UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Roberto Vendramini Polizeli

Análise da indústria química baseada em matéria-prima fóssil e renovável sob a ótica energética

Rio de Janeiro
2012

Roberto Vendramini Polizeli

Análise da indústria química baseada em matéria-prima fóssil e renovável sob a ótica energética

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

Orientador: Prof. Peter Rudolf Seidl, *Ph.D.*

Rio de Janeiro
2012

Roberto Vendramini Polizeli

Análise da indústria química baseada em matéria-prima fóssil e renovável sob a ótica energética

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

Aprovada em: 24/10/ 2012

Prof. *Ph.D.* Peter Rudolf Seidl
(Orientador) DPO/EQ – UFRJ

Prof. Dr. Luiz Fernando Leite
DPO/EQ – UFRJ

Prof. Dr. Estevão Freire
DPO/EQ – UFRJ

Profª. Drª. Maria José de O. C. Guimarães
DPO/EQ – UFRJ
(Suplente)

Eng. Dr. Leonardo Gomes Cardoso
Petrobras Biocombustível S/A

Prof. *Ph.D.* Humberto J. do Val Barros
Petróleo Brasileiro S/A – Universidade Corporativa
(Suplente)

Eng. Dr. Rodrigo Pio Borges Menezes
Petróleo Brasileiro S/A – Gerência Executiva de Petroquímica da Diretoria de Abastecimento

Rio de Janeiro, 2012.

Dedico esta dissertação à minha família.

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Clarissa.

Pela ajuda e companheirismo nos momentos mais importantes.

Aos meus pais e irmãos.

Pela compreensão, carinho e palavras de incentivo.

Ao Professor Dr. Peter Rudolf Seidl.

Pelo auxílio, incentivo e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos docentes e funcionários da Escola de Química

Pelo trabalho e dedicação sem as quais este trabalho não poderia ter sido desenvolvido.

À Petrobras

Por ter me proporcionado aprendizado contínuo e condições materiais para realização deste trabalho.

RESUMO

POLIZELI, Roberto Vendramini. **Análise da indústria química baseada em matéria-prima fóssil e renovável sob a ótica energética.** 160 f. Rio de Janeiro, 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências)-Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

Partindo-se do fato de que a sociedade passa por uma grande reflexão sobre seus hábitos de consumo, demandando produtos menos danosos ao meio-ambiente, e do atual panorama de dependência mundial dos processos petroquímicos tradicionais, derivados do petróleo e gás, buscou-se nesse trabalho realizar um estudo comparativo entre as fontes renováveis e fósseis de matéria-prima para esta indústria do ponto de vista do seu consumo energético, avaliando-se as principais questões inerentes ao seu processo de transformação. A partir de dados obtidos em estudos anteriores e de conceitos econômicos e de estratégia empresarial, foi analisada a inserção da produção química renovável no contexto da tradicional indústria petroquímica, observando-se as características de toda cadeia produtiva e concluindo-se pela inconveniência do uso dos custos com matéria-prima como critério comparativo, diante de sua instabilidade. Verificou-se, outrossim, um maior consumo energético na produção química renovável para os casos analisados quando observada sua cadeia produtiva inteira. Entretanto, dada a necessidade de produção de intermediários renováveis para complementar a oferta de hidrocarbonetos, a escolha de sua aplicação no uso químico pode ser mais vantajosa se sua conversão aos produtos de interesse for menos intensiva em energia, como se observa para o etanol. Aos demais intermediários renováveis cujos processos são mais dispendiosos em energia, vislumbrou-se a possibilidade de aplicação em novos polímeros em um cenário de longo prazo.

Palavras-chave: Petroquímica. Química renovável. Química verde. Eficiência energética.

ABSTRACT

POLIZELI, Roberto Vendramini. **Análise da indústria química baseada em matéria-prima fóssil e renovável sob a ótica energética.** 160 f. Rio de Janeiro, 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências)-Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

Considering the fact that society is rethinking their consumption standards, demanding products that are less harmful to the environment, and the current outlook of global dependency on traditional petrochemical processes, derived from oil and gas, this work performs a comparative study between the fossil and renewable sources of raw materials for petrochemical industry from its energy consumption perspective. Based on information obtained in previous studies and economic and business strategy concepts, the possibility of adopting the production costs as comparative criterion was appraised. Due to unpredictable fluctuations in raw material prices, it was concluded that this criterion doesn't fit. It was verified in the studied cases that the energy consumption for renewable chemicals production was higher when the total supply chain was considered. However, due to the need for renewable intermediary production to complete the hydrocarbons supply, the choice of its application instead may be more advantageous if their conversion to the products of interest is less energy-intensive, as observed for ethanol. It was also verified the application possibility of other renewable intermediaries, whose process spends more energy as new polymers in a longer term basis.

Keywords: Petrochemistry. Green chemistry. Bio-based. Renewables. Energy efficiency.

SUMÁRIO

1 **INTRODUÇÃO** 15
1.1 **Objetivo** 16
1.2 **Motivação** 16
1.3 **Organização do Estudo** 17
1.4 **Metodologia de Pesquisa** 18
2 **CARACTERIZAÇÃO ATUAL DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA** 23
2.1 **Breve Histórico** 23
2.2 **Características da Indústria Petroquímica** 24
2.3 **Polímeros** 26
2.4 **Aspectos sobre o consumo energético na indústria química** 28
2.5 **A química verde e seus 12 princípios** 33
2.6 **Análise estrutural da indústria petroquímica vis-à-vis a química renovável** 35
2.6.1 Sistema Tecnológico 35
2.6.2 Análise do Ambiente Competitivo 39
3 **DISCUSSÃO SOBRE PREÇOS** 47
3.1 **Petróleo e derivados** 47
3.2 **Produtos agropecuários** 50
3.3 **Petroquímicos** 52
3.3.1 Ciclicidade 54
3.3.2 Formação e Projeção de Preços 55
3.4 **Comentários finais a respeito dos modelos de precificação** 56
4 **TECNOLOGIAS DE LARGA ESCALA PARA PRODUÇÃO DE PETROQUÍMICOS BÁSICOS** 58
4.1 **Introdução** 58
4.2 **Pirólise** 58
4.3 **Reforma catalítica** 68
4.4 **Craqueamento catalítico** 76
4.4.1 Introdução 76
4.4.2 Breve Histórico 76
4.4.3 O processo 77
5 **ESTRUTURA PRODUTIVA DAS FONTES FÓSSEIS** 86
5.1 **Introdução** 86

5.2 **Dispêndio energético na produção, transporte e refino de petróleo** 88
5.3 **Integração entre o refino e a petroquímica** 92
6 **ESTRUTURA PRODUTIVA DAS FONTES RENOVÁVEIS** 93
6.1 **Introdução** 93
6.2 **Dispêndio energético na produção, transporte e processamento da biomassa** . 97
6.3 **Tecnologias disponíveis para a produção de petroquímicos baseados em fontes renováveis** 102
6.3.1 Processos disruptivos 103
6.3.2 Processos convergentes 114
6.4 **Questões sócio-ambientais envolvidas na produção de renováveis** 126
7 **CONSIDERAÇÕES FINAIS** 129
7.1 **Conclusão** 132
7.2 **Sugestões para trabalhos futuros** 133
REFERÊNCIAS 134
ANEXO A - OS DOZE PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE 147
ANEXO B - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UNIDADES DE PIRÓLISE SEGUNDO A SEÇÃO DE SEPARAÇÃO. 148
ANEXO C - FATORES QUE ALTERAM O CONSUMO ENERGÉTICO NOS CAMPOS DE PETRÓLEO *OFFSHORE* AO LONGO DE SUA EXPLORAÇÃO 151
ANEXO D - FONTES RENOVÁVEIS PARA PRODUÇÃO DE PETROQUÍMICOS 153
ANEXO E - PROJETOS SELECIONADOS EM BIOCOMBUSTÍVEIS E BIOPRODUTOS PELA CGEE (2010). 154

