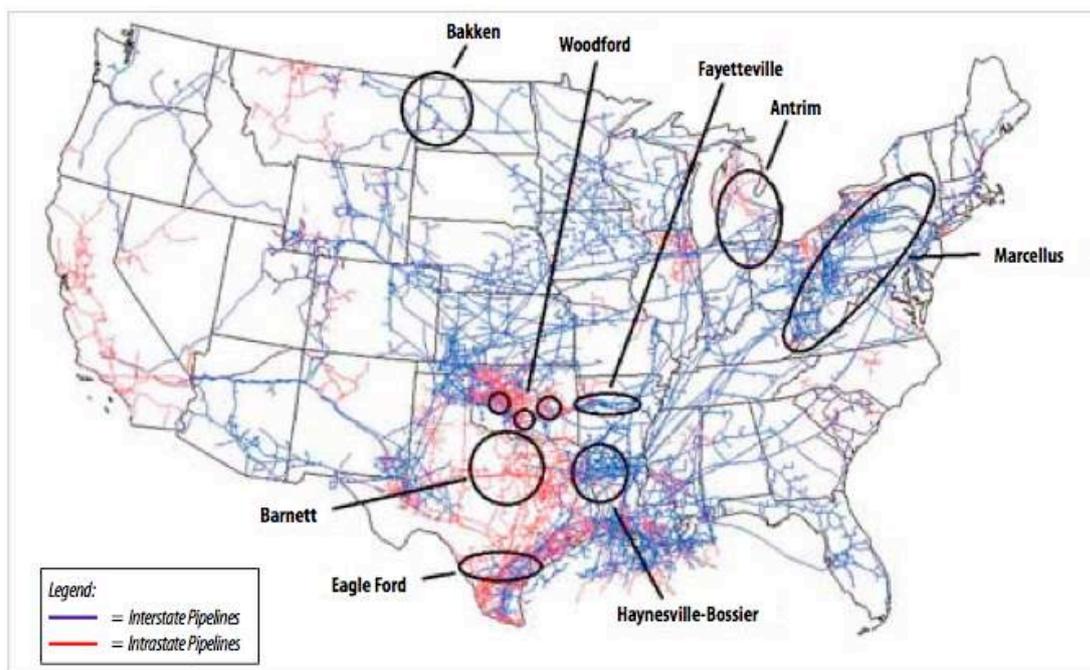
empresas, portanto, que desenvolveram a tecnologia necessária para a exploração rentável do *shale gas*.

### Disponibilidade de água

Como a técnica de fraturamento hidráulico requer uma quantidade expressiva de água (milhões de galões por poço), é fundamental a garantia desse recurso durante toda a exploração do poço. Nos Estados Unidos, a água sempre esteve disponível, mas a possibilidade de falta preocupa os fazendeiros, que a utilizam em suas plantações.

### Infraestrutura de gasodutos

Quando teve início a exploração do *shale gas* nos Estados Unidos, o país já possuía a infraestrutura necessária para o escoamento da produção para os mercados consumidores. Como mostrado na figura 3-1, a malha de gasodutos americana abrange a maioria das bases de exploração de *shale gas*, dispensando a realização de investimentos expressivos para o transporte do mesmo. Além disso, o acesso aos gasodutos interestaduais é aberto, facilitado ainda mais o escoamento da produção.



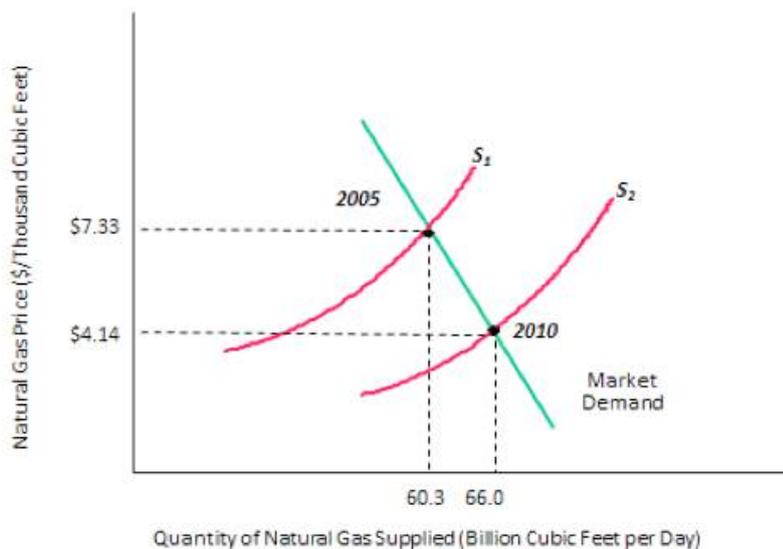
**Figura 3-1 Mapa de Gasodutos nos Estados Unidos**

Fonte: ANP (2012)

### 3.2 Consequências na oferta e no preço do gás natural

Todos os fatores previamente descritos culminaram em um custo de extração do *shale gas* inferior a seu preço de mercado na época, o que viabilizou a produção comercial em grande escala. Além disso, conforme as empresas produziam e adquiriam experiência nas técnicas, caminhava-se na chamada curva de aprendizado, reduzindo ainda mais os custos de produção.

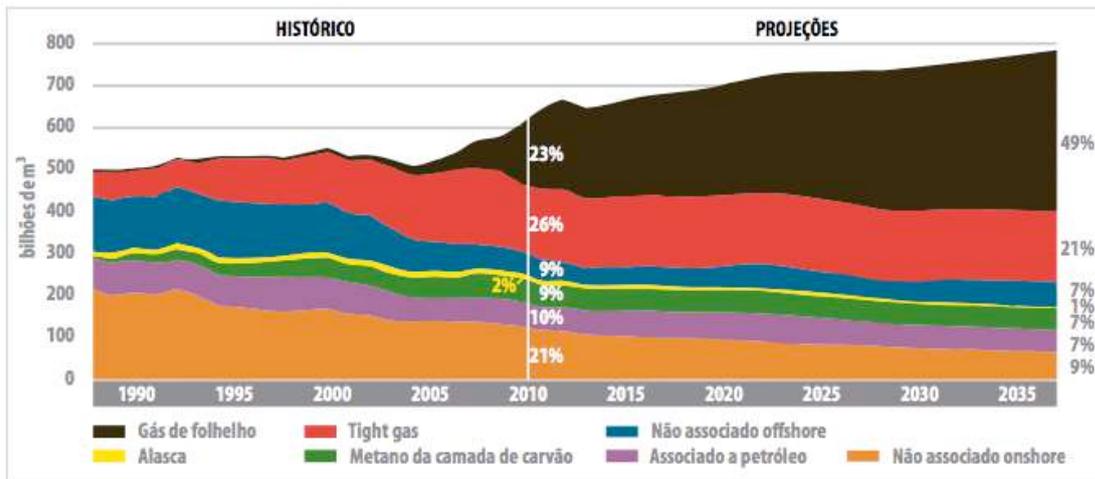
Observou-se, assim, um deslocamento da curva de oferta para a direita, resultando em baixos preços e grande disponibilidade (figura 3-2). Nessa época, o preço médio do gás natural passou de \$7,33/mil pés cúbicos em 2005 para \$4,14/mil pés cúbicos em 2010 (ACC, 2011).



**Figura 3-2 Curva de Oferta e Demanda do Gás Natural**

Fonte: ACC (2011)

Por esse efeito, a participação das fontes não convencionais, especialmente do *shale gas*, vem aumentando expressivamente no país e compensando a queda de produção das fontes convencionais. Como retratado na figura 3-3, o aumento na produção americana de gás natural nos últimos anos está ligado exclusivamente às fontes não convencionais (*shale gas*, *tight gas* e metano da camada de carvão). Segundo projeções do DOE, até 2035 o *shale gas* corresponderá a quase metade da produção americana de gás natural.



**Figura 3-3 Produção Norte-Americana de *Shale gas* (1990-2035)**

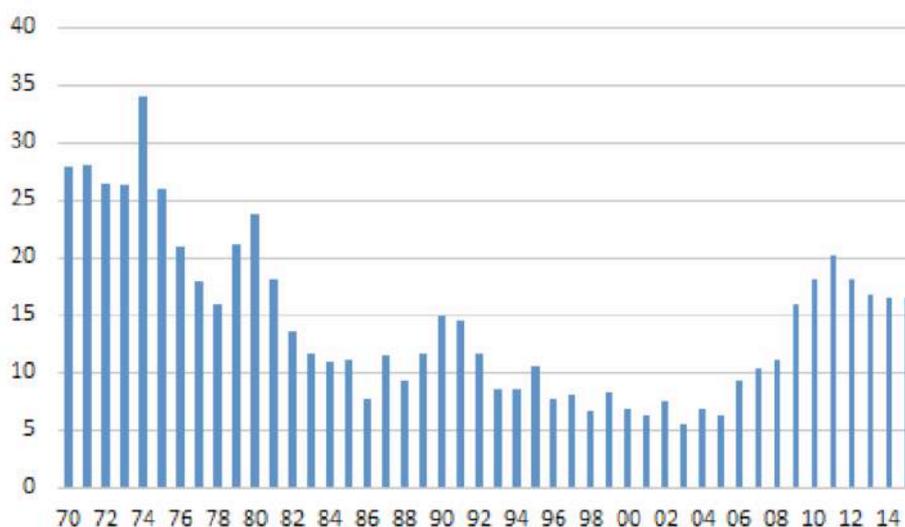
Fonte: ANP (2012)

O crescimento da oferta de gás a baixo custo nos Estados Unidos está revertendo um quadro até então desfavorável. O país, que via suas importações de gás natural crescerem a cada ano (principalmente via GNL), agora vislumbra a autossuficiência, com possibilidades reais de exportação nos próximos anos. Segundo dados da BP, os Estados Unidos hoje são o maior produtor de gás natural do mundo, participando com 20,4% da produção mundial no ano de 2012.

Frente a essas perspectivas, algumas empresas nos EUA já estão dando início ao processo necessário para construção de terminais de liquefação de gás e solicitando autorização do DOE para exportação do GNL (ANP, 2012). Segundo previsões do DOE, o país se tornará um exportador líquido de GNL a partir de 2016.

Em meio ao aumento da oferta de gás natural americano, tem-se observado mudanças em sua dinâmica de preços. Tradicionalmente, o preço do gás natural é determinado com base nos derivados de petróleo, já que, devido à sua difusão tardia (em função de dificuldades de transporte), o gás teve que disputar mercado com outras fontes de energia já estabelecidas (ANP, 2012).

Baseando-se no argumento de equivalência energética, o preço do barril de petróleo seria cerca de 6 vezes o preço do gás natural. Utilizando uma regra empírica, esse valor passa para 10. Entretanto, a partir de 2006 esse valor começou a subir nos Estados Unidos, culminando em razões acima de 20:1 em 2011 (MIT, 2011).



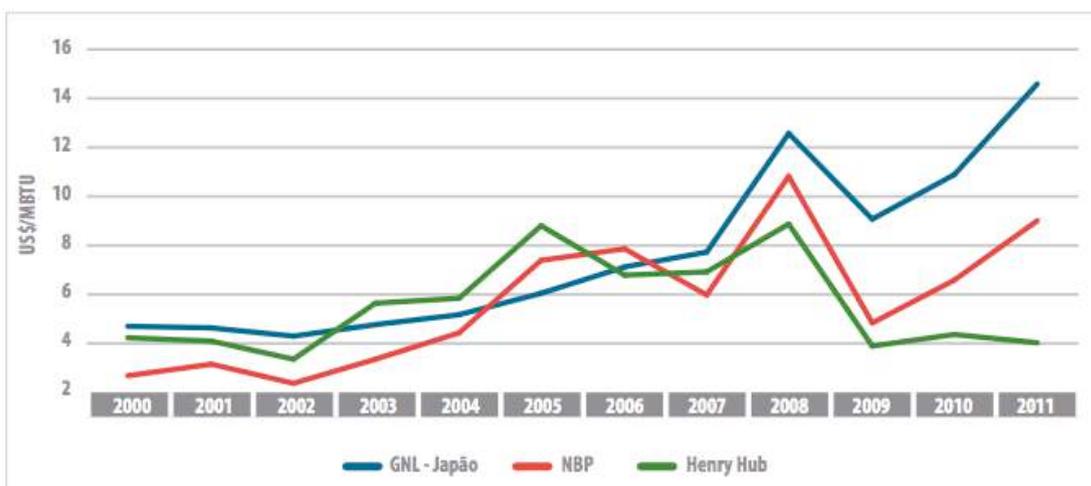
**Figura 3-4 Razão de Preço Óleo/Gás (1970-2015)**

Fonte: ACC (2011)

Na figura 3-4, retrata-se o histórico da razão de preço óleo/gás nos Estados Unidos a partir dos anos 1970, incluindo uma projeção até 2015. Desde o início dos anos 1970, o gás natural americano apresentava baixo preço, enquanto o preço do petróleo era elevado (consequência da Guerra do Golfo), resultando em razões elevadas. Já nos anos 1990, o governo criou políticas para estimular o uso do gás natural, mas pouco fez para aumentar a oferta. Dessa forma, no final dos anos 2000, houve picos de preço do gás natural devido ao fornecimento insuficiente. Somente a partir de 2008, com o advento do *shale gas* a baixo custo, as razões voltam a subir, favorecendo o uso do gás natural no país (MIT, 2011).

Esse comportamento recente mostra que a relação entre os preços do petróleo e do gás natural mudou significativamente nos Estados Unidos. O mercado de gás natural responde cada vez menos a mudanças na indústria do petróleo e cada vez mais a condições internas associadas à oferta e à demanda (ANP, 2012).

Também é possível verificar essa alteração em nível mundial através da figura 3-5, que mostra a evolução de preço do gás natural em seus principais mercados: asiático (azul), europeu (vermelho) e norte-americano (verde). Inicialmente, à medida que se relacionavam com o preço do petróleo, os preços do gás natural apresentavam um padrão semelhante. A partir de 2008, entretanto, esse comportamento começou a mudar e o *spread* entre os preços de cada mercado aumentou significativamente, evidenciando o caráter regional dos mercados de gás natural.



**Figura 3-5 Comportamento dos Preços do Gás Natural nos Principais Mercados Regionais entre 2000 e 2011 (US\$/MMBTU)**

Fonte: ANP (2012)

\* NBP (National Balancing Point): referência de comercialização no Reino Unido; Henry Hub: gasoduto de distribuição de gás natural no sul dos EUA.

É preciso, entretanto, ter cautela nas previsões de preço do gás norte-americano. Apesar dos Estados Unidos possuírem hoje uma vantagem expressiva nesse aspecto, não se pode assumir que os preços se manterão nesse patamar estável nos próximos anos. Por exemplo, é possível que um aumento desordenado das exportações de GNL pressione a oferta americana a aumentar, o que invariavelmente aumentaria os custos de exploração pela necessidade de explorar recursos cada vez menos produtivos para atender às exportações além do mercado interno. Esse aumento nos custos seria refletido no preço ao consumidor mesmo que a margem fosse mantida.

De acordo com previsões do DOE citadas no Boletim Anual de Preços da ANP de 2012, dependendo do volume exportado e da taxa de crescimento da produção, os preços do gás norte-americano podem aumentar entre 30% e 54%. Ainda segundo o mesmo relatório, os preços do gás natural na boca do poço permaneceriam abaixo de US\$ 5,13/MMBTU até 2023, mas até 2035 chegariam a US\$ 6,69/MMBTU.

### 3.3 Impactos na petroquímica norte-americana

A petroquímica norte-americana utiliza predominantemente etano e outros líquidos de gás natural como matérias-primas. Um exemplo disso é que no país mais de

85% do etileno produzido vem de líquido de gás natural. Por outro lado, existem regiões onde o etileno deriva principalmente da nafta, como na Europa (ACC, 2011).

Sendo a nafta um derivado do petróleo, seu preço é sempre paralelo ao preço dessa *commodity*, que por sua vez é determinado pela oferta e demanda globais. Raciocínio análogo vale para os líquidos de gás natural, cujos preços estão relacionados ao preço do gás natural. Ou seja, a lucratividade da indústria petroquímica americana está diretamente relacionada ao preço do gás natural.

Há cinco anos atrás, o preço do gás natural estava tão alto que algumas indústrias químicas estavam encerrando suas operações no país. Mas o aumento da oferta e a redução de preços decorrentes da exploração do *shale gas* passou a favorecer a petroquímica norte-americana. Reduzindo custos de matéria-prima, essa indústria está adquirindo vantagem competitiva frente a outras partes do mundo que dependem do preço da nafta, como Europa e Ásia.

Na tabela 3-1, é possível ter uma idéia da diferença de custo de produção do etileno produzido atualmente nos Estados Unidos em relação à Arábia Saudita e à Ásia, baseando-se em valores de 2012.

Claramente, a Ásia apresenta o maior custo de produção, já que utiliza nafta, uma matéria-prima muito mais cara que o gás natural. Isso se verifica mesmo considerando que, quando nafta é a carga, outros produtos além do etileno são produzidos em quantidades comercializáveis, gerando um crédito de subprodutos.

Ao analisarmos os Estados Unidos, considerando um dos menores preços do *shale gas*, US\$ 3/MMBTU (hoje é maior), obtemos um resultado melhor do que os *crackers* do Oriente Médio que processam etano e butano. Entretanto, nessa região também existem *crackers* somente de etano, que se comparados aos norte-americanos são mais vantajosos devido ao baixíssimo preço do etano (abundante) no Oriente Médio. Nesse caso, o butano (mais caro que o etano) pode ser vendido como GLP, tendo um fim mais lucrativo.