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema simplificado da cadeia produtiva petroquímica.....25
Figura 2: Inovações em polímeros baseados em fontes fósseis de matéria-prima 27
Figura 3: Utilização final da energia primária mundial.....28
Figura 4: Consumo energético da indústria química americana.....29
Figura 5: Consumo energético da indústria química no oeste europeu 29
Figura 6: Consumo *per capita* de plásticos no Brasil.....31
Figura 7: Projeção do consumo aparente de eteno no Brasil.....31
Figura 8: Projeção do consumo aparente de propeno no Brasil 32
Figura 9: Índice de reciclagem de plásticos pós-consumo 32
Figura 10: Forças que governam a concorrência na indústria 40
Figura 11: Importações americanas e exportações sauditas de petróleo 48
Figura 12: Lógica de um ciclo de rentabilidade na indústria petroquímica mundial 55
Figura 13: Ciclo de rentabilidade da indústria petroquímica dos EUA.....55
Figura 14: Representação esquemática do processo de pirólise.....60
Figura 15: Fotografia de uma unidade de pirólise típica 60
Figura 16 : Distribuição do número de carbonos em função da corrente de refino e sua relação H/C 61
Figura 17: Número de publicações anuais sobre pirólise de óleos vegetais.....64
Figura 18: Distribuição das publicações sobre pirólise de óleos vegetais por país no período de 2000 a 2012.....65
Figura 19: Número de publicações na última década sobre pirólise de óleos vegetais por periódicos científicos.....65
Figura 20: Número cumulativo de depósitos de patentes sobre pirólise de óleos vegetais por ano 66
Figura 21: Fluxograma simplificado de uma unidade de reforma catalítica. 70
Figura 22: Número de publicações anuais sobre reforma catalítica.....71
Figura 23: Número de publicações na última década sobre reforma catalítica por periódicos científicos 72
Figura 24: Distribuição das publicações por país, incluindo os *conference papers* no período de 2000 a 2012.....73

Figura 25: Evolução do número de patentes sobre reforma catalítica de nafta na última década 73
Figura 26: Representação esquemática da seção de reação de uma unidade de FCC 78
Figura 27: Representação esquemática da seção de fracionamento e de recuperação de gases de uma unidade de FCC 79
Figura 28: Evolução das publicações sobre FCC petroquímico 81
Figura 29: Número de publicações na última década sobre FCC petroquímico por periódicos científicos 81
Figura 30: Publicações por instituição sobre o FCC petroquímico 82
Figura 31: Número cumulativo de depósitos de patentes sobre processamento de matéria-prima renovável no FCC 82
Figura 32: Representação esquemática do processamento de biomassa em unidade de FCC . 83
Figura 33: Processo para craqueamento de biomassa 84
Figura 34: Projeção de demanda de energia por fonte 87
Figura 35: Projeções mundiais das emissões de dióxido de carbono 87
Figura 36: Consumo energético mundial na cadeia de valor do petróleo e gás. 89
Figura 37: Intensidade energética no *Upstream* 90
Figura 38: Conceito de uma biorrefinaria integrada 94
Figura 39: Conceito de biorrefinaria com base no tipo de matéria-prima 95
Figura 40: Fontes de matéria-prima renovável para a produção de combustíveis. 96
Figura 41: Composição do custo de produção da cana-de-açúcar 98
Figura 42: Distribuição do uso de energia na produção da cana-de-açúcar 98
Figura 43: Balanço de energia da produção de etanol 100
Figura 44: Distribuição dos projetos selecionados pelo CGEE por tema 103
Figura 45: Distribuição dos projetos selecionados pelo CGEE pela natureza da inovação ... 104
Figura 46: Fotografia da construção da unidade de ácido succínico da empresa Myriant na Louisiana 107
Figura 47: Número de processos que utilizam a biotransformação em escala industrial 111
Figura 48: Volumes de controle da análise de ciclo de vida realizada por Patel et al (2006). 112
Figura 49: Matriz de produtos químicos derivados do etanol 116
Figura 50: Segmentação de demanda do etanol no Brasil 116
Figura 51: Localização da produção de cana-de-açúcar e área para expansão no Brasil 117
Figura 52: Distribuição da capacidade de eteno no Brasil por matéria-prima. 118
Figura 53: Fluxograma do processo de desidratação de etanol 119

Figura 54: Seção de tratamento do eteno 119
Figura 55: Fluxograma para produção de propeno pelo processo de metátese 122
Figura 56: Comparação dos dispêndios energéticos médios nas etapas de produção de eteno fóssil e renovável 124

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Uso de energia na indústria química e petroquímica 30
Tabela 2: Perfil da reciclagem plástica brasileira 33
Tabela 3: Pontos de ebulição dos produtos da pirólise 59
Tabela 4: Relação entre carga processada e investimento em unidade de pirólise 61
Tabela 5: Consumo energético e rendimento da pirólise 62
Tabela 6: Rendimentos e SEC em diferentes tecnologias de *Steam Crackers* que processam nafta 63
Tabela 7: Consumo energético para diferentes cargas processadas nos *Steam Crackers* 63
Tabela 8: Consumo energético na unidade de reforma catalítica 70
Tabela 9: Consumo energético e produção de óleo, estimado através da metodologia *bottom-up* em campos *offshore* 90
Tabela 10: Perfil típico de produção de uma refinaria 91
Tabela 11: Consumo energético médio na produção dos derivados de petróleo do poço à refinaria 91
Tabela 12: Fluxo energético na produção de etanol 100
Tabela 13: Quociente Energia obtida/Energia empregada para produtos agrícolas em diferentes trabalhos 101
Tabela 14: Projetos relacionados à química renovável, selecionados do trabalho do CGEE 104
Tabela 15: *Building blocks* propostos para as rotas tecnológicas disruptivas 108
Tabela 16: *Building blocks* renováveis analisados no trabalho de Patel et al (2006). 110
Tabela 17: Produtos renováveis com escala mundial superior a 20 kta. 111
Tabela 18: Dispêndio líquido de energia não renovável em processos renováveis para síntese química 113
Tabela 19: Consumo energético na produção de olefinas a partir do etanol 123