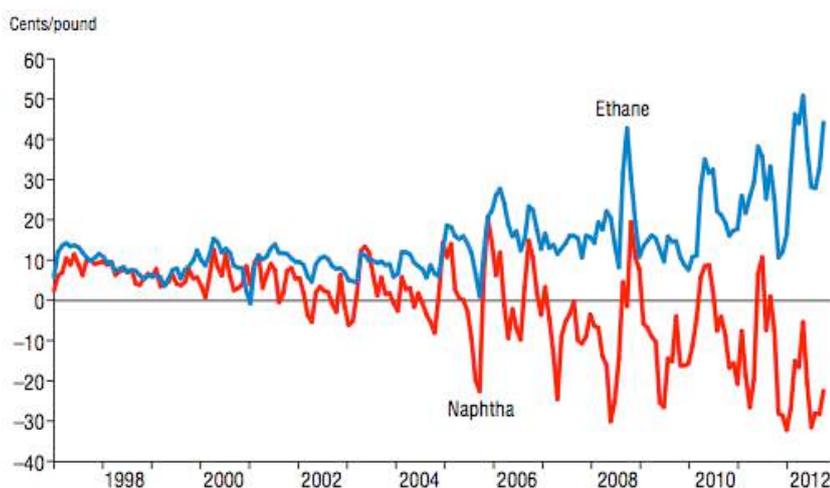
Portanto, tendo em vista a tabela 3-1 e as considerações mencionadas, pode-se dizer que, graças ao *shale gas*, os Estados Unidos se tornaram muito mais competitivos no mercado de etileno, se aproximando dos baixíssimos custos de produção do Oriente Médio.

**Tabela 3-1 Estimativa do Custo de Produção de Etileno (EUA, Arábia Saudita e Ásia)**

		Estados Unidos			
		Arábia Saudita	Recente (2012)	Histórico	Ásia
<b>Custos de matéria-prima</b>					
Gás natural	US\$/MMBTU	0,75	3	12.5	
Óleo cru	US\$/BBL				100
Equivalente	US\$/ton	483	148	615	964
Razão para 1 ton de etileno		1	1,29	1,29	2,98
Custo da carga (etano)	US\$/ton	483	190	793	2874
Catalisador e outros	US\$/ton	0	2	2	2
<b>Total</b>	<b>US\$/ton</b>	<b>483</b>	<b>192</b>	<b>795</b>	<b>2876</b>
<b>Outros custos</b>					
Crédito de subprodutos	US\$/ton	276	153	431	1565
Utilidades	US\$/ton	149	109	454	235
Custos diretos	US\$/ton	99	167	167	172
<b>Custo de produção do etileno</b>	<b>US\$/ton</b>	<b>455</b>	<b>316</b>	<b>985</b>	<b>1717</b>
Margem típica do etileno		2,50%	2,50%	2,50%	2,50%
<b>Preço do etileno</b>	<b>\$/ton</b>	<b>466</b>	<b>323</b>	<b>1009</b>	<b>1760</b>

Fonte: Adaptado de PWC (2012)

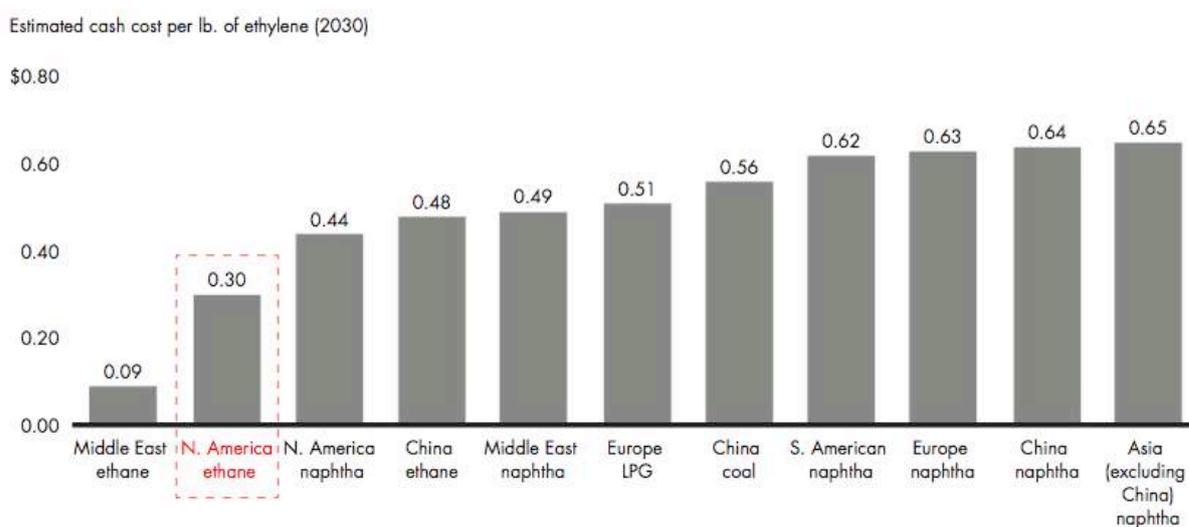
De forma geral, como pode ser observado graficamente na figura 3-6, a margem de lucro do etileno produzido a partir de etano tem crescido nos últimos anos, enquanto o etileno a partir de nafta tem se tornado cada vez mais desvantajoso.



**Figura 3-6 Evolução das Margens de Lucro do Etileno Base Nafta e Base Etano**

Fonte: THOMPSON (2012)

As perspectivas ao longo prazo também são muito boas para os Estados Unidos. Segundo MCLINN *et al* (2013), as previsões para 2030 são de que o custo de produção do etileno base etano no país continuará muito baixo (em torno de US\$ 660/ton), ficando atrás somente do Oriente Médio (em torno de US\$ 200/ton), conforme pode ser observado na figura 3-7.



**Figura 3-7 Previsão do Custo de Produção de Etileno em 2030**

**Fonte: MCLINN *et al* (2013)**

Com etileno abundante e a baixo custo, juntamente com a desaceleração do crescimento da demanda interna, as companhias petroquímicas norte-americanas estão buscando novas oportunidades em outros mercados (PWC, 2012). Como o etileno é um gás, o que dificulta seu transporte, a melhor maneira de aproveitar as exportações é enviando esse produto para outras plantas químicas que o transformam em intermediários (como polietileno) posteriormente transformados em bens de consumo para serem exportados (THOMPSON, 2012). Partindo dessa percepção os Estados Unidos já são exportadores líquidos desses derivados e espera-se que esse volume cresça significativamente.

Nesse cenário, diversas empresas já estão investindo em expansões, construção de novas plantas e mesmo restabelecendo a operação de plantas paradas. Segundo levantamento da ICIS, sete novos *crackers* para produção de etileno a partir de etano já estão com a construção planejada nos Estados Unidos: seis deles no Golfo no México e um na Pennsylvania, próximo à formação de *shale gas* de Marcellus. Todos os projetos já anunciados estão listados na tabela 3-2.

**Tabela 3-2 Expansões de Capacidade Instalada de Etileno nos EUA devido ao *Shale gas***

<b>Empresa</b>	<b>Projeto</b>	<b>Capacidade (ton/ano)</b>	<b>Localização</b>	<b>Custo</b>	<b>Partida</b>	<b>Observações</b>
BASF Fina Petrochemicals	Expansão	NA	Port Arthur, Texas	NA	2014	-
Chevron Phillips Chemical	Novo <i>cracker</i>	1,5 milhão	Cedar Bayou, Texas	NA	Q1 2017	Duas novas plantas de PE associadas (500 mil ton cada)
Dow Chemical	<i>Restart</i>	390 mil	St. Charles, Louisiana	NA	Dezembro 2012	Já em operação
Dow Chemical	Novo <i>cracker</i>	1,5 milhão	Freeport, Texas	NA	2017	-
ExxonMobil Chemical	Novo <i>cracker</i>	1,5 milhão	Baytown, Texas	NA	Final de 2016	Duas novas plantas de PE próximas (650 mil ton cada)
Formosa Plastics	Novo <i>cracker</i>	800 mil	Point Comfort, Texas	\$1,7 bilhão	2016	Nova planta de LDPE* (300 mil ton)
INEOS	<i>Debottleneck</i>	115 mil	Chocolate Bayou, Texas	NA	Final de 2013	-
Lyondell Basell	Expansão	363 mil	La Porte, Texas	NA	2014	-
Lyondell Basell	Expansão	113 mil	Channelview, Texas	NA	2015	-
Lyondell Basell	Expansão	363 mil	Corpus Christi, Texas	\$ 420 milhões	Final de 2015	-
Occidental Chemical/Mexichem	Novo <i>cracker</i>	544 mil	Ingleside, Texas	NA	Q1 2017	-
Sasol	Novo <i>cracker</i>	1,5 milhão	Westlake, Louisiana	\$ 7 bilhões	2017	Decisão final de investir será tomada em 2014
Shell Chemicals	Novo <i>cracker</i>	Escala mundial	Monaca, Pennsylvania	NA	2019	-
Westlake Chemical	Expansão	113 mil	Lake Charles, Louisiana	NA	2014	-
Westlake Chemical	Expansão	82 mil	Calvert City, Kentucky	NA	Q2 2014	-
Williams	Expansão	300 mil	Geismar, Louisiana	\$400 milhões	Q4 2013	-

Fonte: Adaptado de CHANG (2013)<sup>a</sup> e CHANG (2013)<sup>b</sup>

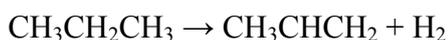
Se todos esses projetos se concretizarem, a capacidade de produção de etileno norte-americana aumentará em 37% até o final da década (CHANG, 2013<sup>a</sup>).

Além do etileno, outro petroquímico básico também está sendo beneficiado pelo advento do *shale gas*: o propileno.

O propileno norte-americano é produzido 90% das vezes como um produto secundário do craqueamento a vapor de nafta e das unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) das refinarias. Por ser um produto secundário, a produção de propileno depende pouco de sua demanda e mais dos mercados de etileno e gasolina, produtos principais dos processos mencionados, respectivamente (BOSWELL, 2012). Já o etileno, pode ser produzido ainda pelo craqueamento de etano, que não vem do petróleo, mas do gás natural. Nesse processo, a quantidade de propileno produzida é muito pequena, cerca de 1,8% (MATAR e HATCH, 2000).

Devido às quedas no preço do gás natural desde 2008, tornou-se mais lucrativo para as empresas norte-americanas a utilização de etano em seus *crackers*. Muitos deles, que processavam nafta, foram desativados ou reconfigurados para receber etano. De acordo com pesquisa da ICIS, 30% das cargas utilizadas para craqueamento a vapor em 2005 eram nafta e 70% etano. Já em 2012, o percentual de etano aumentou para 88%, enquanto a participação da nafta caiu para 12%. Conseqüentemente, o mercado de propileno e seus derivados sofreu uma queda significativa de oferta no país, havendo um desequilíbrio com a demanda.

Para contornar esse problema, tem-se buscado tecnologias de produção de propileno *on-purpose*, ou seja, processos que visam obter especificamente propileno. Dentre eles, destaca-se a desidrogenação catalítica do propano (PDH, siga em inglês), que consiste em passar o propano sobre um catalisador aquecido, removendo hidrogênio e formando uma dupla ligação, conforme a seguinte reação:



Esse processo já é utilizado industrialmente desde os anos 1990, mas só é rentável sob certas condições: se a matéria-prima é barata e o produto caro (a diferença de preço entre os dois deve ser de, no mínimo, US\$ 200/ton - DEVANNEY, 2009 *apud* LEITE, 2013).

Antes da produção comercial em larga escala do *shale gas*, a diferença de preço entre o propano e o propileno era muito pequena, inviabilizando a desidrogenação do propano. Mas como hoje o propano proveniente do *shale gas* possui um preço muito menor, essa tecnologia se tornou interessante.

Nesse contexto, diversas empresas estão investindo em novas plantas de PDH nos Estados Unidos. A Petrologistics, por exemplo, está operando uma planta desse tipo desde o final de 2010 e já anunciou a construção de mais uma de mesma capacidade para 2017. Outras quatro plantas também foram anunciadas por diferentes empresas, conforme listado na tabela 3-3.

**Tabela 3-3 Novas Plantas de PDH anunciadas nos Estados Unidos**

<b>Empresa</b>	<b>Capacidade (ton/ano)</b>	<b>Localização</b>	<b>Partida</b>
Petrologistics	544 mil	Houston, Texas	2010
Petrologistics	544 mil	Houston, Texas	2017
Enterprise Products Partners L. P.	750 mil	Houston, Texas	Final de 2015
Dow Chemical	750 mil	Freeport, Texas	2015
C3 Petrochemicals	-	Chocolate Bayou, Texas	Final de 2015
Formosa Plastics	600 mil	Point Comfort, Texas	2016

Fonte: Adaptado de BOSWELL (2012)

Assim como influenciam a produção de petroquímicos básicos, especialmente etileno e propileno, os baixos preços do gás natural refletem mais para frente na cadeia da petroquímica até a produção de plásticos e outros derivados (segunda geração). O menor custo de matérias-primas (etileno e propileno) propicia um menor custo de produção dos plásticos, o que resulta em um aumento da competitividade norte-americana.

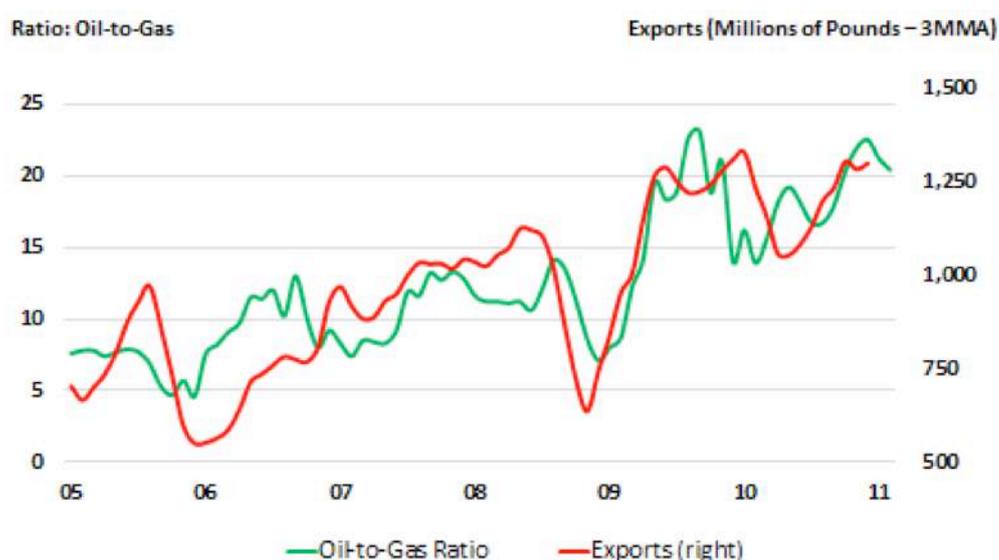
De forma análoga ao cálculo do preço do etileno, realizado anteriormente, é possível obter o preço potencial de seu polímero de alta densidade (HDPE) considerando o preço atual de sua matéria-prima (etileno) em diferentes partes do mundo. Conforme detalhado na tabela 3-4, o preço desse derivado pode ser reduzido em 2,4 vezes nos Estados Unidos em relação a seu preço histórico e ficar próximo ao dos concorrentes no Oriente Médio e muito abaixo do resto da Ásia.

**Tabela 3-4 Estimativa do Custo de Produção de HDPE**

		Estados Unidos			
		Arábia Saudita	Recente (2012)	Histórico	Ásia
<b>Custos de matéria-prima</b>					
Gás natural	US\$/MMBTU	0,75	3	12.5	
Óleo cru	US\$/BBL				100
Etileno	US\$/ton	466	323	1009	1760
Razão para 1 ton de HDPE		1,025	1,025	1,025	1,025
Etileno (por ton de HDPE)	US\$/ton	478	332	1035	1804
Utilidades	US\$/ton	31	12	48	31
Custos diretos	US\$/ton	51	51	51	51
Outros custos	US\$/ton	132	132	132	132
<b>Custos totais</b>	<b>US\$/ton</b>	<b>692</b>	<b>526</b>	<b>1266</b>	<b>2018</b>
Margem típica do etileno		3,00%	3,00%	3,00%	3,00%
<b>Preço potencial de venda do HDPE</b>	<b>\$/ton</b>	<b>713</b>	<b>542</b>	<b>1304</b>	<b>2079</b>

Fonte: Adaptado de PWC (2012)

Uma diferença expressiva de custo análoga se estende aos demais derivados petroquímicos do etileno e propileno. Graças a essa vantagem frente aos demais concorrentes, as exportações norte-americanas desses produtos crescem a cada ano. Esse fenômeno está retratado na figura 3-8, que relaciona a razão de preço óleo/gás, em verde, e as exportações de termoplásticos (no caso, LDPE, LLDPE, HDPE, PP, PS e PVC), em vermelho.



**Figura 3-8 Exportação de Termoplásticos (EUA) e Razão de Preço Óleo/Gás (2005-2011)**

Fonte: ACC (2011)

Ou seja, quanto maior a razão de preço óleo/gás, maior tem sido o volume de exportação de termoplásticos e vice-versa. Observando a evolução temporal, confirma-se o comportamento esperado nos dias de hoje: diminuição do preço do gás e aumento do preço do petróleo em relação aos anos anteriores, favorecendo as exportações norte-americanas de termoplásticos.

Estima-se que em 2011 e 2012 as exportações de policloreto de vinila (PVC) tenham representado 39% e 37% da produção norte-americana, respectivamente. Já as exportações de polietileno (PE) não cresceram tão significativamente, mas ficaram acima dos 20%, cerca de 3% a 4% maiores do que nos anos anteriores (CHANG, 2013<sup>a</sup>).

Quanto às suas aplicações, espera-se que esses produtos, hoje mais baratos, se tornem substitutos de materiais mais caros, como metais, vidro, madeira, couro e têxteis em diferentes situações (PWC, 2012). Os produtos substituídos podem incluir até mesmo outros petroquímicos, como o nylon, sintetizado a partir de aromáticos, que não são produzidos ao utilizar cargas gasosas, como o etano (cada vez mais predominante nos *crackers* norte-americanos), se tornando cada vez mais caras no país.

Conforme a exploração do *shale gas* é desenvolvida e aprimorada, espera-se que a relação de preço óleo/gás continue alta, dando boas perspectivas para a petroquímica norte-americana nos próximos anos. Mas a manutenção dos benefícios da indústria americana com os baixos preços do gás natural é fortemente dependente dos regimes regulatórios como os relativos aos impactos ambientais do fraturamento hidráulico e ao controle das exportações de GNL.

Conforme mencionado anteriormente, muitos ambientalistas e até mesmo a população local temem, principalmente, os efeitos das emissões de metano relacionadas à exploração e produção do *shale gas*. Torna-se necessário, portanto, a criação de normas específicas para esta atividade no país de forma a garantir uma execução ambientalmente mais correta e sucesso não só a curto, mas também a longo prazo para o *shale gas*.

## **4 A INDÚSTRIA PETROQUÍMICA BRASILEIRA**

Neste capítulo, apresenta-se a indústria petroquímica brasileira, com destaque para os polos petroquímicos nacionais, suas matérias-primas e peculiaridades, bem como a situação atual do mercado brasileiro de produtos petroquímicos e algumas perspectivas para o futuro.

### **4.1 Histórico**

Os primeiros passos da indústria petroquímica brasileira datam do início da década de 1950, quando duas fábricas (Bakol e Koppers) produziam poliestireno no país a partir de matéria-prima importada. Já no final da mesma década, foram instaladas em São Paulo as primeiras unidades petroquímicas brasileiras a partir de matéria-prima local. Nelas, etileno e propileno eram produzidos inicialmente a partir dos gases residuais da Refinaria de Cubatão e, logo em seguida, a partir da pirólise da nafta. Surgiu, assim, um núcleo petroquímico em São Paulo produtor de polietilenos (alta e baixa densidades), poliestireno, álcool isopropílico, acetona, metanol, entre outros produtos. Já no início da década de 1960, foi implantada a Fabor, primeira fábrica brasileira de borracha sintética. Esta planta era abastecida pelos produtos da nova Refinaria Duque de Caxias (PERRONE, 2010).

No início da década de 1960, o governo brasileiro passou a priorizar o desenvolvimento da indústria petroquímica, estimulando a participação da iniciativa privada. Para isso, adotou uma série de medidas, como a redução de impostos de importação sobre as matérias-primas e produtos industrializados para equipamentos importados. Dessa forma, a iniciativa privada ficou responsável pela produção, enquanto o governo se encarregava do planejamento, fixação de diretrizes políticas e coordenação dos investimentos no setor (BASTOS, 1989 *apud* MOREIRA, 2008).

Como resultado dessas medidas, no final da década de 1960, teve início a implantação dos grandes complexos petroquímicos brasileiros. O primeiro deles, o Complexo Petroquímico de São Paulo, em Capuava, SP, aproveitava-se da infraestrutura já existente no estado e criava uma central de fornecimento de matéria-prima para as empresas já instaladas na região. Para se associar a esse empreendimento, a Petrobras criou a Petroquisa, sua subsidiária que atuou como acionista nesse e nos

demais complexos petroquímicos que seriam instalados posteriormente. Essa empresa fazia parte do modelo tripartite, que consistia de *joint-ventures* formadas de 1/3 de capital estatal da Petrobras (através da Petroquisa), 1/3 de capital privado nacional e 1/3 de capital estrangeiro, fundamental para a transferência de tecnologia.

O segundo polo petroquímico foi instalado em Camaçari, na Bahia, na década de 1970 em resposta à industrialização crescente do país. A escolha da localização se deveu, principalmente, aos incentivos fiscais e à proximidade às fontes de matérias-primas (o estado possuía na época cerca de 80% das reservas de petróleo conhecidas). Diferentemente do primeiro, esse polo foi planejado e possuía melhor infraestrutura.

Ainda na década de 1970, iniciou-se a implantação do terceiro polo petroquímico do país, em Triunfo, no Rio Grande do Sul, que entraria em operação em 1982. A escolha da Região Sul se justificou por sua parcela significativa no mercado nacional de petroquímicos (na época, 20%) e pelo fácil acesso aos principais mercados sul-americanos da Argentina, Uruguai, Paraguai e Chile. Diferentemente dos demais, esse projeto privilegiava o fortalecimento do capital privado nacional e o esforço para a capacitação tecnológica, melhorando a absorção de tecnologias estrangeiras (HEMAIS *et al*, 2001).

Entretanto, em função da segunda crise do petróleo em 1979 e ao agravamento da crise econômica brasileira, alguns projetos foram ameaçados e as transferências de tecnologia ficaram aquém do esperado. Com a queda do consumo interno, a indústria petroquímica brasileira se viu obrigada a exportar sua produção, tornando-se altamente dependente do mercado externo. Nesse contexto, a regulação do governo se fez presente com o estabelecimento de preços ao longo da cadeia produtiva, o que mais tarde contribuiu para o aumento da distância entre os preços nacionais e internacionais (HEMAIS *et al*, 2001).

Dessa forma, em 1990, tal aparato regulatório chegou ao fim e instalou-se uma política de caráter liberal no setor petroquímico. As vendas internas caíram, agravadas por ampliações já programadas nos três polos existentes.

Os sinais de recuperação só puderam ser observados em meados de 1994, com a retomada do mercado internacional e a recuperação da economia nacional, com o novo Plano Real (HEMAIS, 2001).

O quarto complexo petroquímico nacional já era pensado desde as ampliações dos demais polos, mas só foi concretizado em 2005. Para absorver o gás natural

proveniente da Bacia de Campos, o chamado polo gás-químico se instalou em Duque de Caxias, no Rio de Janeiro.

## **4.2 Produtores Petroquímicos Nacionais**

A indústria petroquímica brasileira ficou distribuída em quatro grandes polos: Capuava (SP), Camaçari (BA), Triunfo (RS) e Duque de Caxias (RJ). Além deles, devem ser mencionadas as refinarias da Petrobrás que também produzem petroquímicos.

### **4.2.1 Polo Petroquímico de São Paulo**

A central de matérias-primas responsável pelo polo petroquímico de São Paulo era a Petroquímica União (PQU), atualmente Braskem Capuava. Sem dúvidas, a localização é sua maior vantagem, já que se encontra próximo aos grandes mercados consumidores do Sudeste e às principais refinarias do país.

Por outro lado, suas antigas plantas representam certa defasagem tecnológica e falta de escala em relação às demais. Além disso, as características do petróleo nacional (pesado) têm levado a Petrobras a fornecer nafta de baixa qualidade para a PQU, que não possui terminal próprio para a importação de nafta, diferentemente das centrais de Triunfo e de Camaçari. Logo, possíveis expansões da PQU são dificultadas pelo acesso à matéria-prima (GOMES *et al*, 2005).

Sua capacidade instalada hoje totaliza 700 mil t/ano de etileno, 250 mil t/ano de propeno, 80 mil t/ano de butadieno e 527 mil t/ano de aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos). Como já foi dito, trata-se de uma escala reduzida de produção, causando perda de competitividade em relação às demais centrais petroquímicas. Outra dificuldade reside na falta de integração da PQU com as empresas de segunda geração do polo, consumidoras dos seus produtos (GOMES *et al*, 2005).

### **4.2.2 Polo Petroquímico de Camaçari**

O Polo Petroquímico do Nordeste reúne mais de 90 empresas químicas, petroquímicas e de outros ramos, como têxtil e automotiva. Sua central de matérias-

primas pertence hoje à Braskem e possui uma capacidade instalada que lhe confere boa competitividade: 1,280 milhão t/ano de eteno, 530 mil t/ano de propeno, 170 mil t/ano de butadieno e 1,022 milhão t/ano de aromáticos. Sua relativa integração para produção de poliestireno, polipropileno e PVC através da incorporação de empresas de segunda geração ainda propicia ganhos de sinergia.

Diferentemente de São Paulo, no Polo de Camaçari apenas 70% da matéria-prima vem da Petrobras. O restante é importado principalmente da África e da América do Sul. Outras fontes além da nafta também são utilizadas em função das limitações de oferta. É o caso do condensado, que vem principalmente de importações (GOMES *et al*, 2005).

#### **4.2.3 Polo Petroquímico de Triunfo**

A central de matérias-primas do Polo de Triunfo é a ex-Copesul (atual Braskem Triunfo). As matérias-primas processadas são majoritariamente nafta, mas utiliza-se também condensado e GLP. Essa flexibilidade de processamento de diferentes cargas confere a esta central uma vantagem em relação às demais, já que é possível utilizar quantidades maiores de condensado (matéria-prima mais barata e disponível no mercado internacional), em detrimento da nafta. Outra vantagem de Triunfo é a proximidade do mercado argentino, facilitando a importação de matérias-primas da Argentina e a exportação para o Mercosul (GOMES *et al*, 2005).

A capacidade instalada é de 1,452 milhão t/ano de eteno (incluindo a unidade de 200 mil t/ano a partir de álcool), 581 mil t/ano de propeno, 210 mil t/ano de butadieno e 431 mil t/ano de aromáticos, ou seja, uma boa escala de produção. Com a incorporação da Copesul pela Braskem, o Grupo Odebrecht passou a controlar as duas principais centrais petroquímicas brasileiras e mais de 2/3 da produção nacional de petroquímicos básicos.

#### **4.2.4 Rio Polímeros (Riopol)**

Com a incorporação da Quattor pela Braskem em 2010, a Rio Polímeros, já com cinco anos de operação, se tornou uma subsidiária integral da Braskem. Além disso, a PQU, antiga Quattor, também foi assumida pela empresa. A Braskem passou, então, a

controlar todas as quatro centrais petroquímicas existentes no país, se tornando a única empresa brasileira de primeira geração.

A ex-Riopol está instalada próxima à Refinaria Duque de Caxias (Reduc), no município de mesmo nome no estado do Rio de Janeiro. Além da proximidade com a refinaria para recebimento de matéria-prima, a localização desse complexo é favorável pela presença de polos consumidores próximos, além de portos, rodovias e ferrovias para escoamento da produção.

Por ser um polo gás-químico, processa exclusivamente frações de gás natural (no caso, etano e propano), que vêm da Bacia de Campos. Apesar de apresentarem maiores rendimentos de eteno do que no caso da nafta, essas frações não são capazes de produzir aromáticos. Dessa forma, os petroquímicos básicos produzidos são somente eteno e propeno, cujas capacidades de produção são de 520 mil t/ano e 75 mil t/ano, respectivamente. Enquanto o propeno é comercializado diretamente no mercado interno, o etano segue para os reatores de polimerização, capazes de produzir juntos 540 mil t/ano de polietilenos, que são destinados aos mercados interno e externo (MOREIRA, 2008).

Essa planta ainda pode ser expandida em cerca de 20% da capacidade com um investimento relativamente baixo, apenas adicionando mais um forno de pirólise. Até o presente momento, entretanto, não há disponibilidade adicional de gás natural para suprir a necessidade de matéria-prima para o possível novo forno (PERRONE, 2008).

#### **4.2.5 Petrobras**

Além dos quatro pólos petroquímicos apresentados, a Petrobras também produz em suas refinarias dois petroquímicos básicos: propeno e benzeno. Segundo site da própria empresa, sua capacidade de produção de propeno totaliza 1.068 mil t/ano, considerando a produção das seguintes refinarias: Duque de Caxias (Reduc), Henrique Laje (Revap), Alberto Pasqualini (Refap), Presidente Getúlio Vargas (Repar) e Paulínia (Replan). Já a capacidade de produção de benzeno, segundo o Anuário da Indústria Química Brasileira de 2012 (ABIQUIM), é de 30,076 mil t/ano (em São Paulo).

#### **4.2.6 Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (Comperj)**

O Comperj é um projeto da Petrobras que visa a construção de um grande complexo petroquímico na região de Itaboraí no Rio de Janeiro. Esse empreendimento, planejado como o maior da história da Petrobras, caracteriza-se como um complexo industrial onde serão produzidos, em uma mesma área industrial, derivados de petróleo e produtos petroquímicos de primeira e segunda geração utilizando o óleo pesado produzido na bacia de Campos (Marlin). A implantação do Comperj faz parte do Programa de Aceleração do Crescimento (PAC) do Governo Federal.

O lançamento da pedra fundamental do complexo foi realizado em 2006, mas as obras de terraplanagem só começaram em 2008. A construção, que foi iniciada em 2010, está hoje apenas 53% concluída, segundo a Petrobras. Portanto, o início das operações, que estava previsto inicialmente para 2011, foi adiado para 2016. De acordo com a empresa, as razões do atraso envolvem questões de licenciamento ambiental e mudanças no projeto da refinaria. Inicialmente só partirá a seção de refino deste complexo, ficando postergadas as unidades de produção de petroquímicos.



**Figura 4-1 Visão Aérea do Comperj (março de 2012)**

Fonte: <http://www.comperj.com.br>

Em uma primeira etapa, a refinaria do Comperj terá uma capacidade instalada para processar 165 mil barris de petróleo bruto por dia. Na segunda fase do projeto, prevista para ser concluída em 2018, essa capacidade será dobrada. Além de refino, o

projeto ainda contará com unidades de processamento de gás natural produzido no Pré-Sal, que poderá ser utilizado como matéria-prima para a petroquímica.

Cabe ressaltar que quando foi concebida a ideia do Comperj, planejava-se um grande polo petroquímico com indústrias de primeira, segunda e terceira geração, sendo os petroquímicos básicos produzidos a partir de óleo pesado (ao invés de nafta) utilizando novas tecnologias. Mas depois de atrasos e modificações de projeto, não se sabe se o Comperj será efetivamente um complexo petroquímico. Hoje, a Braskem ainda está analisando a viabilidade de participar deste empreendimento, buscando apoio do BNDES. Caso isso se concretize, a empresa deve anunciar em 2014, quando termina a fase de estudos, o início da construção do complexo, cujo investimento deve ficar em torno de 5 bilhões de dólares.

A ideia da Braskem é alimentar a futura central de matérias-primas com cargas gasosas oriundas do pré-sal, diferentemente do planejamento inicial. Seu projeto inclui um *cracker* de etano de escala mundial (cerca de 1,2 milhão de toneladas/ano) e unidades de produção de polietileno, polipropileno e PVC. Os dois primeiros produtos devem atender principalmente os mercados brasileiro e latino-americano, e o PVC majoritariamente o mercado interno, que hoje é um importador líquido desse produto.

### **4.3 Matérias-primas Nacionais**

A competitividade da indústria petroquímica, principalmente das empresas de primeira geração, está diretamente relacionada à disponibilidade de matérias-primas. É fundamental, portanto, possuir uma garantia de fornecimento de matéria-prima para que as expansões de capacidade possam ser realizadas, atendendo ao crescimento da demanda interna de modo que o déficit da balança comercial brasileira não aumente (GOMES *et al*, 2005).

Conforme visto anteriormente, a nafta é a principal matéria-prima da indústria petroquímica brasileira (corresponde a mais de 75% do total), seguida do gás natural. Hidrocarbonetos leves de refinaria também são utilizados, mas em menor proporção. Há também a produção de 200kta de eteno a partir de etanol no polo do sul.

A única fornecedora nacional para as empresas petroquímicas de primeira geração é a Petrobras, mas ela não é capaz de suprir toda a demanda (mais de um terço

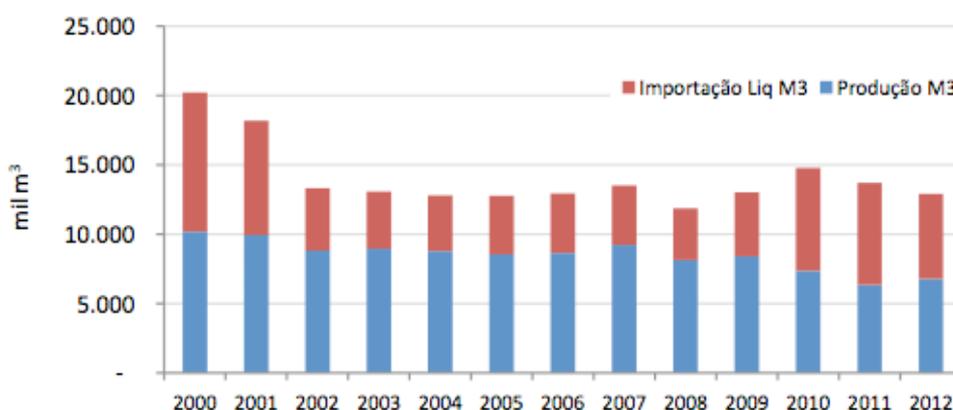
da nafta utilizada é importada). Desde 2002, seu monopólio foi quebrado e, então, as centrais petroquímicas passaram a importar por conta própria.

A seguir, será detalhada a situação das principais matérias-primas petroquímicas no cenário nacional.

### 4.3.1 Nafta

A nafta é composta por hidrocarbonetos com ponto de ebulição na faixa de 28 °C a 220°C, obtidos no processo de destilação do petróleo.

Teoricamente, a capacidade de refino existente no país poderia ser suficiente para atender toda ou uma maior parte da demanda atual de nafta da indústria petroquímica. Mas na prática isso não acontece, mesmo com a Petrobras operando suas refinarias a 98% da capacidade. Em 2011, por exemplo, a demanda de nafta para a petroquímica era de cerca de 10 milhões de toneladas/ano, mas a oferta nacional não chegou a 7 milhões de toneladas/ano. Na figura 4-2, é possível analisar a evolução da produção e importação de nafta no Brasil desde o início dos anos 2000. Nos últimos anos, particularmente, é notável a redução do volume produzido no país.



**Figura 4-2 Volumes Anuais de Produção e Importação Líquida de Nafta (2000-2012)**

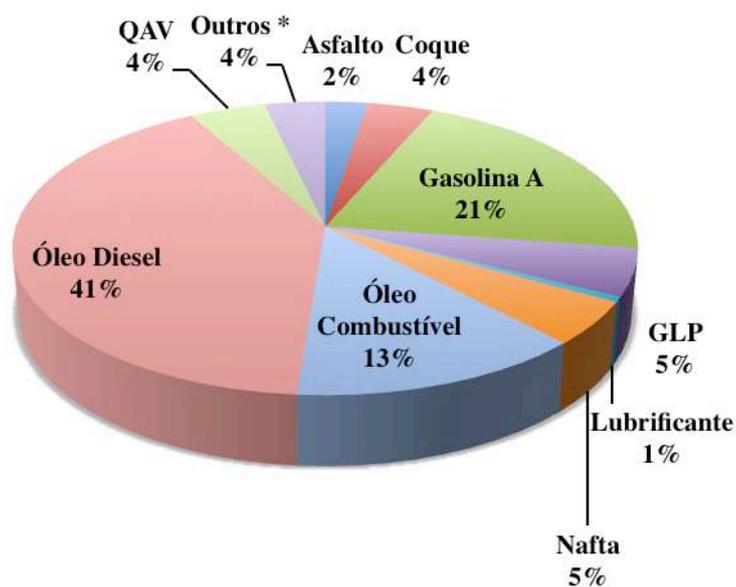
Fonte: ANP (2013)

Dois fatores são responsáveis por essa situação: primeiramente, à medida que o parque nacional de refino foi adaptado para o processamento crescente dos petróleos pesados da Bacia de Campos, o perfil dos petróleos processados pelas refinarias nacionais tem se deslocado para a faixa de maior densidade. Dessa forma, o rendimento

das frações mais pesadas no refino é elevado, enquanto o de frações mais leves como a nafta é menor. Por exemplo, o petróleo árabe leve importado pelo Brasil rende em torno de 25% (v/v) de nafta, enquanto o Marlim (Bacia de Campos) rende apenas 10% (MOREIRA, 2008).