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química
ACS – *American Chemical Society*
ASTM – *American Society for Testing and Materials*
BTX – Benzeno, tolueno e xilenos
CBE – Companhia Brasileira de Estireno
CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos
COPENE – Companhia Petroquímica do Nordeste
C/H – Relação carbono/hidrogênio
DDT – dicloro-difenil-tricloroetano
EIA – *Energy Information Administration*
EJ – Exa (10^{18}) joules
EO/EE – Energia obtida/energia empregada
EPA – *Environmental Protection Agency*
FCC – *Fluid catalytic cracking*
GJ – Giga (10^{9}) joules
GLP – Gás liquefeito de petróleo
HVC – *High value chemicals*
IEA – *International Energy Agency*
INPI – Instituto Nacional da Propriedade Intelectual
IPIECA – *International Petroleum Industry Environmental Conservation Association*
IPC – *Internacional Patent Classification*
IPM – Indústria petrolífera mundial
IPVA – Imposto sobre a propriedade de veículos automotores
LAO – *Linear alpha olefins*
MVC – Monômero de cloreto de vinila
OCT – *Olefins Conversion Technology*
OPEP – Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PCT – *Patent Cooperation Treaty*
PIONA – Parafínicos, isoparafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos
PQU – Petroquímica União
SEC – *Specific Energy Consumption*
SRI – *Stanford Research Institute*
USPTO – *United States Patent and Trademark Office*
WIPO – *World Intellectual Property Organization*

1 INTRODUÇÃO

Atualmente a sociedade passa por uma grande reflexão sobre seus hábitos de consumo, principalmente em regiões mais desenvolvidas. Os atuais padrões de consumo têm provocado desequilíbrios sócio-ambientais em várias partes do planeta e preocupado os governos e a sociedade. Como exemplo de mudança, somente na última década, a Europa quase dobrou a capacidade de energias renováveis em sua matriz energética (BUSINESS GREEN, 2011). No sentido desta iniciativa, a economia de carbono está sendo buscada para o desenvolvimento de uma via mais sustentável (ALLEN; CLOUTH, 2012).

A indústria química, que também passa por esta transformação, outrora ficou conhecida como agente de dano à sociedade, por acidentes como o de Bhopal, na Índia, ou por seus produtos como o DDT (dicloro-difenil-tricloroetano), cujos danos foram reportados por Rachel Carson em seu livro *Silent Spring*. No entanto, são notórios os benefícios trazidos por esta indústria à sociedade moderna. Em seu bojo estão os materiais poliméricos, que permitiram a substituição de materiais tradicionais, como algodão, madeira, aço e vidro, dentre outros. Apenas com este ramo desta complexa indústria, a sociedade experimenta veículos de transporte mais leves, portanto mais econômicos energeticamente, móveis que utilizam menos madeira ou que a dispensam totalmente, poupando árvores, recipientes leves que também demandam menos energia em seu transporte, tecidos que não amassam, etc[1].

A necessidade de a sociedade encontrar outro caminho em sua cadeia produtiva provocou um processo de renovação. Este processo tem sido largamente discutido entre pesquisadores e dirigentes empresariais, mas não há um consenso no modo como a transformação ocorrerá e quanto tempo levará. Entretanto, acredita-se que haverá um ponto intermediário em que se utilizarão tecnologias e ativos atualmente disponíveis para processar matérias-primas de fonte renovável, transformando-as nos *building blocks* tradicionalmente utilizados - estágio denominado convergente. Assim que um novo amadurecimento tecnológico ocorrer, espera-se que haja uma ruptura, na qual ocorra substituição de produtos e processos, o chamado estágio disruptivo[2].

---

[1] As propriedades e aplicações dos materiais poliméricos, bem como seu impacto na sociedade podem ser encontrados nas seguintes referências: Mano e Mendes (1999), Canevarolo Junior (2002) e Mano, Pacheco e Bonelli (2005).

[2] O termo disruptivo(a), mais comumente encontrado em língua inglesa (*disruptive*), deriva de disrupção, sendo relativo ao que causa rompimento, conforme Michaelis (2012). O uso deste adjetivo neste trabalho visa à descrição de processos inovadores na petroquímica, que apresentem características bastante diferentes dos atuais, ou seja, que representem mudanças de paradigma.

É antiga a utilização de recursos renováveis pelo ser humano, como óleos vegetais, etanol, biomassa, gordura animal, assim como também são antigos alguns processos de produção biotecnológicos. Uma das questões chave para sua utilização é sua escala produtiva. Até os dias atuais, não houve matéria-prima tão versátil a custo tão baixo como o petróleo. Nossas necessidades de consumo se desenvolveram em sua função e, por isso, abandoná-lo é e continuará sendo muito custoso. No entanto, como foi observado neste estudo, o etanol mostra-se como o principal candidato para a produção química renovável. Porém, para a utilização deste e de outros recursos renováveis, além do esforço em pesquisa, deve haver políticas públicas para que sejam viabilizadas as mudanças supracitadas.

1.1 Objetivo

Buscou-se neste trabalho comparar a utilização de recursos renováveis e fósseis de matéria-prima na indústria química. Os objetivos na abordagem do tema foram: a discussão sobre o uso dos preços destas matérias-primas como critério de sua escolha; o estudo e levantamento tecnológico da utilização de tecnologias convencionais de processamento de matéria-prima fóssil no processamento de matéria-prima renovável; a prospecção de tecnologias inovadoras para o uso de matéria-prima renovável; e a proposição do indicador de consumo energético como parâmetro comparativo dos processamentos para a destinação destas matérias-primas, devido ao fato de este ser um importante indicador econômico e de sustentabilidade.

1.2 Motivação

O mercado de polímeros baseados em fontes renováveis (*bio-based*) está ganhando cada vez mais espaço e tem sido alvo de forte apelo de marketing dos produtores. Concomitantemente, os mercados emergentes estão impulsionando a demanda por polímeros e provocando restrições de oferta e, por consequência, aumento dos preços de suas matérias-primas. Neste contexto, enquanto as ampliações das indústrias petroquímicas não se concretizam, há oportunidade para que se promovam algumas mudanças na matriz produtiva dos *building blocks*.

As ações promovidas pelos agentes do setor baseiam-se principalmente no preço do produto final e no suposto prêmio a ser pago pelo produto associado à matriz produtiva renovável, ilustrando em suas campanhas de marketing a quantidade de dióxido de carbono capturado do ambiente por seus produtos. No entanto, além dos preços flutuarem e inviabilizarem ciclicamente esta rota produtiva, ocorre que a rota renovável pode não ser a mais amigável ao meio ambiente. A análise de uma nova cadeia produtiva renovável deve se basear em todo ciclo produtivo, quantificando os ganhos reais em relação às rotas tradicionais. Além disso, deve avaliar os aspectos sociais e ambientais envolvidos, configurando, assim, o tripé da sustentabilidade.

O desejo da sociedade em melhorar o ambiente em que vive aumentou, o modo de vida das novas gerações está mudando e sua exigência por produtos sustentáveis é cada vez mais intensa. Face a este mercado, supostamente disposto a pagar um prêmio por tais produtos (BRASKEM, 2007), a indústria química tem uma oportunidade nas mãos. Os competidores atuais não podem ignorar este fato e caso queiram manter seu posicionamento no mercado, não devem fazer somente uma aposta, mas dedicar esforços reais para consolidarem seus negócios neste novo cenário.

1.3 Organização do Estudo

Este trabalho foi dividido em sete capítulos, expostos a partir desta introdução (capítulo 1), onde foram analisadas a dinâmica da indústria petroquímica e a proposta da utilização de fontes renováveis como matéria-prima. Foram reunidas informações sobre as rotas tradicionais e os esforços empregados em uma possível mudança estrutural, tendo sido analisados de modo crítico os avanços obtidos.