Além disso, uma parcela significativa da nafta produzida nas refinarias brasileiras é direcionada para compor o chamado “pool” da gasolina. A nafta para a petroquímica é de destilação direta e para o pool de gasolina é preferencialmente direcionada a nafta craqueada. Apesar da nafta petroquímica ter uma octanagem baixa (ruim para a gasolina), o volume desta nafta adicionada para compor a gasolina final pode ser relativamente alto, uma vez que o álcool (outro componente da gasolina nacional) possui octanagem elevada (PERRONE, 2012).

Na figura 4-3, detalha-se a produção brasileira de derivados de petróleo no ano de 2012. O óleo diesel é produzido em maior volume (41%), seguido da gasolina (21%), do óleo combustível (13%), da nafta (5%), do GLP (5%), entre outros.



\* gasolina de aviação, parafinas, querosene iluminante, solvente

**Figura 4-3 Perfil da Produção Derivados de Petróleo nas Refinarias Brasileiras (2012)**

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da ANP de 2012

Com as futuras reservas do pré-sal e com as novas refinarias que estão sendo construídas, as perspectivas são melhores. De acordo com o Plano Estratégico da Petrobras (2011), a capacidade nacional de refino deve aumentar em aproximadamente

1,4 milhão de barris de petróleo/dia até 2020 e o rendimento de nafta nas novas refinarias será de 15%.

#### **4.3.2 Condensado**

O condensado é uma fração de petróleo leve obtida durante o processamento de gás natural, se assemelhando à nafta leve (MOTTIN, 2008). O Brasil não dispõe dessa matéria-prima para comercialização, pois é tratada como petróleo e processada nas refinarias. Portanto, a demanda das centrais petroquímicas que utilizam condensado é atendida por importações, o que não oferece segurança ao setor petroquímico para expansões baseadas nessa matéria-prima.

Deve-se ressaltar que, assim como acontece com o petróleo, novas reservas de condensado estão apresentando características mais pesadas e com maior teor de contaminantes como o enxofre. Esse tipo de condensado não se adequa à atual tecnologia da indústria petroquímica brasileira (MOREIRA, 2008).

#### **4.3.3 Hidrocarbonetos Leves de Refinaria (HCR)**

Os hidrocarbonetos leves de refinaria são uma mistura de hidrocarbonetos leves obtida em unidades de uma refinaria, como a de craqueamento, de reforma e de coque de petróleo. De forma geral, essa matéria-prima possui quantidade expressiva de hidrogênio (10 a 30% em volume), etano (1,0 a 2,5%) e eteno (10 a 20%), sendo adequada para a produção de eteno (PERRONE, 2012).

Entretanto, como as quantidades disponíveis em uma refinaria são pequenas e o custo de transporte elevado, não é possível reunir cargas de refinarias distantes para viabilizar a utilização na petroquímica. Apenas em São Paulo, onde existem refinarias de grande porte próximas umas das outras, esse gás pode ser utilizado para complementar a produção de uma central petroquímica existente, como é o caso da Braskem Capuava (ex-PQU).

#### **4.3.4 Gás Natural**

As reservas brasileiras de gás natural são consideradas modestas, totalizando 459,4 bilhões de m<sup>3</sup>, a maior parte localizada no mar (*offshore*) e associada ao petróleo. Com relação à distribuição regional, 76,9% das reservas provadas estão concentradas nos estados do Rio de Janeiro, Espírito Santo e São Paulo (LAGE *et al*, 2013). Cerca de 13% está localizado na Amazônia, sem interligação com o restante (PERRONE, 2012).

Como a maior parte da produção é *offshore*, é necessária uma grande infraestrutura de escoamento até a costa. Além disso, mesmo com a concentração das reservas no Sudeste (próximas aos principais mercados consumidores), uma grande malha de gasodutos de transporte é necessária para levar o gás para as demais regiões do país (LAGE *et al*, 2013).

A produção do gás em si requer módulos de separação, tratamento e compressão do gás extraído nas unidades de produção. Essas diversas peculiaridades são refletidas no custo do gás no Brasil, evidenciando o caráter regional desse mercado (LAGE *et al*, 2013).

Por estar frequentemente associado ao petróleo, o gás natural é utilizado parcialmente no próprio processo de produção do petróleo para manter a pressão dos reservatórios e como fonte de energia. Por esse motivo, apenas cerca de 45% da produção é repassada ao mercado pelas distribuidoras de gás natural. Assim como no caso da nafta, a produção nacional não consegue atender a demanda. Para suprir esse déficit, importa-se da Bolívia pelo Gasoduto Bolívia-Brasil (Gasbol) e de outros países sob a forma de GNL via navio.

De acordo com Plano Estratégico da Petrobras, a oferta de gás natural de produção interna em 2020 aumentará para 102 milhões de m<sup>3</sup>/dia. Entretanto, com o crescimento concomitante da demanda, 50% do total ainda será suprido por importações.

#### **4.3.5 Frações Pesadas**

As olefinas leves (eteno e propeno) são geralmente produzidas pelo processo de craqueamento a vapor utilizando algumas frações leves, como etano, propano e butanos, e frações líquidas, como nafta e gasóleo atmosférico. Cargas mais pesadas que estas não são consideradas apropriadas uma vez que aumentam a formação de coque e outros

compostos policíclicos mais complexos (PERRONE, 2012), aumentando significativamente a produção de óleo residual e apresentando baixo rendimento em olefinas leves.

Hoje em dia, devido à questão já mencionada de petróleos cada vez mais pesados sendo processados, diversos processos foram desenvolvidos para a produção de olefinas e aromáticos a partir de gasóleos pesados e até mesmo óleos residuais. A maioria deles se baseia no processo de FCC, muito utilizado no refino de petróleo, modificando certos parâmetros operacionais, como temperatura (mais elevada) e circulação de catalisador (maior), além de alterar o sistema catalítico pelo uso da zeólita ZSM-5. Dessa forma, atinge-se uma severidade mais elevada, maximizando o rendimento de olefinas leves, como será visto adiante em mais detalhes.

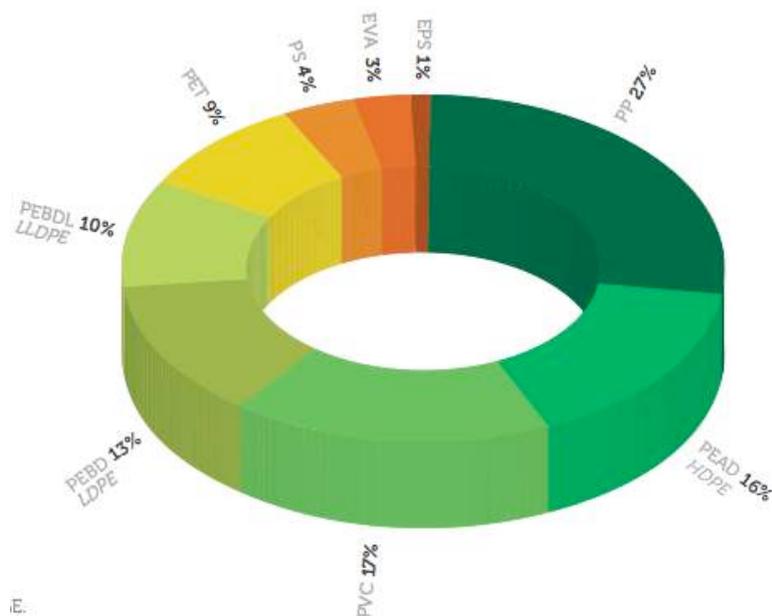
A Petrobras possui ampla experiência na tecnologia de FCC tradicional e já desenvolveu tecnologia própria de FCC petroquímico, conferindo ao Brasil potencial para utilização das frações pesadas como matéria-prima para a petroquímica nacional.

#### **4.4 O Mercado Brasileiro de Produtos Petroquímicos**

A demanda por produtos petroquímicos apresenta forte correlação com o ritmo de crescimento da economia como um todo, representado geralmente pelo Produto Interno Bruto. Ou seja, as previsões da demanda desses produtos são frequentemente realizadas baseando-se nas expectativas de crescimento do PIB do país.

Caso haja crescimento da economia nacional e mundial, verifica-se um aumento significativo na demanda de poliolefinas (petroquímicos de segunda geração), o que implica em um aumento na produção de petroquímicos básicos, principalmente eteno e propeno.

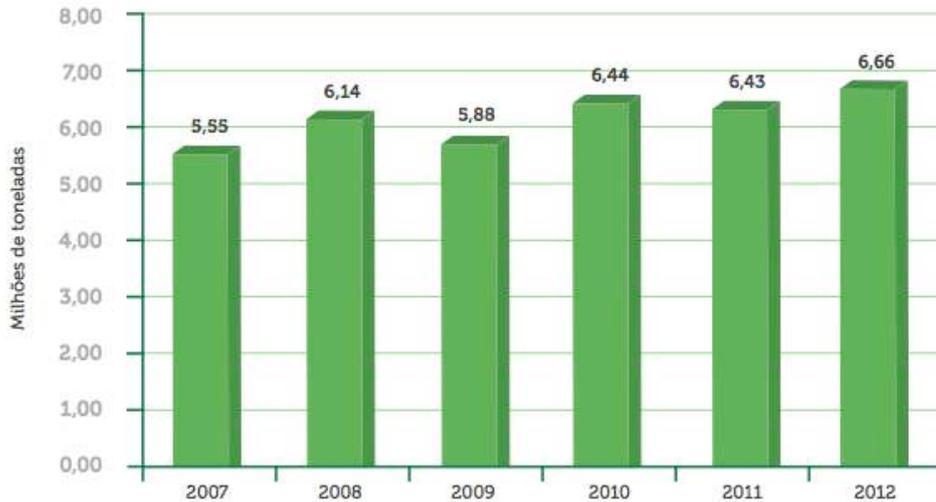
Segundo estudo da ABIPLAST de 2012 sobre o setor de resinas termoplásticas (petroquímicos de segunda geração), a principal resina consumida no Brasil é o polipropileno (27% do consumo nacional), seguida do PVC (17%), HDPE (16%), LDPE (13%), LLDPE (10%), PET (9%) e outros (figura 4-4).



**Figura 4-4 Principais Resinas Termoplásticas Consumidas no Brasil (2012)**

Fonte: ABIPLAST (2012)

Em 2012, a produção de resinas termoplásticas totalizou 5,719 milhões de toneladas, registrando um crescimento de 6% em relação ao ano anterior. Já a demanda brasileira vem apresentando características de estabilidade e crescimento modesto, como pode ser observado na figura 4-5 através da análise do consumo aparente brasileiro. Esse indicador resulta da soma da produção com o volume importado menos o total exportado. De 2010 para 2011 o consumo se manteve praticamente constante, enquanto em 2012 houve um crescimento de 3,6%. Os valores positivos são consequências do crescimento da economia brasileira, melhor distribuição de renda e maior poder de consumo das classes C, D e E, fatores que estimulam o consumo e a demanda por produtos de maior valor agregado, impactando no mercado de plásticos.

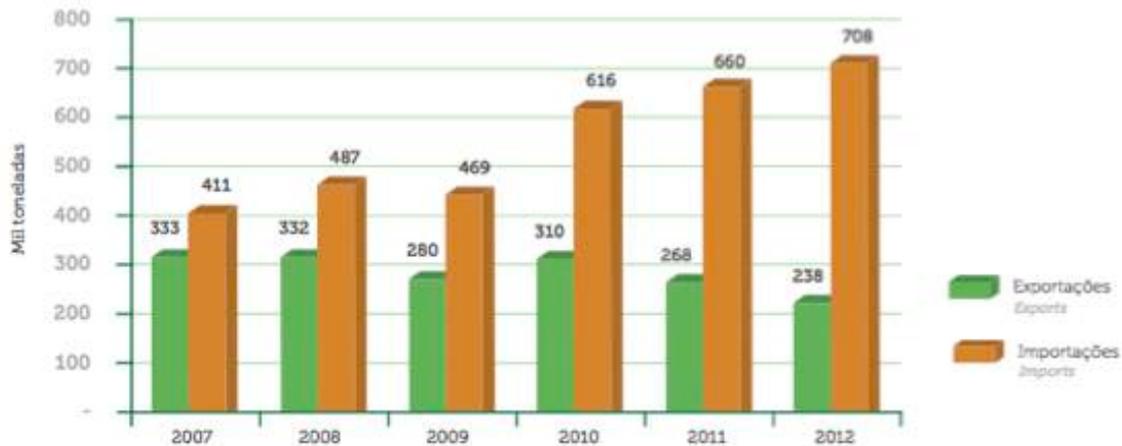


**Figura 4-5 Consumo Aparente de Resinas Termoplásticas no Brasil (2007-2012)**

Fonte: ABIPLAST (2012)

O crescimento moderado do consumo aparente de resinas termoplásticas pode ser um reflexo do avanço das importações de transformados plásticos, que tiram mercado das mesmas. Esses produtos, também conhecidos como petroquímicos de terceira geração, são bens finais como embalagens, componentes automotivos, estruturas de produtos eletrônicos, utensílios domésticos, sacos para transporte, dentre outros, e também incluem produtos utilizados por outras indústrias como filmes, chapas e laminados (ABIPLAST, 2012).

Na figura 4-6, é possível observar a evolução temporal da balança comercial brasileira dos transformados plásticos, cada vez mais deficitária, uma vez que as importações crescem a cada ano, enquanto as exportações são cada vez menos significativas.



**Figura 4-6 Exportações e Importações de Transformados Plásticos (2007-2012)**

Fonte: ABIPLAST (2012)

Por outro lado, a participação das importações sobre o consumo aparente nacional de resinas termoplásticas diminuiu 5 pontos percentuais em relação a 2011, correspondendo a 25% na estatística mais recente.

Cabe ressaltar que a indústria química brasileira como um todo apresenta uma balança comercial deficitária, ou seja, as importações de produtos químicos (em volume e valor) superam as exportações. Este déficit, que em 1990 era de US\$ 1,2 bilhão, cresce a cada ano, atingindo na estatística mais recente (entre setembro de 2012 e agosto de 2013) um valor de US\$ 31,89 bilhões (ABIQUIM, 2013). Trata-se de um cenário extremamente desfavorável, visto que o crescimento do consumo e o desenvolvimento nacional são altamente dependentes das importações, ou seja, a indústria química brasileira está muito longe da autossuficiência.

Além da balança comercial deficitária, outro fator preocupante da indústria química é o baixo nível de utilização da capacidade instalada das empresas, que operam com ociosidade elevada e ainda sofrem forte pressão das importações de países concorrentes. No caso das resinas termoplásticas, a utilização ficou em torno de 81% no primeiro trimestre de 2013, contra um padrão da indústria química internacional que varia de 88% a 92%.

Frente a esse cenário, entrou em vigor em maio de 2013 a ampliação dos créditos fiscais sobre as compras de matérias-primas petroquímicas (nafta, etano, propano, butano e hidrocarboneto leves de refino) e produtos petroquímicos de primeira

geração. Dessa forma, ao adquirir esses produtos, as empresas passarão a recolher apenas 1% de PIS/Cofins, tendo um crédito tributário de 9,25%.

Segundo a ABIQUIM, essas mudanças permitiriam o aumento de utilização da capacidade ociosa das empresas químicas até o patamar normal, tornando-as mais competitivas em relação aos concorrentes estrangeiros.

De fato, essa medida teve consequências positivas. Segundo dados da Braskem, após um crescimento da demanda de resinas termoplásticas de quase 1% em 2012, o primeiro semestre de 2013 apresentou alta de 15%, em grande parte devido às reduções fiscais. Portanto, a empresa elevou sua projeção de crescimento da demanda doméstica em 2013 de 5% para 7% a 8%<sup>6</sup>. Além disso, a utilização da capacidade das centrais petroquímicas chegou a 94%, refletindo em maiores ganhos de escala.

Fato é que existe espaço para a petroquímica brasileira crescer. Primeiramente, basta observar como o consumo de resinas termoplásticas por habitante no Brasil é bem menor do que nos países desenvolvidos. Nos Estados Unidos, por exemplo, esse valor ficou em torno de 67 kg/habitante em 2012, enquanto no Brasil foi de 25 kg/habitante.

Além disso, como visto anteriormente, cerca de um quarto do consumo aparente brasileiro de resinas termoplásticas é suprido pelas importações. Mas a substituição dessas importações não é trivial: mesmo com a desoneração das matérias-primas petroquímicas, o gás brasileiro ainda é muito caro em relação a outros países (Estados Unidos e Oriente Médio) e a maior fatia da petroquímica brasileira é dependente de derivados de petróleo (nafta e condensados), que hoje são mais onerosos do que o gás natural. Dessa forma, países cuja indústria petroquímica é baseada no gás natural a preços mais baixos apresentam vantagens de custo em relação ao Brasil. Essa ausência de garantia da disponibilidade de matéria-prima a longo prazo e a preços baixos, desestimula novas expansões.