No capítulo 2, foi fornecido um breve histórico da indústria petroquímica, tendo sido revisados alguns conceitos importantes do setor e estimada a participação da indústria petroquímica no setor petrolífero do ponto de vista da utilização de energia primária. Realizou-se, outrossim, uma análise estrutural desta indústria identificando-a como sistema tecnológico e, utilizando-se a metodologia de Porter (2004), avaliou-se a concorrência entre as matérias-primas fósseis e renováveis.

O capítulo 3 trouxe uma discussão sobre preços de petróleo, produtos petroquímicos, *commodities* agrícolas e sua influência neste trabalho, trazendo as justificativas para as flutuações e suas implicações na análise para cadeia química renovável.

No capítulo 4 foram apresentados os processos atualmente utilizados para a produção dos petroquímicos básicos, fornecendo um breve histórico e suas condições operacionais. Além disso, foi apresentada uma referência de seu consumo energético, variável importante para discussão ao longo do trabalho, e os desenvolvimentos tecnológicos para utilização destes processos na conversão de material renovável.

No capítulo 5 foi discutida a estrutura produtiva da cadeia petrolífera e sua integração, apresentando-se também indicadores de suas necessidades energéticas, para que pudessem ser comparados com os da cadeia renovável.

No capítulo 6 foram discutidos os aspectos envolvidos na cadeia produtiva renovável, suas atividades, restrições, indicadores de consumo energético, além de elencadas algumas tecnologias disponíveis para a produção química.

Finalmente, no capítulo 7 foi realizada uma seleção dos principais assuntos discutidos com considerações adicionais, apresentando-se a conclusão do trabalho.

1.4 Metodologia de Pesquisa

A metodologia empregada baseou-se na revisão de fontes bibliográficas nacionais e estrangeiras para obtenção de informações sobre a indústria e mercado petroquímicos, bem como em estudos sobre o desenvolvimento da aplicação de matérias-primas renováveis, relacionadas ou não aos processos químicos. A pesquisa foi realizada até o mês de julho de 2012 e foram utilizados livros, artigos técnicos, dissertações de mestrado, teses de doutorado, publicações em *sites* eletrônicos, informes, etc.

Os livros utilizados como referencial para estruturação do trabalho dividiram-se entre os temas de estratégia e petroquímica, dentre eles o clássico livro Estratégia Competitiva, de Michael Porter (PORTER, 2004), assim como os principais livros sobre a indústria petroquímica brasileira, de Pedro Wongtschowski (WONGTSCHOWSKI, 2002), Otto Vicente Perrone (PERRONE, 2010) e, sobretudo a recente edição do livro Integração Refino-Petroquímica: Tendências e Impactos (SEIDL; BORSCHIVER; SANTOS; LEITE, 2012), escrito e organizado por professores do Departamento de Processos Orgânicos da Escola de Química da UFRJ. A obra de Porter (2004), da qual se utilizou seu modelo das cinco forças competitivas, serviu para analisar a indústria petroquímica sob o cenário da utilização dos processos de transformação atuais na conversão de biomassa e sob o cenário do surgimento de novos processos de transformação, observando as possíveis consequências para as empresas e

sua interação com o ambiente competitivo. Já o livro Integração Refino-Petroquímica: Tendências e Impactos serviu de base para utilização de vários conceitos da indústria petroquímica, bem como para fornecer alguns exemplos de mudança nesta indústria nos últimos anos. Os livros de Perrone (2010) e Wongtschowski (2002) complementaram esta dissertação com seus exemplos e referenciais históricos.

Tão importante quanto estas obras foram as teses e dissertações pesquisadas nos *websites* de universidades brasileiras e de órgãos governamentais de pesquisa e ensino, sendo os principais *websites* consultados os seguintes:

- Universidade Federal do Rio de Janeiro
- Universidade Estadual de Campinas
- Universidade de São Paulo
- Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- Universidade Federal de São Carlos
- Universidade Federal do Paraná
- Universidade Federal da Bahia
- Fundação Getulio Vargas
- Portal de Teses da CAPES
- Portal Domínio Público
- Instituto Nacional de Tecnologia

A pesquisa nestas bibliotecas virtuais baseou-se na busca por assunto com diversas palavras-chave, tais como: química renovável, química verde, indústria química, petroquímica, biorrefinaria, etanol, óleos vegetais, eficiência energética, biomassa, pirólise, reforma catalítica aromática, craqueamento catalítico fluido, dentre outras. Quando a resposta da pesquisa era muito grande restringiu-se o resultado pela composição das palavras-chave acima e/ou pela redução do horizonte da pesquisa para a última década. As palavras-chave foram escolhidas por estudo prévio e conhecimento do tema e, em seguida, verificadas pelo critério de referência circular, o qual funciona através do uso de palavras-chave na busca de publicações e, a partir dos autores destas, novas buscas são realizadas, encontrando-se outros artigos com as mesmas palavras-chave, ou outras de interesse, para as quais foi adotado o mesmo procedimento.

Trabalhos como o de Guerra (1993) e de Lima Neto (2009) forneceram importantes conceitos para a caracterização empresarial do setor petroquímico e para sustentar a ideia de inserção de fontes renováveis de matéria-prima nesta complexa atividade. A dissertação de Stumpf (2006) enriqueceu o trabalho com a explanação sobre preços e, do trabalho de Pereira

(2010), pode-se verificar os principais processos críticos desta indústria e observar o seu potencial de crescimento no Brasil, daí a oportunidade de planejar o atendimento da futura demanda de outras maneiras. Verificou-se, por meio da pesquisa realizada, a escassez de trabalhos nacionais a respeito da competitividade entre a química fóssil e a renovável, sobretudo utilizando a comparação energética na cadeia produtiva. No entanto, encontraram-se trabalhos importantes que avaliaram o consumo energético da produção agrícola como o de Macedo (2004) e o de Cavalett (2008), que utilizam a metodologia do ciclo de vida para avaliação do etanol e da soja respectivamente, fornecendo importantes indicadores energéticos.

Devido à escassez de informações a respeito da cadeia produtiva das diversas matérias-primas renováveis passíveis de utilização, o procedimento investigatório bibliográfico e documental baseou-se muitas vezes no etanol e na cana-de-açúcar como ponto de referência, dada a maior abundância de dados relativos a estes insumos na literatura e dada sua importância nacional. Da dissertação de Oliveira (2010) importantes considerações a respeito da constituição de biorrefinarias foram aproveitadas, principalmente com relação à disposição e logística das matérias-primas.

Além disso, as monografias e apresentações do curso de Formação de Analistas de Comercialização e Logística da Petrobras, bem como os cursos ministrados na Universidade Corporativa da Petrobras e na Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM) foram de grande utilidade para a elaboração deste trabalho no que tange à descrição dos processos petroquímicos e fundamentos sobre precificação.

Foi, outrossim, realizada pesquisa nas principais bases de dados internacionais como *Science Direct, Elsevier*, Scielo, *Springer*, *Petroleum Abstract*, *American Chemical Society (ACS) e Google* acadêmico. Como critério de pesquisa nestas bases, foi utilizado o horizonte de 2000 a 2012 e as buscas foram realizadas por palavras-chave nos títulos e resumos das publicações. Quando reconhecida a importância de determinado autor ou grupo de pesquisa em determinado assunto, buscas específicas pelo nome dos autores foram realizadas. As principais palavras-chave utilizadas foram: *renewable chemistry, bio-based, green chemistry, petrochemical, vegetable oils, biomass, biorefinery, pyrolysis, steam cracker,aromatic, catalytic reforming, fluid catalytic cracking, energy, energy consumption*, sendo realizados filtros utilizando-se a combinação destas palavras-chave, como, por exemplo, na busca por *pyrolysis*, em que limitaram-se os resultados a *vegetable oil*. Vale ressaltar a condução destas buscas aos trabalhos de Ren (2004 e 2009), que explorou em profundidade o tema da comparação energética no processamento de fósseis e renováveis para produção química.

Além das buscas citadas, foram realizadas consultas a *websites* de importantes agentes do setor, consultorias, órgãos governamentais, universidades e empresas, onde se procuraram relatórios e estatísticas a respeito da utilização de matéria-prima renovável para química e petroquímica e previsão de demanda por energia fóssil e renovável. Também foi utilizada a pesquisa direta no site de buscas do *Google* utilizando as palavras-chave acima mencionadas. Dentre os *websites* consultados, os mais importantes para o trabalho foram:

- U.S. Energy Information Administration (EIA)
- International Energy Agency (IEA)
- National Renewable Energy Laboratory (NREL)
- Chemical Industry News & Chemical Market Intelligence (ICIS)
- Utrecht University
- SRI Consulting
- Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE)

Para acompanhamento dos avanços tecnológicos dos processos petroquímicos descritos, orientados ao processamento de material renovável, realizou-se pesquisa do número de patentes depositadas nos últimos anos, cujo resultado pôde ser agrupado num conjunto de indicadores, mostrando a posição brasileira em relação à mundial. Esta pesquisa foi realizada nas bases de dados da Espacenet, banco de dados vinculado ao PCT (*Patent Cooperation Treaty*), que contém as patentes dos bancos de dados da WIPO (*World Intellectual Property Organization*), USPTO (*United States Patent and Trademark Office*), INPI (Instituto nacional da propriedade intelectual), dentre outros. A metodologia de pesquisa seguiu a seguinte sistemática:

- Seleção do assunto a ser pesquisado: foram selecionados os temas pirólise, reforma catalítica e craqueamento catalítico para processamento de materiais renováveis.

- Verificação da Classe Internacional de Patente no IPC (*Internacional Patent Classification*) relativa a estes assuntos: através de consulta na publicação oficial de classificação internacional de patentes no site do INPI, verificou-se que a classificação internacional para pirólise para obtenção de olefinas pode ser representada por C07C4/00 e C07C11/00, que a classificação para os reformadores catalíticos de nafta era C10G35/00 e que a classificação para o craqueamento catalítico era C10G11/00.

- Utilização da respectiva IPC para a tecnologia pesquisada nos referidos bancos de dados, restringindo-se as buscas pelo título e resumo com o uso das palavras-chave "*vegetable oil", "biomass", "renewable"* e suas variantes em português no banco de dados do INPI.

- Restrição da pesquisa ao intervalo de janeiro de 2000 a julho de 2012, a fim de verificar a evolução das inovações relativas às tecnologias pesquisadas na última década.

De acordo com a metodologia acima foram encontradas 32 patentes sobre pirólise, 3 sobre reforma catalítica e 22 sobre craqueamento catalítico no banco de dados da Espacenet. Para a reforma catalítica apresentaram-se os indicadores relativos à pesquisa sem a restrição pelas palavras-chave mencionadas em razão do reduzido número de patentes.

Devido ao baixo número de patentes brasileiras sobre os temas estudados, realizou-se adicionalmente pesquisa no banco de dados do INPI com o uso das palavras-chave craqueamento e óleo vegetal, para a pirólise, e craqueamento catalítico, para a tecnologia de craqueamento catalítico, encontrando-se 4 e 3 patentes de interesse respectivamente.

Por fim, a participação na Conferência Latino Americana de Petroquímica e Polímeros de 2011 e 2012, assim como as palestras realizadas na Escola de Química da UFRJ, forneceram importantes informações tanto pelas conversas com os profissionais da área como pelos trabalhos apresentados.

2 CARACTERIZAÇÃO ATUAL DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

2.1 Breve Histórico

A petroquímica é um ramo industrial de origem norte-americana, e seu surgimento remonta a 1920. Diferentemente da química derivada do carvão, a indústria petroquímica não foi subproduto direto da revolução industrial inglesa, relacionando-se ao desenvolvimento da indústria automobilística, dos plásticos e do padrão de consumo hegemônico nos Estados Unidos. Conforme apontado por Bastos (2009), foi decisiva para a emergência da indústria petroquímica moderna "a introdução nas refinarias de processos de craqueamento, segundo estágio no refino do petróleo, que deram origem ao primeiro uso efetivo do eteno" (BASTOS, 2009, p.323).

Os primeiros equipamentos de conversão química *steam crackers* surgiram na década de 1920, com objetivo de aproveitar frações residuais leves do petróleo. Este importante processo foi introduzido nas refinarias pela Union Carbide, que permitiu a produção de eteno. Já o propeno, outro importante petroquímico básico, é subproduto processo de craqueamento catalítico, desenvolvido em 1936 por Eugene Houdry para a produção de gasolina. Ambas olefinas eram utilizadas inicialmente como combustível para aquecimento, contudo serviram de base para os desenvolvimentos de novos materiais, principalmente durante o período da Segunda Guerra Mundial. A partir deste momento o mundo assistiu ao surgimento de materiais revolucionários, dentre eles: o poliestireno, os polietilenos, o polipropileno, o poliéster, e as poliamidas, bem como a formação de grandes conglomerados industriais da Union Carbide, Dow Química, Monsanto, IG Farben, entre outros (REISCH, 1998).

Com a demanda de derivados do petróleo gerada pela Segunda Guerra Mundial, houve grande expansão da petroquímica em diversos países, sobretudo nas décadas de 1940 e 1950, perdurando até a década de 1970, quando a crise do petróleo impactou diretamente esta indústria. A petroquímica, que já operava com sobrecapacidade, se viu em meio a uma recessão gerada pelo déficit de oferta de matéria-prima e consequente aumento do preço do petróleo, somente se reestruturando nas décadas seguintes. Bastos leciona que essa ampla reestruturação de que foi objeto a petroquímica "perdura até os dias atuais, com reposicionamento de empresas por meio de fusões e aquisições e menor diversificação de grandes produtores químicos" (BASTOS, 2009, p. 323).

2.2 Características da Indústria Petroquímica

A indústria petroquímica é caracterizada pela transformação de compostos químicos derivados do carbono, principalmente petróleo, gás e carvão, em um grande número de produtos. A transformação é realizada em uma série de etapas encadeadas e com processos de grande complexidade. Devido a esta complexidade, a cadeia petroquímica é dividida em conjuntos operacionais com características empresariais semelhantes, denominados gerações. Seidl, Borschiver, Santos e Leite resumem da seguinte forma:

> "De maneira simplificada, esta cadeia organiza-se da seguinte forma: extração e refino de petróleo que são fornecedores de matéria-prima à petroquímica básica (1ª geração), às resinas termoplásticas ou intermediários químicos ou produtos finais (2ª geração), a depender dos processos e objetivos envolvidos. Então, as resinas e elastômeros seguem para indústrias de transformação plástica (3ª geração) e os intermediários para química fina" (SEIDL; BORSCHIVER; SANTOS; LEITE, 2012, p. 36).