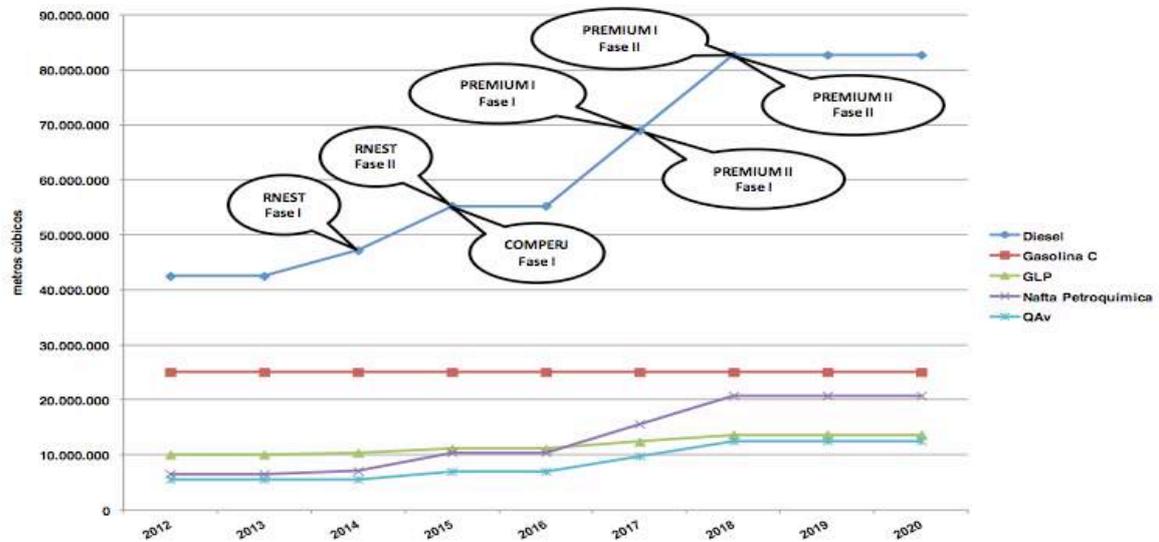
Outro complicador é o chamado “custo Brasil”, reflexo de deficiências logísticas e impostos elevados vigentes no país, que tornam o produto local mais custoso e produção local menos competitiva.

Novos fatos, entretanto, podem melhorar esse cenário: o primeiro deles é a entrada em operação de novas refinarias, que aumentarão expressivamente a capacidade de processamento do parque de refino brasileiro até 2020. São elas: Abreu e Lima (RNEST) em 2014, Premium I e II a partir de 2017 e até mesmo o primeiro trem de

---

<sup>6</sup> A redução de ritmo esperada no segundo semestre não está ligada a uma desaceleração de mercado, mas ao gerenciamento de estoques por parte dos compradores.

processamento do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ) em 2015 (ou 2016). Conforme a figura 4-7, o aumento na capacidade de refino pode triplicar a produção de nafta até 2020.



**Figura 4-7 Projeção da Produção de Derivados de Petróleo no Brasil (2013-2020)**

Fonte: ANP (2013)

## 5 PRINCIPAIS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE OLEFINAS LEVES

O presente capítulo tem o objetivo de apresentar e detalhar os processos mais importantes em termos de produção de olefinas leves no mundo: o Craqueamento a Vapor e o Craqueamento Catalítico Fluido. Diversos outros processos também são utilizados pela indústria petroquímica com esse intuito, mas serão abordados somente mais à frente, quando necessário.

### 5.1 Craqueamento a Vapor

O processo de craqueamento a vapor (ou *steam cracking*, em inglês) é o principal processo de produção de olefinas leves no mundo. Trata-se de um processo de craqueamento térmico que trabalha com altas temperaturas nos fornos de pirólise (entre 800°C e 900°C), que variam em função da carga a ser processada. Trata-se de um processo muito restritivo em relação à qualidade da carga, que deve ser predominantemente parafínica, com baixo teor de olefinas e aromáticos pois estes aceleram a formação de coque (HOUDEK *et al*, 2005 *apud* MOREIRA, 2008). Em geral, as principais reações envolvem quebra de ligações, havendo alta demanda de energia (reações endotérmicas).

O principal produto desse processo é o eteno. O propeno também é um produto de valor comercial e dependendo da carga utilizada, a relação mássica entre eles pode mudar, maximizando ou diminuindo a produção de propeno.

As reações que ocorrem no processo são de quatro tipos: desidrogenação, formando olefinas, alquinos, dienos e aromáticos; craqueamento, sintetizando compostos de menos massa molecular; polimerização, dando origem a compostos de maior massa molecular; e condensação, responsável pela formação de aromáticos e naftênicos (MOREIRA, 2008).

As variáveis mais importantes no processo de craqueamento a vapor são a temperatura do forno, o tempo de residência e a razão vapor/hidrocarboneto, como será detalhado a seguir. As características da carga também são consideradas, uma vez que elas influenciam a severidade do processo.

## **Temperatura**

Como as reações do processo são endotérmicas, o aumento da temperatura favorece a formação de olefinas, olefinas de alto peso molecular e aromáticos. A temperatura ótima é, então, selecionada de forma a maximizar a produção de olefina e minimizar a formação de depósitos de carbono.

A temperatura do forno também é função da carga utilizada. Hidrocarbonetos de alto peso molecular geralmente são craqueados a temperaturas mais baixas do que hidrocarbonetos mais leves. (MATAR e HATCH, 2000).

## **Tempo de residência**

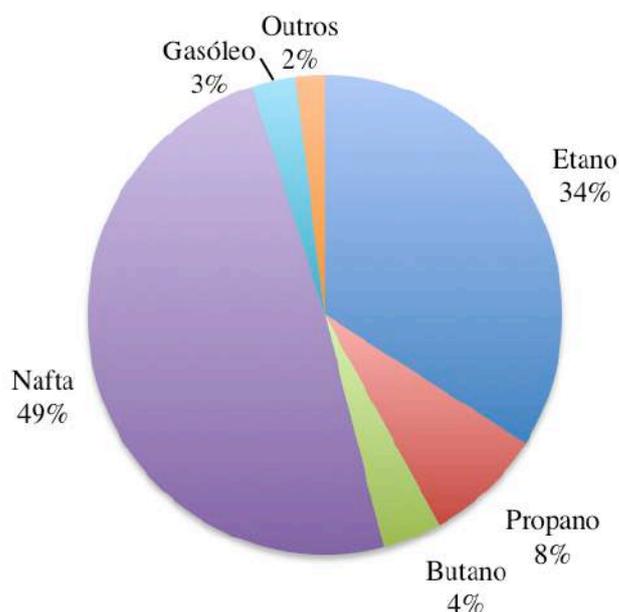
Como visto anteriormente, além da formação de olefinas, o processo de *steam cracking* também pode formar hidrocarbonetos mais pesados e até mesmo aromáticos através de reações secundárias (indesejadas). Portanto, baixos tempos de residência no forno de pirólise são necessários para alto rendimento de olefinas. No caso do craqueamento de etano, por exemplo, esse tempo era de cerca de 0,5 a 1,2 segundos na década de 1950 (MATAR e HATCH, 2000). Entretanto, na década de 1960, melhorias na metalurgia tornaram possível a redução do tempo de residência para 0,2 a 0,5 segundo. Já próximo à virada do século, surgiu a tecnologia dos chamados fornos de milissegundos, com tempos de residência na faixa de 0,05 a 0,1 segundo (50 a 100 milissegundos). Dessa forma, tem-se conseguido um aumento significativo no rendimento de eteno (LEITE, 2013).

## **Razão vapor/hidrocarboneto**

Uma maior relação vapor/hidrocarboneto favorece a formação de olefinas à medida que o vapor reduz a pressão parcial da mistura de hidrocarbonetos. Cargas mais pesadas necessitam adicionalmente do vapor para reduzir a deposição de coque nos fornos. A relação mássica vapor/hidrocarboneto varia entre 0,3 para etano e 0,8 para gasóleo (LEITE, 2013).

## Carga

As cargas para o craqueamento a vapor variam de hidrocarbonetos leves gasosos até frações pesadas do petróleo. Na figura 5-1 é possível observar o perfil das cargas utilizadas mundialmente nesse processo no ano de 2011.



**Figura 5-1 Cargas alimentadas aos Steam Crackings no mundo**

Fonte: ERAMO (2012) apud LEITE (2013)

Devido à diferença da taxa de craqueamento dos diferentes hidrocarbonetos, a temperatura e o tempo de residência variam, como mencionado anteriormente. Esse fenômeno não depende apenas do tamanho da cadeia carbônica, mas também de sua estrutura. Dessa forma, é importante uma boa caracterização da carga, principalmente no que diz respeito aos seguintes parâmetros: densidade, conteúdo de parafinas, isoparafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos para cada número de carbono. Para isso, são utilizadas técnicas de cromatografia gasosa ou infravermelho (ZIMMERMANN & WALTZ, 2008 *apud* LEITE, 2013).

Conforme a carga utilizada passa do etano para frações mais pesadas (menor relação hidrogênio/carbono), o rendimento de eteno diminui. Esse fenômeno pode ser observado na tabela 5-1, que também evidencia o aumento da geração de subprodutos líquidos à medida que cargas mais pesadas são processadas (LEITE, 2013).

**Tabela 5-1 Impacto da qualidade da carga**

Produtos (% p/p)	Carga					
	Etano	Propano	Butano	Nafta	Gasóleo	Gasóleo de Vácuo (VGO)
<b>Gás Combustível</b>	13,8	32,9	28,6	18,0	12,0	10,0
<b>Etileno</b>	<b>84,0</b>	<b>46,0</b>	<b>46,2</b>	<b>35,0</b>	<b>28,5</b>	<b>26,0</b>
<b>Propileno</b>	1,2	14,5	18,0	18,0	17,0	16,5
<b>Gasolina de Pirólise</b>	0,8	5,8	5,4	20,0	26,5	25,0
<b>Óleo Combustível</b>	0,2	0,8	1,8	9,0	16,0	22,5
<b>Total</b>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Fonte: LAUGIER (2009) *apud* LEITE (2013)

## 5.2 Craqueamento Catalítico Fluido (FCC)

O processo de FCC tradicional realizado nas refinarias foi desenvolvido originalmente para a produção de gasolina de alta octanagem, mas devido a sua flexibilidade operacional, frequentemente é explorado para maximizar outros produtos, como destilados médios e GLP.

Dessa forma, o FCC possibilita a transformação de cortes pesados do petróleo de baixo valor comercial, como o gasóleo pesado de vácuo<sup>7</sup>, em produtos de maior valor agregado, inclusive olefinas.

### Reações Químicas

O processo de FCC consiste principalmente na quebra das moléculas pesadas por ação de um catalisador e de transferência de hidrogênio via mecanismo de íon carbônio. A principal reação é a cisão da ligação C-C de parafinas, cicloparafinas e aromáticos para formar olefinas, parafinas de menor peso molecular, cicloparafinas e aromáticos. As parafinas são isomerizadas, formando parafinas ramificadas, e as cicloparafinas são desidrogenadas para formar aromáticos. Além disso, uma pequena quantidade de aromáticos e olefinas são condensados formando coque (LEITE, 2013).

Diferentemente do craqueamento térmico, cujo mecanismo de reação é via radical livre, o FCC ocorre com a formação de intermediários carbocátions, mais seletivos.

---

<sup>7</sup> Os gasóleos são misturas de parafinas, naftênicos e aromáticos; os chamados pesados contém hidrocarbonetos na faixa C<sub>15</sub> a C<sub>25</sub> (LEITE, 2013).

## **Catalisador**

O catalisador de FCC apresenta a forma de um pó fino com um tamanho médio de partícula na faixa de 75 microns. É constituído de quatro componentes principais: zeólita, matriz, enchimento e ligante (SADEGHBEIGI, 2000).

A zeólita (tipo Y, no caso) é o principal constituinte do catalisador, sendo responsável pela seletividade dos produtos e grande parte da atividade catalítica. Ela consiste em átomos de silício e alumínio posicionados no centro de uma estrutura tetraédrica ligados por quatro átomos de oxigênio nas pontas. É frequentemente chamada de peneira molecular devido a sua estrutura cristalina que permite a entrada de moléculas de hidrocarbonetos até determinado tamanho (SADEGHBEIGI, 2000).

As matrizes são aluminas especiais com estrutura amorfa mesoporosa, que é responsável pelo craqueamento de moléculas maiores, produzindo moléculas menores, acessíveis aos poros da zeólita (LEITE, 2013).

O enchimento, frequentemente caulim, é incorporado ao catalisador para diluir sua atividade. Já o ligante atua como uma cola para manter juntos a zeólita, a matriz e o enchimento.

## **Carga**

Além do gasóleo de vácuo, principal carga do FCC, outras frações também podem ser adicionadas, como: gasóleo de coque, resíduo atmosférico, gasóleo hidrocraqueado e resíduo de vácuo (LEITE, 2013).

Quanto à composição, as cargas de FCC quando predominantemente parafínicas são mais fáceis de quebrar e normalmente fornecem uma maior quantidade de produtos líquidos. Dessa forma, obtém-se mais gasolina (de baixa octanagem) e menos gás combustível. Os naftenos, apesar de apresentarem uma craqueabilidade média, também são desejáveis pois produzem gasolina de alta octanagem. Por outro lado, os aromáticos são muito difíceis de craquear e produzem coque (SADEGHBEIGI, 2000).

O hidrotreamento pode ser utilizado como um pré-tratamento da carga pois reduz a formação do coque, aumentando a conversão, e diminui significativamente os níveis de enxofre na gasolina produzida (LEITE, 2013).

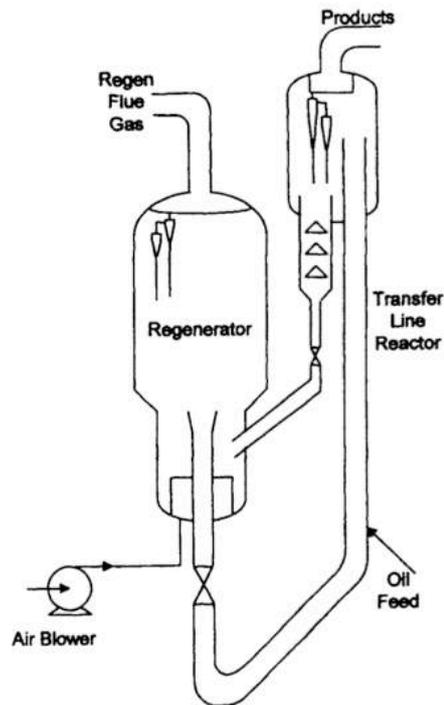
## Descrição do processo

O processo de FCC acontece em um reator chamado *riser*, um tubo com fluxo ascendente, onde ocorre o contato entre a carga e o catalisador. O tempo de residência é de 1 a 5 segundos, quando há o rompimento das cadeias carbônicas longas, que dão origem aos compostos leves. Ocorre ainda a formação de coque, que se deposita na superfície do catalisador. De forma a restaurar sua atividade catalítica, o catalisador, depois de separado dos produtos de reação (em ciclones localizados no topo do reator), é continuamente enviado ao Vaso de Regeneração (LEITE, 2013).

No Regenerador, o coque depositado no catalisador é queimado com ar a temperaturas próximas de 720°C, restabelecendo a atividade do mesmo. No topo desse vaso, o catalisador arrastado é separado dos gases de combustão em um conjunto de ciclones (normalmente dois estágios). O catalisador regenerado, que está a uma temperatura elevada, retorna à base do *riser* (LEITE, 2013).

Os gases de craqueamento efluentes do reator, juntamente com gases inertes e vapor d'água, são separados do catalisador gasto no final do *riser*, conforme mencionado anteriormente. São então direcionados para a área de fracionamento onde ocorrerá a separação dos diferentes cortes de produtos (LEITE, 2013).

Na figura 5-2, apresenta-se um desenho esquemático de um conversor de FCC.



**Figure 5-2 Desenho esquemático de um conversor de FCC**

Fonte: SADEGHBEIGI (2000)

### **O modo de operação petroquímico**

Além dos modos tradicionais de operação, aqueles que maximizam gasolina ou destilado médio, hoje em dia o modo denominado petroquímico vem ganhando importância. Trata-se da maximização da produção de olefinas leves, produzindo GLP, propeno e butenos (LEITE, 2013).

O chamado FCC petroquímico, por sua vez, visa diretamente a produção de olefinas leves, principalmente propeno, diminuindo a produção de gasolina. Para isso, aumenta-se a severidade reacional na seção de conversão (onde ocorrem as reações de craqueamento catalítico) através da elevação da temperatura de reação e da utilização de um aditivo catalítico à base de zeólita ZSM-5, que realiza a quebra dos hidrocarbonetos de frações médias e pesadas em olefinas mais leves<sup>8</sup>. Pode-se, ainda, alterar a pressão do reator e realizar algumas modificações no *hardware* do conversor. Dessa forma, é

---

<sup>8</sup> O ZSM-5 é uma zeólita do tipo pentasil com poros longitudinais de pequena dimensão, apresentando seletividade de forma. Ou seja, as moléculas lineares têm acesso a seus sítios ácidos, enquanto as moléculas ramificadas e de maior tamanho ficam mais restritas. Dessa forma, os hidrocarbonetos lineares C<sub>7</sub> – C<sub>10</sub> (faixa da gasolina) são craqueados preferencialmente em produtos mais leves, principalmente propeno e butenos (LEITE, 2013).

possível dobrar a produção de propeno de 5% para 10% em peso em relação à carga fresca (PENNA *et al.*, 2012).

Diferentes versões do FCC petroquímico são utilizadas no mundo. Em geral, dependendo do detentor da tecnologia, o *hardware* utilizado no processo muda, assim como a formulação do catalisador. Dentre essas tecnologias, destacam-se: *Deep Catalytic Cracking (DCC)* e *Catalytic Pyrolysis Process (CPP)*, ambas desenvolvidas pelo *Research Institute of Petroleum Process e Sinopec International*, Duplo Riser e Downflow, desenvolvidos pela Petrobras, e *PetroFCC*, desenvolvido pela UOP.

## **6 AMEAÇAS E OPORTUNIDADES DO ADVENTO DO *SHALE GAS* PARA O BRASIL**

Após a caracterização do *shale gas* e seu fenômeno nos Estados Unidos, além da apresentação da indústria petroquímica brasileira e sua situação atual, bem como da apresentação dos processos de produção de olefinas leves, este capítulo visa analisar os possíveis aspectos positivos e negativos da chamada “revolução” do *shale gas* para o Brasil. Ou seja, o capítulo aborda os principais aspectos que ameaçam impactar negativamente a indústria petroquímica do país e que devem ser tratados com cautela, bem como as oportunidades a serem estudadas para reverter esse quadro e se beneficiar do advento do *shale gas*.