Os produtos da primeira geração são conhecidos como básicos petroquímicos, e têm por característica serem precursores (*building blocks*) ou as próprias unidades básicas dos polímeros (*meros*) da segunda geração. Miles e Briston (1975) citam como exemplo o eteno, que é ponto de partida para a produção de polietileno e de inúmeros importantes produtos químicos como: óxido de eteno, estireno, policloreto de vinila, entre outros. Além do eteno, que é o petroquímico básico de maior produção mundial, de mesma importância há o propeno, butadieno, benzeno, *p*-xileno, tolueno (MILES; BRISTON, 1975), como se observa na Figura 1 oriunda do trabalho de Gomes, Dvorsak e Heil (2005), que está representando apenas uma parte da extensa cadeia petroquímica.

A taxonomia que relaciona o número de carbonos à cadeia de produtos derivada de um *building block* é freqüentemente utilizada, como se observa no trabalho de Werpy e Petersen (2004). Com poucas exceções, toda a cadeia petroquímica pode ser produzida por hidrocarbonetos contendo de 1 a 8 carbonos. Excetuando-se a química fina, que corresponde a fármacos, tensoativos, solventes e pesticidas, a cadeia petroquímica geralmente se encerra em produtos sólidos, poliméricos, que serão descritos mais adiante.

Os *building blocks* são frequentemente denominados plataformas químicas, expressão utilizada por Lima Neto (2009), entre outros, para identificar um produto químico que pode servir de base para a construção de uma árvore de produtos. Nos processos químicos disruptivos, a partir de biomassa, essa expressão é bastante utilizada.

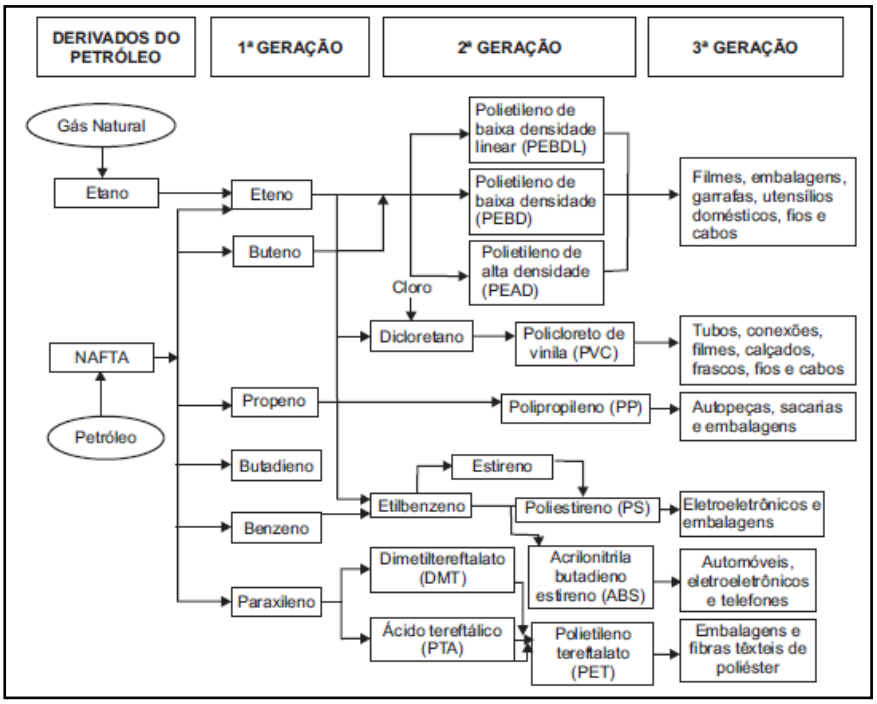


Figura 1: Esquema simplificado da cadeia produtiva petroquímica (GOMES; DVORSAK; HEIL, 2005).

Observa-se que esta é uma indústria verticalmente integrada na qual há uma sequência de processos de produção que partem de um reduzido elenco de matérias-primas e, ao longo das etapas de processamento, são produzidos intermediários químicos e produtos finais em número crescente. Nesta direção, da matéria-prima ao mercado, ocorre sucessivamente a especialização dos produtos, passando pelas *commodities* e alcançando os polímeros de engenharia (SEIDL; BORSCHIVER; SANTOS; LEITE, 2012).

Cabe ressaltar que, por meio da leitura das publicações da produção petroquímica nacional da Associação da Indústria Química Brasileira (ABIQUIM), é possível afirmar que, excluindo-se os intermediários para fertilizantes, mais de 60% desta produção é destinada aos materiais poliméricos, que são utilizados pelo consumidor final como produtos sólidos transformados (ABIQUIM, 2009).

Embora a indústria de fertilizantes tenha grande representatividade na produção química mundial, utilize fontes de carbono fóssil, principalmente gás natural, e se enquadre na petroquímica tradicional, ela é tratada como capítulo a parte por seus produtos terem uma destinação bastante diferenciada. Os fertilizantes não se enquadram na estrutura típica das gerações petroquímicas, ou melhor, poderiam ser considerados produtos de base, que não são utilizados diretamente pelo consumidor final. A produção consiste em amônia e seus derivados associados à química inorgânica dos compostos de enxofre e potássio.

Além disso, este ramo da petroquímica está associado às necessidades básicas da agricultura e há pouco espaço para mudanças, vez que os cultivos agrícolas necessitam dos compostos de nitrogênio. Neste sentido, há pouco espaço para que se proponham alterações nos produtos. Entretanto, há possibilidade de aumentar a eficiência energética em sua produção e tentar utilizar combustíveis renováveis nesta.

Na química de segunda geração há espaço para substituição de produtos e matérias-primas. No caso de substituição de produtos, é possível a obtenção de derivados químicos que cumpram com igual ou superior desempenho as atuais funções. Já no caso da substituição de matéria-prima o objetivo é encontrar um meio mais econômico ou mais adequado na produção. Pelos motivos assinalados, será dada abordagem à petroquímica associada à produção polimérica.

2.3 Polímeros

Segundo Miles e Briston (1975), os polímeros podem ser definidos como material composto por unidades relativamente simples, denominadas *meros*, que se repetem várias vezes. Mano e Mendes (1999) os descrevem como macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares, sendo o número de *meros* da cadeia polimérica denominado grau de polimerização. O peso molecular dos polímeros se encontra entre 10^4 e 10^6 g/g-mol e, quando estes materiais apresentam peso molecular baixo, na ordem de 10^3 g/g-gmol, são denominados oligômeros (MANO; MENDES, 1999). Os polímeros podem ser naturais (ex: polissacarídeos, como amido e celulose; borracha natural) ou sintéticos, que abrangem principalmente os materiais chamados vulgarmente de plásticos, borrachas e afins (MILES; BRISTON, 1975).

Os polímeros sintéticos fazem parte da chamada segunda geração petroquímica e, de acordo com suas propriedades mecânicas, podem ser classificados como plásticos, elastômeros e fibras (CANEVAROLO JUNIOR, 2002). Os polímeros plásticos podem ser classificados como termoplásticos ou termorrígidos. Os primeiros podem ser moldados por ação térmica, de pressão e aplicação de solventes, ao passo que os termorrígidos, após etapa de cura, não são passíveis de nova transformação térmica ou mecânica (MILES; BRISTON, 1975). Os elastômeros são materiais que possuem cadeias moleculares flexíveis, que podem se deformar em no mínimo duas vezes o seu tamanho original e retornar ao estado natural após a retirada do esforço. Já as fibras são materiais com orientação longitudinal, que

cumprem a condição geométrica comprimento/diâmetro>100, que lhes confere a possibilidade de uso na forma de fios finos (CANEVAROLO JUNIOR, 2002).

Segundo Bastos (2007), estes produtos alcançaram a fase de maturidade, já que houve uma diminuição nas inovações associadas a eles, aumento no número de produtores e uniformização de preços e especificações. Não obstante, os custos das matérias-primas tornaram-se elemento crítico para a rentabilidade de suas unidades produtivas e alguns produtos praticamente tornaram-se *commodities*. Na Figura 2, observa-se, de forma simplificada, a diminuição na inovação deste setor.

Este fato ilustra que mudanças produtivas neste setor devem passar necessariamente pela obtenção de matérias-primas a custos mais competitivos, ou pelo desenvolvimento de produtos com características físico-químicas superiores à dos materiais tradicionais, que possam justificar maiores preços de venda que remunerem seus custos.

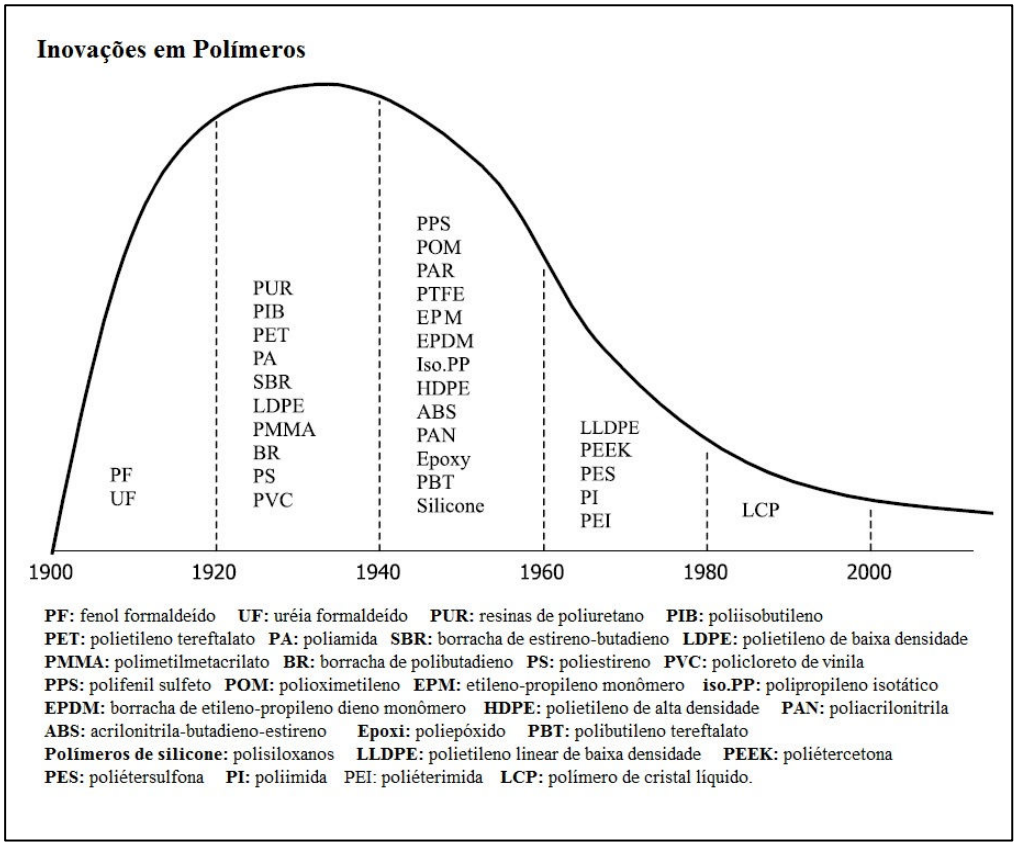


Figura 2: Inovações em polímeros baseados em fontes fósseis de matéria-prima (BASTOS, 2007).

2.4 Aspectos sobre o consumo energético na indústria química

Atualmente, a totalidade da produção de petroquímicos se dá a partir do petróleo e etano (originário do gás natural, associado ou não ao óleo), fontes não renováveis e nobres de matéria-prima. Nesta produção, parte dos recursos fósseis mencionados é utilizada na forma de energia e parte deles fica contido no produto final.

Um dos principais conceitos de sustentabilidade refere-se ao uso racional das fontes naturais de carbono e, como se observa na Figura 3, a indústria petroquímica utiliza cerca de 9,4% da energia primária mundial e, desta utilização, mais da metade do carbono correspondente fica armazenado no produto final (IEA, 2007).

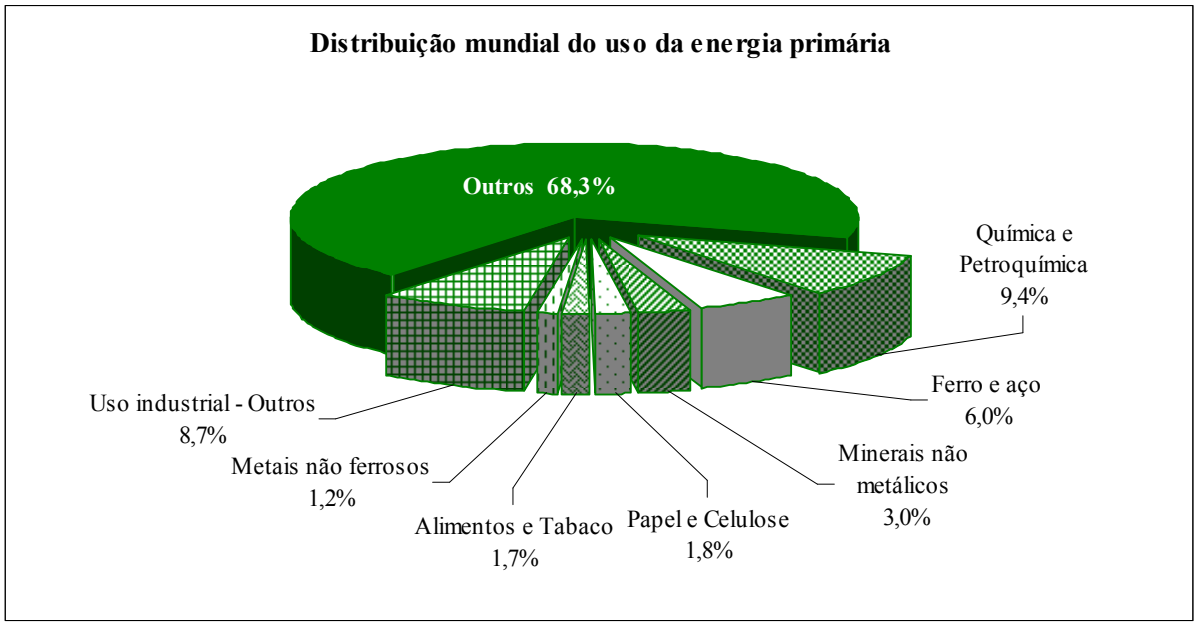


Figura 3: Utilização final da energia primária mundial (IEA, 2007).