### **6.1 Ameaças**

Conforme discutido anteriormente, a indústria petroquímica norte-americana foi “ressuscitada” e tornou-se uma das mais competitivas do mundo graças à exploração rentável do *shale gas*, que aumentou expressivamente a oferta de gás natural no país, reduzindo seu preço.

Dessa forma, os Estados Unidos hoje possuem custos de produção de petroquímicos muito baixos (sobretudo na cadeia do eteno), tornando-se um dos países mais competitivos nesse setor e atraindo grandes investimentos para o mesmo.

Por outro lado, o Brasil vê suas margens de lucratividade de petroquímicos básicos e resinas sofrerem redução, uma vez que a nafta (principal matéria-prima nacional) tornou-se muito menos competitiva do que o gás natural (etano/propano). Segundo Relatório Anual de 2012 da Braskem, esse fenômeno já foi perceptível nesse ano, quando sua margem caiu significativamente em relação ao ano anterior (2011).

Para um melhor entendimento da menor competitividade brasileira nesse setor e suas consequências, é preciso entender que tipo de produto são os petroquímicos e como se dá sua precificação.

Os produtos petroquímicos são, em geral, classificados em *commodities* ou *pseudo-commodities*. As *commodities* são produtos químicos produzidos em larga escala, frequentemente a partir de matérias-primas cativas, com especificações padronizadas para uma gama variada de usos. É o caso do eteno e do propeno. As

*pseudo-commodities* também são produzidas em larga escala a partir de matérias-primas cativas e diferenciam-se das *commodities* por serem vendidas não com base na especificação química, mas em especificações de desempenho. Exemplos de *pseudo-commodities* são algumas resinas termoplásticas e os elastômeros (WONGTSCHOWSKI, 2002).

Portanto, diferentemente do gás natural, cuja precificação possui um caráter regional, as poliolefinas que o utilizam como matéria-prima são, geralmente, *commodities* globalmente comercializadas, possuindo um preço regulado pelo mercado mundial. Dessa forma, enquanto os Estados Unidos podem aumentar suas margens, já que seus custos são menores, ou mesmo reduzir o preço de seus petroquímicos, impactando o mercado mundial como um todo, o Brasil precisa lidar com custos cada vez maiores e margens mais comprimidas.

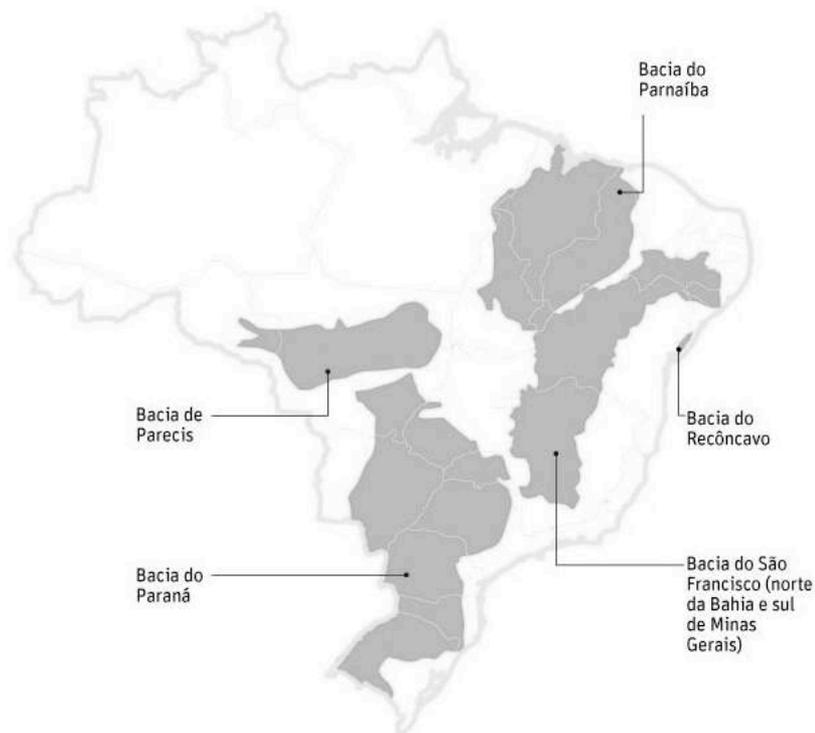
Dessa forma, os Estados Unidos (além do Oriente Médio), tornaram-se muito mais atraentes para os grandes investimentos no setor petroquímico do que o Brasil. Como já foi discutido no capítulo 3, diversas empresas estão investindo em expansões e novas plantas de eteno e polietilenos nesse país.

Portanto, com a vantagem de custo norte-americana na produção de eteno e polietilenos, o Brasil certamente será pressionado pelas importações, principalmente de resinas, mas até mesmo transformados plásticos provenientes dos Estados Unidos.

## **6.2 Oportunidades**

### **6.2.1 *Shale gas*: uma matéria-prima em potencial**

O Brasil é considerado hoje o décimo maior detentor de reservas de *shale gas* do mundo, segundo estimativas de 2013 da EIA. Mapeamentos realizados pela ANP indicam cinco bacias com potencial para produção de *shale gas*: Bacia do Parnaíba (64 TCF), do Parecis (124 TCF), do São Francisco (80 TCF), do Paraná (226 TCF) e do Recôncavo (20 TCF). Os volumes do gás não convencional nacionais são consideravelmente altos e por isso merecem especial atenção.



**Figura 6-1 Bacias Sedimentares com Potencial de Gás Não Convencional no Brasil**

Fonte: <http://sindipetroalse.org.br/noticia/699/fonte-polemica-de-energia-gas-de-xisto-tera-leilao-no-brasil-em-outubro#prettyPhoto>, em 09/09/13

Frente a essas evidências, o *shale gas* é a grande aposta para o leilão a ser realizado pela ANP no final de 2013, o primeiro em que estarão incluídas as bacias de gás não convencional. As empresas que vencerem essa rodada deverão cumprir exigências de pesquisas com o objetivo de disponibilizar as informações para avanço no mapeamento do potencial desse tipo de reservatório.

O local onde a atividade exploratória já foi iniciada e está mais avançada é a parte mineira da Bacia do São Francisco, onde foram concedidos 39 blocos exploratórios. As principais empresas que possuem área nesse local para explorar o gás não convencional são: Imetame, Cemig, Orteng, DELP, Shell, Petrobras e Petra. Entretanto, os investimentos em desenvolvimento e produção ainda não foram iniciados, assim como nas demais bacias (LAGE *et al*, 2013).

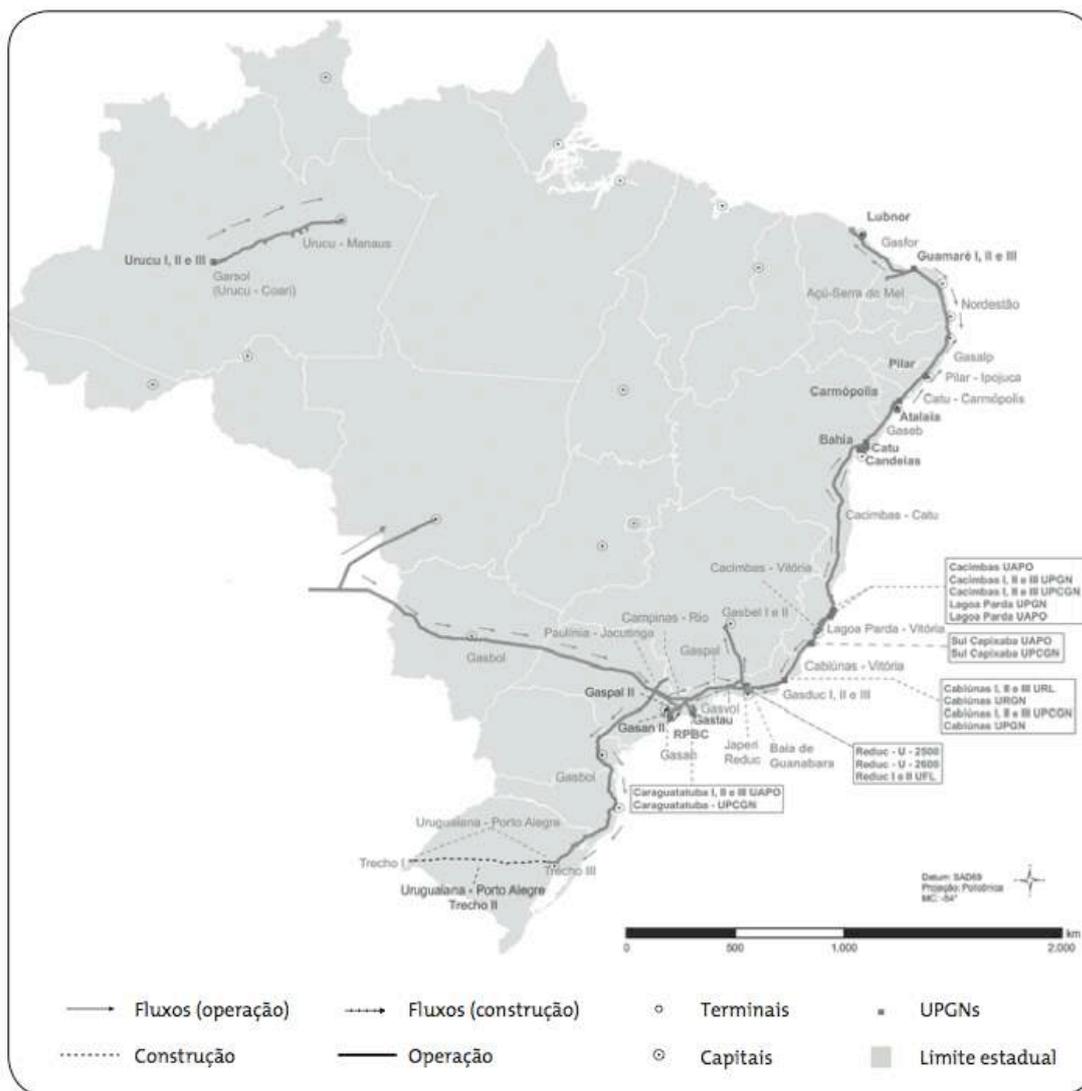
A Bacia do Recôncavo foi a primeira região produtora de gás no Brasil e hoje tem 1700 poços em produção. Diferentemente das demais bacias, já possui instalações de processamento e transporte de gás natural, bem como refinarias e fábricas de fertilizantes que utilizam essa matéria-prima. Por esse motivo, apresenta-se, a princípio, como a região mais promissora para a exploração do *shale gas* no país.

A descoberta desse recurso não convencional no Brasil traz boas perspectivas para a economia nacional ao longo prazo, não só como fonte de energia, mas também agregando valor como possível matéria-prima petroquímica, como vem acontecendo com sucesso nos Estados Unidos. As novas reservas podem aumentar a oferta de gás e reverter a dependência brasileira das importações dessa matéria-prima. Uma possível redução de preço do gás natural (geralmente correspondente a 80% dos custos de produção da petroquímica) em função do aumento da oferta pode permitir à indústria petroquímica nacional, de forma similar aos Estados Unidos, uma redução de seus preços sem comprometer sua margem e tornando seus produtos mais competitivos. O *shale gas* pode ainda beneficiar essa indústria como fonte de energia, visto que esse tipo de gasto pode passar de 10% dos custos de produção.

Mas é preciso ter cuidado ao fazer comparações: conforme discutido anteriormente, cada país possui determinadas peculiaridades, sendo necessário adaptar o modelo norte-americano e, muitas vezes, contornar grandes barreiras específicas.

Por exemplo, a geologia dos Estados Unidos já é bastante conhecida há muitos anos, diferentemente do Brasil, que necessita hoje de extensos estudos para esse tipo de mapeamento. Além disso, a legislação ambiental brasileira é muito mais restritiva do que a norte-americana, exigindo uma série de licenças para que esse tipo de atividade potencialmente poluidora possa ser realizada. Outra diferença expressiva corresponde à propriedade do subsolo: no Brasil esta pertence à União, que impõe uma série de regras para licitação e concessão dos recursos ali presentes.

Por fim, ao contrário dos Estados Unidos, que possuem uma densa malha de gasodutos cortando o país (conforme visto no capítulo 3), nossa infraestrutura para escoamento e transporte da possível produção do *shale gas* é muito incipiente. Como pode ser observado na figura 6-2, a malha de gasodutos brasileira está concentrada apenas no litoral, inviabilizando o escoamento do gás para o restante do país, que seria necessário por não se tratar apenas de uma matéria-prima petroquímica, mas também de uma fonte de energia que deve estar acessível para todas as regiões do país de forma a justificar sua exploração. Faz-se necessário, portanto, grandes investimentos nesse sentido no intuito de tornar o *shale gas* uma realidade no Brasil.



**Figura 6-2 Infraestrutura Brasileira de Produção e Movimentação de Gás Natural**

Fonte: LAGE *et al* (2013)

Por todos os fatores já discutidos, o Brasil só poderá usufruir do *shale gas* presente em seu território ao longo prazo, segundo alguns especialistas cerca de dez anos. Olhando pelo lado positivo, todo esse tempo se justifica pela necessidade de aprendizado com o fenômeno norte-americano e, portanto, de uma melhor preparação para sua exploração. É fundamental, por exemplo, o desenvolvimento de um processo específico de licenciamento ambiental para as atividades relacionadas ao *shale gas*. Essa regulamentação será responsabilidade do Ibama, que deverá buscar a redução dos potenciais impactos da exploração desse tipo de gás para a população e o meio ambiente. Trata-se de uma questão de extrema importância para garantir a produção

prolongada e sustentável desse recurso, evitando até mesmo o comprometimento dos investimentos realizados.

Outra consequência das peculiaridades brasileiras levantadas anteriormente, é que certamente o preço do gás no país não chegará ao patamar norte-americano de aproximadamente US\$ 4/MMBTU, mas ainda assim deve ser reduzido consideravelmente em relação ao atual valor de cerca de US\$ 15/MMBTU em função do choque de oferta. Dessa forma, a indústria petroquímica brasileira poderá usufruir de um aumento de competitividade no futuro.

### **6.2.2 Produção de Propeno**

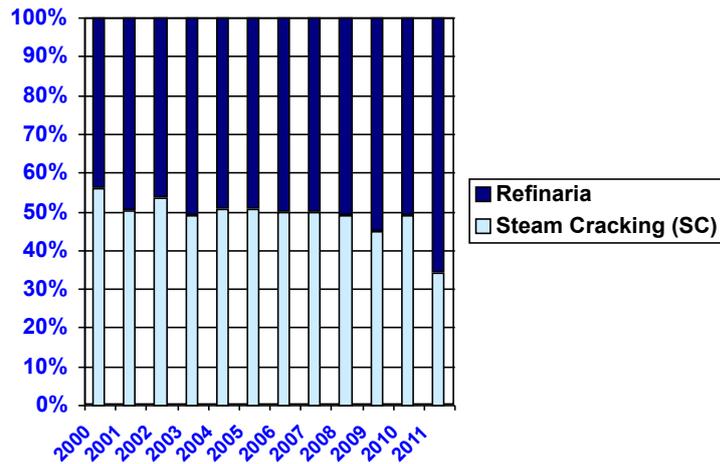
O propeno é um petroquímico básico de grande importância, sendo utilizado como matéria-prima para diversos polímeros e intermediários químicos, como polipropileno, acrilonitrila, óxido de propeno, cumeno e ácido acrílico. O polipropileno, entretanto, é o principal derivado dessa olefina, apresentando uma série de aplicações em decorrência de suas boas propriedades (alta resistência, fácil moldagem e coloração, etc.).

A fonte mais importante de propeno é o processo de *Steam Cracking*, que produz este como seu coproduto principal. Quando a carga processada é nafta, o percentual em peso de propeno produzido fica entre 10 e 14,5%, mas a relação propeno/eteno, em geral, aumenta quanto mais pesada for a carga. A segunda maior fonte de propeno é o FCC, que fornece a maior parte desse produto produzido em uma refinaria (LEITE, 2013).

Com o advento do *shale gas* e o consequente redirecionamento dos crackers norte-americanos para processar etano<sup>9</sup>, a produção de propeno sofreu uma redução significativa, impactando na oferta desse produto no país. Conforme retratado na figura 6-3, houve um aumento da participação do propeno produzido na refinaria em relação ao de *Steam Cracking*.

---

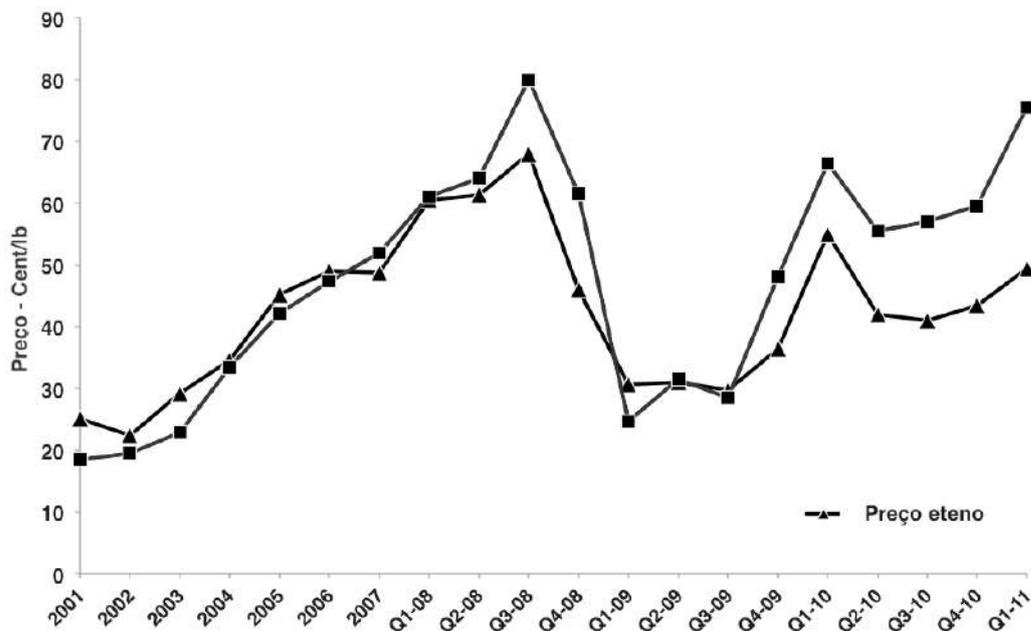
<sup>9</sup> Fenômeno já discutido no capítulo 3.



**Figura 6-3** Suprimento de propeno norte-americano (2000-2011)

Fonte: Adaptado de BAUMAN (2011)

Essa redução na produção de propeno (também observada no Oriente Médio, que aumentou a capacidade de seus crackers base etano), juntamente com o crescimento da demanda de seus derivados, proporcionou um aumento expressivo de preço desse petroquímico. Na figura 6-4, pode-se observar esse fenômeno nos últimos anos em comparação com o preço do eteno no mesmo período.



**Figure 6-4** Preços eteno e propeno nos EUA (2001-2011)

Fonte: Adaptado de BAUMAN (2011)

Apesar das plantas de propeno “*on-purpose*” (principalmente de desidrogenação de propano) planejadas para os Estados Unidos, os anúncios de aumento de capacidade (cerca de 2,5 milhões de ton/ano até 2015<sup>10</sup>) ainda não são capazes de suprir a necessidade oriunda da mudança dos *crackers* para processar cargas gasosas. Somente para isso, é necessário cerca de 1,5 milhão de ton/ano de propeno. Mais do que isso, uma capacidade adicional de 2 milhões de ton/ano de propeno seria necessária para suprir o aumento da demanda de seus derivados até 2015, considerando uma taxa de crescimento desta em torno de 3% ao ano (BAUMAN, 2011).

No ano de 2012, o mercado de polipropileno teve um crescimento nas vendas de menos de 1%, de acordo com a ACC. Enquanto as vendas domésticas cresceram pouco mais de 1%, as exportações caíram 11%, correspondendo a menos de 5% das vendas. Esse baixo crescimento da demanda é esperado pelo menos nos próximos cinco anos, até a entrada em operação das novas unidades de PDH (KLUMP, 2013).

Frente a esse panorama, novos fornecedores serão necessários para suprir o *gap* deixado pelos Estados Unidos, hoje o principal fornecedor de polipropileno para a América Latina. O Brasil, segundo maior, pode se beneficiar disso, uma vez que é o único país com viabilidade de fornecer não só polipropileno, mas outros derivados do propeno para a região (BAUMAN, 2011).

Algumas alternativas podem ser exploradas pelo país de forma a aumentar a produção desse petroquímico básico. Uma delas é o propeno de FCC, um dos produtos mais rentáveis do refino nacional. Ou seja, as novas refinarias planejadas podem aumentar sua capacidade de produção, visando obter mais propeno no processo de FCC através da operação com uma severidade mais elevada.

Outra possibilidade é o investimento em tecnologias de produção de propeno “*on-purpose*”, como desidrogenação de propano<sup>11</sup>, metátese de eteno e buteno e metanol-a-propileno.

### **Metanol-a-propileno**

Existem duas tecnologias de metanol-a-propileno disponíveis para comercialização. Uma delas é um modo de operação do processo *Methanol-to-Olefins*, (produz eteno e propeno) que busca maximizar o rendimento de propeno. Este processo

---

<sup>10</sup> Vide capítulo 3, seção 3.3.

<sup>11</sup> Processo já descrito no capítulo 3, seção 3.3

foi desenvolvido originalmente pela Mobil (hoje ExxonMobil) e aprimorado pela UOP/HYDRO, estando disponível em escala de demonstração (LEITE, 2013).

A outra tecnologia pertence a Lurgi e objetiva converter metanol em propileno utilizando uma zeólita modificada ZSM-5. Já existe uma planta em escala comercial na China, produzindo 470 mil t/ano de propeno em um complexo de carvão para químicos (LEITE, 2013).

No Brasil, esta rota pode ser muito interessante como um processo renovável se o metanol (matéria-prima) for produzido a partir de gás de síntese proveniente de biomassa (processo *Biomass-to-Liquids*), matéria-prima abundante no país.

### **Metátese de eteno e butenos**

Já a metátese de eteno e butenos, como o nome sugere, utiliza como carga eteno e n-butenos. A tecnologia da Lummus, chamada Tecnologia de Conversão de Olefinas (*Olefins Conversion Technology*, ou *OTC*), envolve duas reações químicas: propeno é formado pela metátese de etileno e buteno-2; e buteno-1 é isomerizado a buteno-2, que é consumido na reação de metátese.

Essa tecnologia pode ser utilizada com uma variedade de correntes  $C_4$ , incluindo: mistura de  $C_4$ 's de steam cracking, refinado de  $C_4$ 's de MTBE e extração de butadieno e  $C_4$ 's produzidos em unidades de FCC. Já a corrente de eteno pode variar de eteno diluído proveniente de FCC até eteno grau polímero, conferindo flexibilidade ao processo (CB&I, 2012).

Outra característica do processo é a purificação do produto, já que o sistema não necessita de um superfracionamento, frequentemente associado à purificação de propeno. Ambas as correntes ( $C_2$  e  $C_4$ ) geralmente tem pequenas quantidades de propano e, como o sistema reacional não gera esse produto, a separação propano/propeno se torna desnecessária. A pureza do propeno muitas vezes é maior do que o grau polímero produzido via *Steam Cracking* (CB&I, 2012)

Cabe ressaltar que esse processo hoje é uma alternativa viável, pois o preço do propeno está mais alto do que o preço do eteno. Caso contrário, não se justificaria, a princípio, a utilização de eteno para produzir propeno. É válido lembrar que é requerida a disponibilidade de n-butenos para a viabilização deste rota.

### 6.2.3 Produção de Butadieno

O butadieno é um petroquímico básico produzido quase em sua totalidade como um coproduto no craqueamento a vapor de cargas como nafta e gasóleos, visando a produção de etileno. Após o processo, o butadieno é obtido através da destilação extrativa da corrente C<sub>4</sub>, que contém basicamente butadieno, butenos e butanos.

Com a mudança dos *crackers* para processar mais cargas gasosas em detrimento das cargas líquidas (consequência do advento do *shale gas*)<sup>12</sup>, a disponibilidade de butadieno foi significativamente reduzida nos Estados Unidos, o mesmo ocorrendo no Oriente Médio, que nos últimos anos aumentou significativamente a produção de petroquímicos. Diversas unidades existentes mudaram ou estão mudando seus *crackers* de nafta para etano e outras estão sendo expandidas e construídas baseadas nessa matéria-prima. Conforme retratado na figura 6-5, a quantidade de butadieno produzida via *steam cracking* utilizando cargas leves como o etano é muito menor do que utilizando nafta, por exemplo. Esse percentual é tão pequeno que a recuperação se torna economicamente inviável.

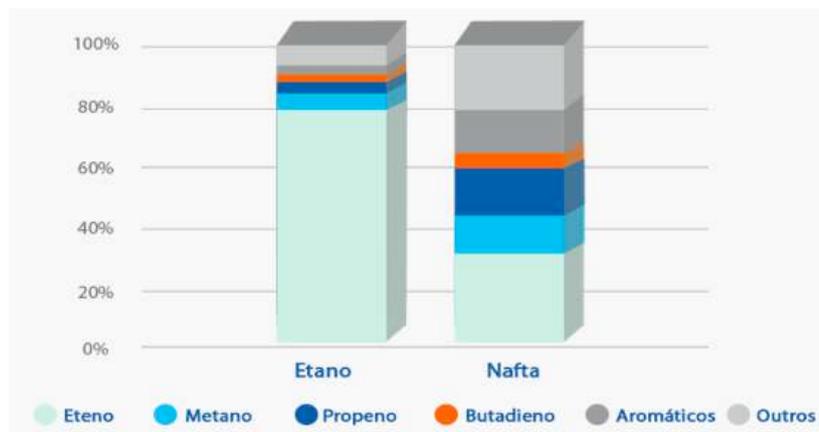


Figura 6-5 Comparativo de *Crackers* Base Etano e Nafta: Rendimento e Produtos

Fonte: <http://www.braskem.com.br>

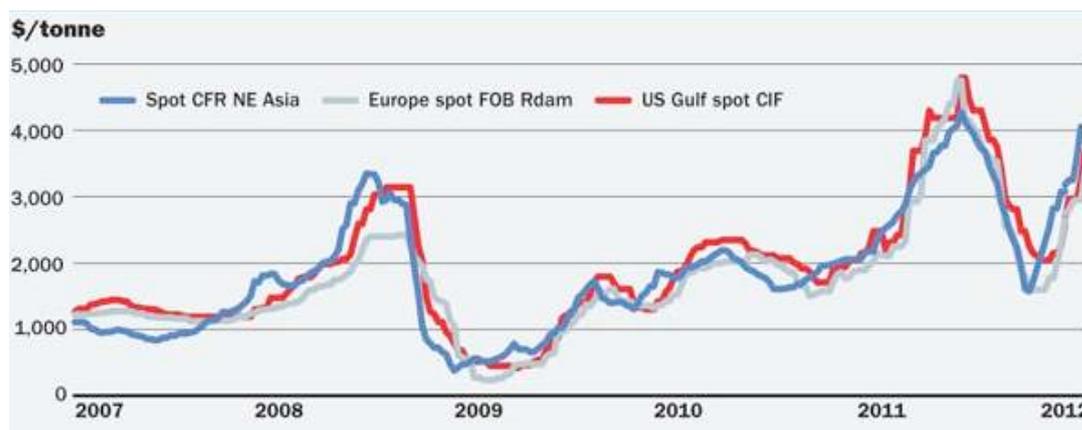
Por outro lado, a demanda por esse produto cresce a cada dia dirigida principalmente pelos mercados emergentes, sobretudo para pneus de automóveis, que são produzidos a partir da borracha de estireno e butadieno (*styrene-butadiene rubber* - SBR). Outros produtos que consomem butadieno são: borracha de polibutadieno

<sup>12</sup> Fenômeno já discutido anteriormente.

(*polybutadiene rubber* – PBR), ABS, SB látex, adiponitrila, borracha nitrílica (*nitrile butadiene rubber* – NBR) e policloropropeno.

Em 2011, a demanda norte-americana de butadieno foi de 1,9 milhão de toneladas, sendo 1,6 milhão proveniente da produção interna. A parcela importada teve origem principalmente no Canadá, Coréia do Sul, Holanda, China, Alemanha e Reino Unido. Segundo previsões da *GBI Research*, em 2020 a demanda nos Estados Unidos terá aumentado para 2,4 milhões de toneladas, enquanto a produção crescerá a uma taxa mais baixa, atingindo apenas 1,9 milhão de toneladas no final da década (*GBI RESEARCH*, 2012).

Como resultado da tendência de redução da oferta e crescimento da demanda, o preço do butadieno tem aumentado significativamente e apresentado um comportamento volátil, conforme retratado graficamente na figura 6-6 (de azul, preço na Ásia; de cinza, preço europeu; e de vermelho, preço norte-americano). Buscam-se, então, alternativas de produção de butadieno *on-purpose*, ou seja, tecnologias voltadas especificamente para a geração desse produto. Os Estados Unidos, entretanto, ainda não se movimentaram nesse sentido.

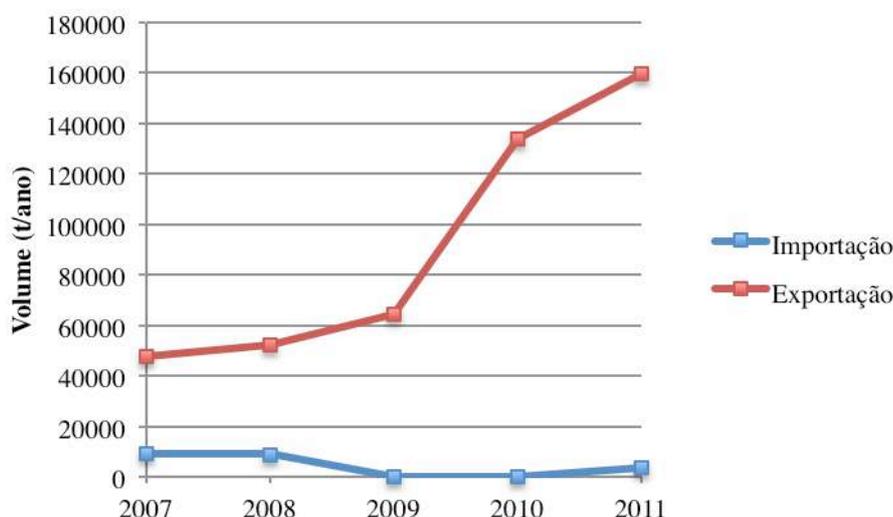


**Figura 6-6 Evolução dos Preços do Butadieno no Mundo (2007-2012)**

Fonte: YAN (2012)

Nesse cenário, o Brasil pode se beneficiar. Seus *crackers* base nafta possuem a desvantagem de utilizarem matéria-prima mais cara em relação aos *cracker* base etano, mas por outro lado possuem uma produção mais diversificada, incluindo butadieno. O país é o único latino-americano a produzir esse intermediário petroquímico, sendo capaz de atender toda a demanda interna e exportar o excedente.

A figura 6-7 mostra a evolução temporal dos volumes importado e exportado de butadieno, ratificando a posição brasileira de grande exportador, sobretudo nos últimos anos. Em 2011, as exportações corresponderam a cerca de 34% da capacidade instalada, que na época totalizava 466 mil t/ano.



**Figura 6-7 Importação e Exportação Brasileira de Butadieno (2007-2011)**

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da ABIQUIM (2012)

Dessa forma, uma alternativa para o Brasil é focar nesse produto, aproveitando-se do *gap* gerado nos Estados Unidos com o desenvolvimento do *shale gas*. É o que vem fazendo a Braskem, que em 2012 colocou em operação sua nova unidade de butadieno, localizada no Polo Petroquímico de Triunfo (RS). Da capacidade total de 103 mil toneladas/ano, parte atenderá o mercado interno e parte será destinada à exportação para Estados Unidos e México.

Impulsionando investimentos desse tipo, está a indústria automobilística brasileira, que bateu recorde de produção no primeiro semestre de 2013 com 1,86 milhão de veículos, valor 18,1% maior do que o mesmo período do ano anterior (REUTERS, 2013). Tratando-se de uma indústria consumidora de derivados de butadieno, espera-se que a demanda interna deste petroquímico cresça significativamente.

Outra alternativa para o Brasil aumentar sua produção de butadieno é a utilização do processo de desidrogenação catalítica do n-butano e dos butenos (processo *Houdry*). Na década de 1960, esse petroquímico básico era suprido em grande parte por

unidades de desidrogenação, inclusive no Brasil. Mas o aumento da demanda de eteno e a conseqüente produção de butadieno no craqueamento tornou antieconômica essa rota (ANTUNES, 2007). Hoje, porém, com os altos preços desse produto, ela pode ser viabilizada novamente.

Além da desidrogenação, outro processo *on purpose* pode ser favorável ao Brasil: trata-se da produção de butadieno a partir de etanol. Esse processo já foi utilizado no país pela Companhia Pernambucana de Borracha Sintética (COPERBO) de 1965 a 1971, visando à produção de 27.000 ton/ano de borracha de polibutadieno. Trata-se do chamado processo *Ostromislensky*, que consiste de duas etapas: primeiramente o etanol é oxidado a acetaldeído, que em seguida reage com mais etanol para formar o butadieno. O rendimento do processo, entretanto, é baixo, havendo formação considerável de subprodutos, como álcoois, aldeídos, cetonas, éteres e ésteres.

Essa alternativa é mais cara frente às demais já mencionadas e por isso sua utilização está atualmente restrita a algumas regiões da Europa Oriental, China e Índia. O Brasil, entretanto, pode se beneficiar ao resgatar essa tecnologia, uma vez que é o segundo maior produtor de etanol do mundo, sendo quase a totalidade proveniente da fermentação da cana-de-açúcar. O país apresenta diversas vantagens nesse aspecto, já que possui um clima tropical favorável ao cultivo da cana, vasta disponibilidade de terras agricultáveis e elevada produtividade agrícola.

Essa matéria-prima (etanol), que já está consolidada no setor de combustíveis graças aos carros *flex*, tem tido cada vez mais destaque na indústria química. Um exemplo disso é que desde 2010 a Braskem possui uma planta de eteno “verde” (produzido a partir da desidratação catalítica do etanol), integrada para produção de polietileno verde com uma capacidade instalada de 200 mil ton/ano. Além disso, a empresa já anunciou que pretende investir em uma nova unidade para produzir 30 mil t/ano de polipropileno também a partir de etanol.

Ou seja, o Brasil possui boas perspectivas para produção de butadieno a partir de etanol em termos de disponibilidade e preço de matéria-prima, fator principal para a rentabilidade do projeto. Mas é preciso, sem dúvidas, aprimorar o processo de produção de maneira a obter rendimentos mais elevados, tornando-o mais competitivo.

Segundo BURLA *et al* (2012), uma planta de butadieno de etanol instalada nos Estados Unidos com uma capacidade de 200 mil ton/ano teria um custo de produção de aproximadamente US\$ 2.700,00/ton, considerando o preço do etanol a US\$ 0,66/L.

Como visto anteriormente, o preço do butadieno hoje está perto dos US\$ 4.000,00/ton, o que viabilizaria o processo.

Extrapolando para o Brasil, onde atualmente o custo de produção de etanol está igual ao norte-americano, esse processo também poderia ser viável.

Entretanto, deve-se considerar que o preço do etanol no país aumenta dramaticamente durante o período de entressafra, geralmente de 3 a 4 meses do ano, quando a cana de açúcar não pode ser colhida e as plantas locais de etanol param a sua produção. Nos últimos anos, o Brasil tem comprado etanol de milho<sup>13</sup> dos EUA nesse período para suprir a demanda (BURLA *et al*, 2012). Ou seja, para viabilizar o butadieno de álcool no Brasil, é preciso garantir o fornecimento da matéria-prima durante todo o ano, além de aperfeiçoar o processo, como já foi dito anteriormente.

Por fim, é importante destacar que os benefícios desse produto vão além da produção de butadieno em si, pois trata-se de um processo sustentável que utiliza um recurso renovável para produzir um petroquímico, reduzindo a dependência dos recursos fósseis e aumentando a segurança energética do país. Além disso, ainda reduz as emissões de gases de efeito estufa.

---

<sup>13</sup> O etanol de milho não possui a mesma restrição que o etanol de cana, uma vez que o milho pode ser armazenado o ano todo.

## 7 CONCLUSÕES

O advento do *shale gas*, sem dúvidas, foi um marco para a petroquímica mundial, sobretudo para os Estados Unidos. Depois de anos lidando com o preço volátil do gás natural, fábricas fechando e índice de desemprego subindo, o país passou a atrair investimentos e sua indústria petroquímica voltou a crescer, uma vez que possui vantagem competitiva pela disponibilidade e baixo preço de matéria-prima.

Mas a durabilidade dessas condições extremamente favoráveis poderá ser encurtada por uma série de fatores, como o estabelecimento de marcos regulatórios específicos, tornando mais cara a exploração do *shale gas*, e a exportação de GNL, gerando a necessidade de explorar reservatórios cada vez menos produtivos.

Quanto à reprodução do fenômeno norte-americano em outros países detentores de reservas de *shale gas*, é preciso ter cautela. Como já foi citado, os Estados Unidos possuíam uma série de condições favoráveis para o desenvolvimento da exploração desse recurso, as quais não estarão presentes em outros lugares. É o caso da China, que está investindo no *shale gas*, mas encontrará o entrave da baixa disponibilidade de água, recurso utilizado em abundância na produção do *shale gas*. Ou seja, cada país possui suas peculiaridades e possuirá um ritmo diferente de desenvolvimento. Mas, sem dúvidas, o caso norte-americano será uma referência, desde a tecnologia desenvolvida até as políticas adotadas, de forma a guiar outros países que busquem se beneficiar da exploração desse recurso.

No caso brasileiro, o *shale gas* ainda é uma perspectiva distante, pois carece de uma série de fatores fundamentais para sua exploração, como: avaliação das bacias sedimentares de maior potencial e suas peculiaridades, infraestrutura de transporte e distribuição de gás, disponibilidade de equipamentos e regulação ambiental específica.

Portanto, à primeira vista, as perspectivas para a indústria petroquímica brasileira não são boas, pois as resinas termoplásticas (principalmente) e os transformados plásticos norte-americanos podem chegar ao Brasil a preços mais competitivos do que os produtos nacionais devido ao baixo custo de matéria-prima relacionado ao *shale gas*. Dessa forma, a tendência é que haja um aumento na importação desses petroquímicos, contribuindo para aumentar ainda mais o alarmante déficit da balança comercial brasileira de produtos químicos.

A saída pode estar em explorar as lacunas deste fenômeno norte-americano. Conforme visto anteriormente, o *shale gas*, que corresponde a uma parcela cada vez maior da matriz energética norte-americana, é uma matéria-prima petroquímica excelente para produzir etileno. Por outro lado, os rendimentos de outros petroquímicos básicos como propeno e butadieno são muito baixos, pois se trata de uma carga gasosa. Dessa forma, a oferta desses produtos nos Estados Unidos caiu significativamente com a mudança dos *crackers* que processavam nafta para utilizar etano.

Já o Brasil utiliza majoritariamente nafta e outras cargas mais pesadas, cujo rendimento de propeno e butadieno é bem maior. Ou seja, uma importante alternativa para a petroquímica brasileira nesse novo cenário é focar na agregação de valor às suas correntes mais pesadas, maximizando a produção de propeno e butadieno, produtos com alta demanda e carência de oferta no mercado mundial.

Outra possibilidade é a produção desses derivados por processos específicos, como o butadieno de álcool, aproveitando a enorme disponibilidade de terras agricultáveis no país e utilizando um recurso renovável. Dessa forma, reduz-se a dependência do petróleo ao mesmo tempo em que se diminui a geração de gases de efeito estufa.

Por fim, ressalta-se que o *shale gas* ainda é um recurso muito recente cujo potencial transformador pode ser ainda maior à medida que suas tecnologias sejam aperfeiçoadas e outros países também o explorem. Enquanto isso, o Brasil deve se adaptar, buscando fortalecer sua indústria petroquímica pautado em seus pontos fortes de forma a se tornar mais competitivo.

## **7.1 Sugestão**

Para trabalhos futuros, sugere-se um estudo mais detalhado envolvendo dados técnico-econômicos de forma a avaliar a viabilidade da produção de propileno e butadieno *on purpose* no Brasil, esclarecendo as melhores alternativas para fazer frente ao advento do *shale gas* e suas consequências.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST, Associação Brasileira da Indústria do Plástico. **Perfil 2012: Indústria brasileira de transformação de material plástico**. 2012.

ABIQUIM, Associação Brasileira da Indústria Química. **Anuário da Indústria Química Brasileira**. Edição 2012.

ABIQUIM, Associação Brasileira da Indústria Química. **Relatório de Acompanhamento Conjuntural**. Ano 22, No 9, setembro 2013.

ACC, American Chemistry Council. **Shale Gas and New Petrochemicals Investment: Benefits for the Economy, Jobs, and US Manufacturing**, março 2011.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim Anual de Preços 2012: preços do petróleo, gás natural e combustíveis nos mercados nacional e internacional**. Rio de Janeiro, 2012.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Evolução do Mercado de Combustíveis e Derivados: 2000-2012**. *Estudo Temático*, fevereiro 2013.

ARMOR, J. **Emerging importance of shale gas to both the energy & chemicals landscape**. *Journal of Energy Chemistry*, vol. 22 No. 1, pp. 21-26, 2013

BASTOS, V.D. **A questão tecnológica nas joint-ventures petroquímicas brasileiras**. Tese de Mestrado, Instituto de Economia Industrial, UFRJ, Rio de Janeiro, 1989.

BASTOS, V.D. **Desafios da petroquímica brasileira no cenário global**. *BNDES Setorial*. Rio de Janeiro, No 29, pp. 321-358, março 2009.

BAUMAN, R. **Propylene Outlook: Prepared for Petrobras**. *Polymer Consulting International*, Rio de Janeiro, 11 mai. 2011.

BOSWELL, C. **On-purpose technologies ready to fill propylene gap**, *ICIS Chemical Business*, 16 abr. 2012. <<http://www.icis.com/Articles/2012/04/16/9549968/on-purpose+technologies+ready+to+fill+propylene+gap.html>>. Acessado em: 29 ago. 2013.

BP, British Petroleum. **BP Statistical Review of World Energy June 2013**. <[http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/statistical-review/statistical\\_review\\_of\\_world\\_energy\\_2013.pdf](http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/statistical-review/statistical_review_of_world_energy_2013.pdf)>. Acessado em: 28 ago. 2013.

BRASKEM. **Relatório Anual 2012**. São Paulo, 2013.

BULLIS, K. **Shale Gas Will Fuel a U.S. Manufacturing Boom**, *MIT Technology Review*, 09 jan. 2013. <<http://www.technologyreview.com/news/509291/shale-gas-will-fuel-a-us-manufacturing-boom/>>. Acessado em: 08 abr. 2013.

BURLA, J., FEHNEL, R., LOUIE, P., TERPELUK, P. **Two step production of 1,3-butadiene from ethanol**. CBE 459 Senior Design Project, University of Pennsylvania, abril 2012.

CB&I, **Olefins Conversion Technology**. <[http://www.cbi.com/images/uploads/tech\\_sheets/Olefins-12.pdf](http://www.cbi.com/images/uploads/tech_sheets/Olefins-12.pdf)>. Acessado em: 24 out. 2013.

CEFIC, The European Chemical Industry Council. **The implications of the shale gas revolution for the European chemical industry**. Cefic Position Paper, 15 mar. 2013.

CHANG, J.<sup>a</sup>. **AFPM: Shale gas leads to mega-projects**, *ICIS Chemical Business*, 02 abr. 2012. <<http://www.icis.com/Articles/2012/04/02/9546235/afpm-shale-gas-leads-to-mega-projects.html>>. Acessado em: 10 abr. 2013.

CHANG, J.<sup>a</sup> **AFPM 2013: US ramps up cracker project slate on shale boom**, *ICIS Chemical Business*, 22 mar. 2013.

<<http://www.icis.com/Articles/2013/03/22/9652683/afpm-2013-us-ramps-up-cracker-project-slate-on-shale.html>>. Acessado em: 25 ago. 2013.

CHANG, J.<sup>b</sup>. **Latin America petrochemicals face challenge from US shale gas**, *ICIS Chemical Business*, 16 nov. 2012. <<http://www.icis.com/Articles/2012/11/16/9614748/news+focus+latin+america+petrochemicals+face+challenge+from+us+shale.html>>. Acessado em: 13 set. 2013.

CHANG, J.<sup>b</sup> **US Gulf Coast cracker projects move forward**, *ICIS Chemical Business*, 22 jul. 2013. <<http://www.icis.com/Articles/Article.aspx?liArticleID=9689733>>. Acessado em: 25 ago. 2013.

DEVANNEY, M.T. **Propylene**. CEH Marketing Research Report, SRI Consulting, julho 2009.

EIA, U.S. Energy Information Administration. **Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States**, junho 2013.

EIA, U.S. Energy Information Administration. **World Shale Gas Resources: An Initial Assessment of 14 Regions Outside the United States**, abr. 2011. <<http://www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas/>>. Acessado em: 11 abr. 2013.

ERAMO, M. **Strategic Issues in Global Petrochemicals**. World Petrochemical Conference, Houston, TX, 27-29 mar. 2012.

GBI RESEARCH. **US Love Affair with Shale Gas Damaging Butadiene Production**. 25 out. 2012. <<http://www.gbiresearch.com/pressreleasedetails.aspx?title=Chemicals&prid=154>>. Acessado em: 18 set. 2013.

GÉNY, F. **Can unconventional gas be a game changer in European gas markets?** Oxford, U.K.: The Oxford Institute for Energy Studies, 2010. <

<http://www.oxfordenergy.org/wpcms/wp-content/uploads/2011/01/NG46-CanUnconventionalGasbeaGameChangerinEuropeanGasMarkets-FlorenceGeny-2010.pdf>>. Acessado em: 15 out. 2013.

GEORGE, D.L., BOWLES, E.B. **Shale gas measurement and associated issues.** *Pipeline & Gas Journal*, vol. 238, No 7, julho de 2011. <<http://www.pipelineandgasjournal.com/shale-gas-measurement-and-associated-issues?page=show>>. Acessado em: 16/08/13.

GOMES, G., DVORSAK, P., HEIL, T. **Indústria petroquímica brasileira: situação atual e perspectivas.** *BNDES Setorial*, Rio de Janeiro, No 21, pp. 75-104, março 2005.

HEMAIS, C.A., BARROS, H.M., PASTORINI, M.T. **O Processo de Aquisição de Tecnologia pela Indústria Petroquímica Brasileira.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol.11, No 4, pp. 190-200, 2001.

HOUDEK, J.M., ANDERSEN, J. **On-purpose Propylene – Technology Developments.** In: *ARTC 8th Annual Meeting*. Kuala Lumpur, abril de 2005.

HOWARTH, R.W., SANTORO, R., INGRAFFEA, A. **Methane and the greenhouse-gas footprint of natural gas from shale formations.** *Climatic Change*, vol. 106, No 4, pp. 679-690.

HYLAND, L., LADISLAW, S., PUMPHREY, D., VERRASTRO, F., WALTON, M. **Realizing the Potential of U.S. Unconventional Natural Gas – Executive Summary.** Center of Strategic & International Studies (CSIS), 2013.

IEA, International Energy Agency. **Golden Rules for a Golden Age of Gas.** Paris, 2012.

KLUMP, M. **New PDH units may lead to US polypropylene resurgence.** *ICIS Chemical Business*, 05 abr. 2013.

LAGE, E., PROCESSI, L., DE SOUZA, L., DAS DORES, P., GALLOPI, P. **Gás não convencional: experiência americana e perspectivas para o mercado brasileiro.** *BNDES Setorial*, Rio de Janeiro, No 37, pp. 33-88, março 2013.

LAUGIER, J.P. **Steam Cracking.** IFP School – Center for refining, petrochemicals & gas, março 2009.

LEITE, L.F. **Olefinas leves: tecnologia, mercado e aspectos econômicos.** Ed. 1. Rio de Janeiro: Interciência, 2013.

MARKARIAN, J. **Brazil's Plastic Industry: Is Now Its Time?.** *Plastics Engineering*, abril 2012, pp. 18-23.

MATAR, S., HATCH, L.F. **Chemistry of Petrochemical Processes.** Ed. 2. Houston: Gulf Publishing Company, 2000. 392 p.

MCGLADE, C., SPEIRS, J., SORRELL, S. **Unconventional Gas – A review of estimates.** ICEPT Working Paper, Imperial College Centre for Energy Policy and Technology, setembro 2012.

MCLINN, J., PORTER, M., SHANNON, T. **How petrochemical companies can thrive in the NGL boom.** Bain & Company, 2013.

MILANEZ, A., NYKO, D., GARCIA, J., XAVIER, C. **Logística para o etanol: situação atual e desafios futuros.** *BNDES Setorial*, Rio de Janeiro, No 31, pp. 49-98, março 2010.

MIT, Massachusetts Institute of Technology. **The Future of Natural Gas:** an interdisciplinary MIT study, 2011.

MME, Ministério de Minas e Energia. **Relatório do Mercado de Derivados de Petróleo,** No 91, julho 2013.

MOREIRA, F.S. **A Integração Refino Petroquímica como Alternativa para Atendimento do Crescente Mercado de Petroquímicos**. Dissertação de Mestrado, Programa TPQB, UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

MOTTIN, V. **Desafios da petroquímica brasileira no cenário mundial: quem ganha e quem perde no redesenho da produção**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

NETL, National Energy Technology Laboratory. **Shale Gas: Applying Technology to Solve America's Energy Challenges**, março 2011.

NPC, National Petroleum Council. **Prudent Development: Realizing the Potential of North America's Abundant Natural Gas and Oil Resources**, 2011

PERRONE, O.V. **A indústria petroquímica no Brasil**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.

PERRONE, O.V. **Disponibilidade de matérias-primas para a indústria petroquímica no Brasil**. *XXIV Fórum Nacional*, Estudos e Pesquisas No 419, maio 2012.

PWC, PricewaterhouseCoopers. **Shale Gas: Reshaping the US chemicals industry**, outubro 2012.

REUTERS. **Produção de veículos no Brasil bate recorde para junho**. *Exame.com*, 07 out. 2013. < <http://exame.abril.com.br/economia/noticias/producao-de-veiculos-no-brasil-bate-recorde-para-junho>>. Acessado em: 11 nov. 2013.

RIDLEY, M. **The Shale Gas Shock**. The Global Warming Policy Foundation, GWPF Report 2, 2011.

ROEN, J.B. Introductory review – **Devonian and Mississippian black shale, eastern North America**, em *Petroleum Geology of the Devonian and Mississippian black shale*

of eastern North America: U.S. Geological Survey Bulletin 1909, p. A1–A8. <<http://pubs.usgs.gov/bul/1909/report.pdf>>. Acessado em: 13/08/13.

SADEGHBEIGI, R. **Fluid Catalytic Cracking Handbook**. Ed.2. Houston: Gulf Publishing Company, 2000.

SCHUT, J. **How Shale Gas Is Changing Propylene**, *Plastics Engineering Blog*, 20 fev. 2013. <<http://plasticsengineeringblog.com/2013/02/20/how-shale-gas-is-changing-propylene/>>. Acessado em: 29 ago. 2013.

THOMPSON, J. **Booming Shale Gas Production Drives Texas Petrochemical Surge**. *Southwest Economy*, pp.16-19, 4º trimestre 2012.

TREMBATH, A., JENKINS. J, NORDHAUS. T, SHELLENBERGER, M. **Where the Shale Gas Revolution Came From**. Breakthrough Institute Energy & Climate Program, maio 2012.

WANG, Z., KRUPNICK, A. **US Shale Gas Development: What Led to the Boom?**. Resources for the Future, março 2013.

WONGTSCHOWSKI, P. **Indústria química: riscos e oportunidades**. Ed. 2. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 2002.

YAN, H. **Asian butadiene keeps soaring**, *ICIS Chemical Business*, 27 fev. 2012. <<http://www.icis.com/Articles/2012/02/27/9535515/asian+butadiene+keeps+soaring.html>>. Acessado em: 19 set. 2013.

ZIMMERMANN, H., WALZ, R. **Ethylene** in **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

9 ANEXO 1

**Reservas Tecnicamente Recuperáveis de *Shale Gas***

(EIA, 2013)

<b>Continentes</b>	<b>País/Região</b>	<b>Reservas de <i>shale gas</i> tecnicamente recuperáveis (trilhões de ft<sup>3</sup>)</b>
<b>América do Norte</b>	Estados Unidos	1161
	Canadá	573
	México	545
<b>Oceania</b>	Austrália	437
<b>América do Sul</b>	Colômbia	55
	Venezuela	167
	Argentina	802
	Brasil	245
	Bolívia	36
	Chile	48
	Paraguai	75
	Uruguai	2
<b>Europa</b>	Polônia	148
	Rússia	285
	Bulgária	17
	Romênia	51
	Ucrânia	128
	Reino Unido	26
	Espanha	8
	França	137
	Alemanha	17
	Holanda	26
	Dinamarca	32
	Suécia	10
<b>África</b>	Marrocos	20
	Algéria	707
	Tunísia	23
	Líbia	122
	Egito	100
	África do Sul	390
<b>Ásia</b>	China	1115
	Mongólia	4
	Thailândia	5
	Indonésia	46

**Reservas Tecnicamente Recuperáveis de *Shale Gas* – continuação**  
(EIA, 2013)

<b>Continentes</b>	<b>País/Região</b>	<b>Reservas de <i>shale gas</i> tecnicamente recuperáveis (trilhões de ft<sup>3</sup>)</b>
<b>Ásia</b>	Índia	96
	Paquistão	105
	Jordânia	7
	Turquia	24