Estas informações mostram que a petroquímica não é a maior responsável pelas emissões oriundas das fontes fósseis de energia, pelo contrário, tem participação minoritária. Apesar do consumo de energia na indústria petroquímica ter dobrado, passando de 15 para 30 Exa joules (EJ)/ano, segundo a própria IEA (2007), nos últimos 30 anos este aumento foi causado pelo aumento na produção, e não por diminuição da eficiência energética. Pelo contrário, houve melhoria da eficiência energética durante o período.

A melhoria da eficiência energética na indústria química não é recente. Como importante elemento na representatividade dos custos variáveis de produção desta indústria, este indicador vem sendo reduzido através de novas tecnologias, melhorias de processo e novos materiais construtivos ao longo das últimas três décadas, como mostra Wongtschowski

(2002) na Figura 4 para indústria química americana e na Figura 5 para a indústria química europeia.

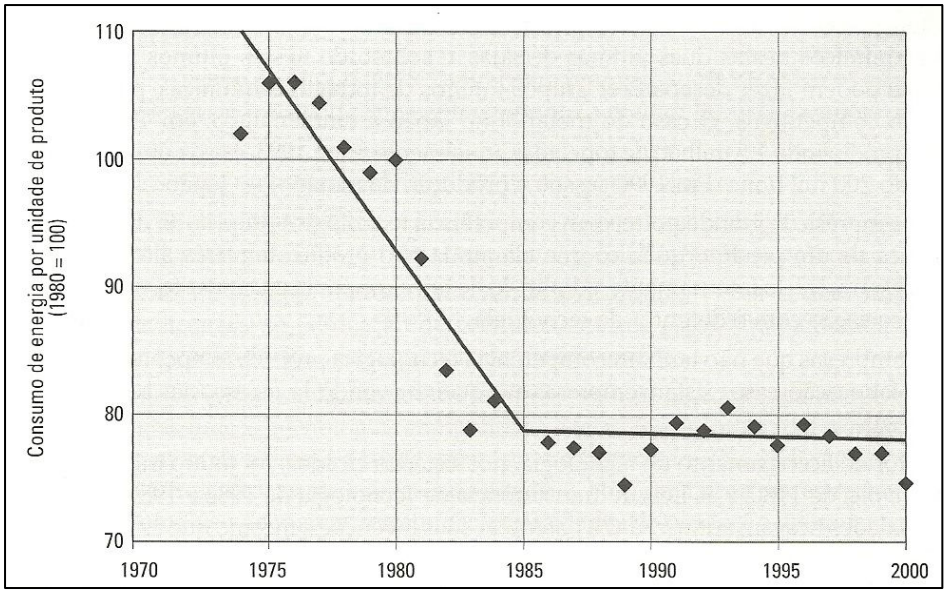


Figura 4: Consumo energético da ind. química americana (WONGTSCHOWSKI, 2002).

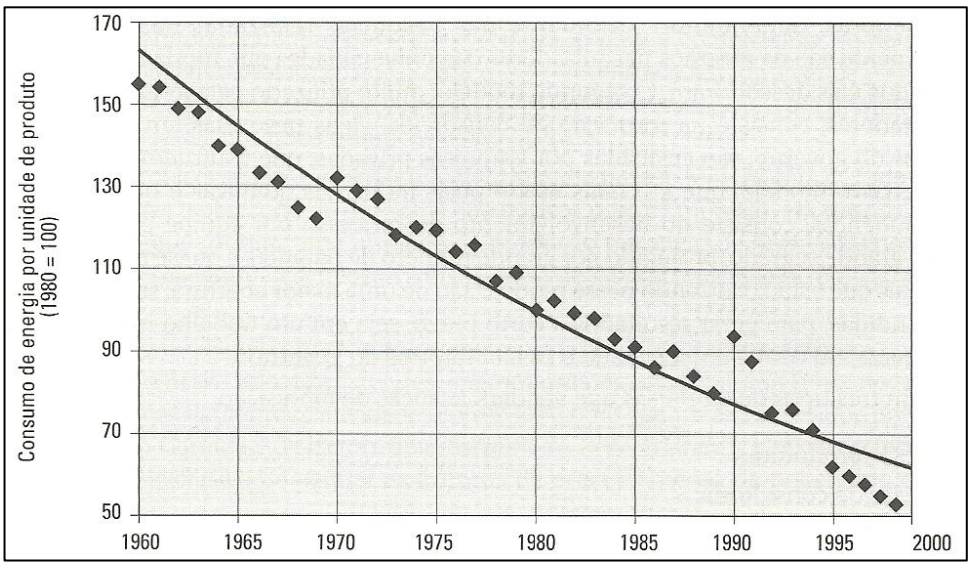


Figura 5: Consumo energético da ind. química no oeste europeu (WONGTSCHOWSKI, 2002).

Além disso, o maior volume de petroquímicos encerra seu ciclo de vida no estado sólido e sua decomposição a dióxido de carbono, quando não reciclados, leva centenas de anos. Para ilustrar a proporção do uso do carbono na petroquímica, a Tabela 1 traz a quantidade da matéria-prima utilizada na produção de alguns básicos petroquímicos, quantificada como energia, e a energia envolvida em seu processamento.

Tabela 1: Uso de energia na indústria química e petroquímica (IEA, 2007). (desconsiderou-se o uso de eletricidade)

	Matéria-prima expressa em (GJ/t)	Combustível para processamento (GJ/t)	Relação Comb. / M.P. (%)
Eteno	47	13	27
Propeno	46	13	28
Butadieno	43	13	31
Butileno	49	10	20
Benzeno	44	7	16
Tolueno	43	7	16
Xilenos	42	7	17
Metanol	20	10	50
Média			26

Nota-se que a energia é um insumo importante para petroquímica, correspondendo aproximadamente ao equivalente de 26% em matéria-prima, evidenciando que este é um fator importante para a análise de sua competitividade.

É de ressaltar que tão ou mais importante que a inserção de rotas renováveis na matriz petroquímica é a reciclagem de seus produtos. Ao se executar um programa sério e de abrangência mundial, poderia ser atingido profundamente o tripé econômico, social e ambiental da sustentabilidade, além dos princípios da química verde, explanados a seguir. Destarte, gastar-se-ia menos carbono devido à recolocação dos polímeros reciclados, seriam gerados mais empregos na cadeia de reciclagem e seria reduzida a quantidade de polímeros depositados no meio ambiente (MANO; PACHECO; BONELLI, 2005). Esta é uma preocupação importante, pois estima-se que o consumo de plásticos continue aumentando no mundo, principalmente em regiões em desenvolvimento, com baixo consumo *per capita* de plástico, o que promoverá maior necessidade energética em sua produção e maior geração de resíduos. A título de exemplo, temos na Figura 6 uma projeção deste consumo para o Brasil nos próximos oito anos, apresentada por Pereira (2010).

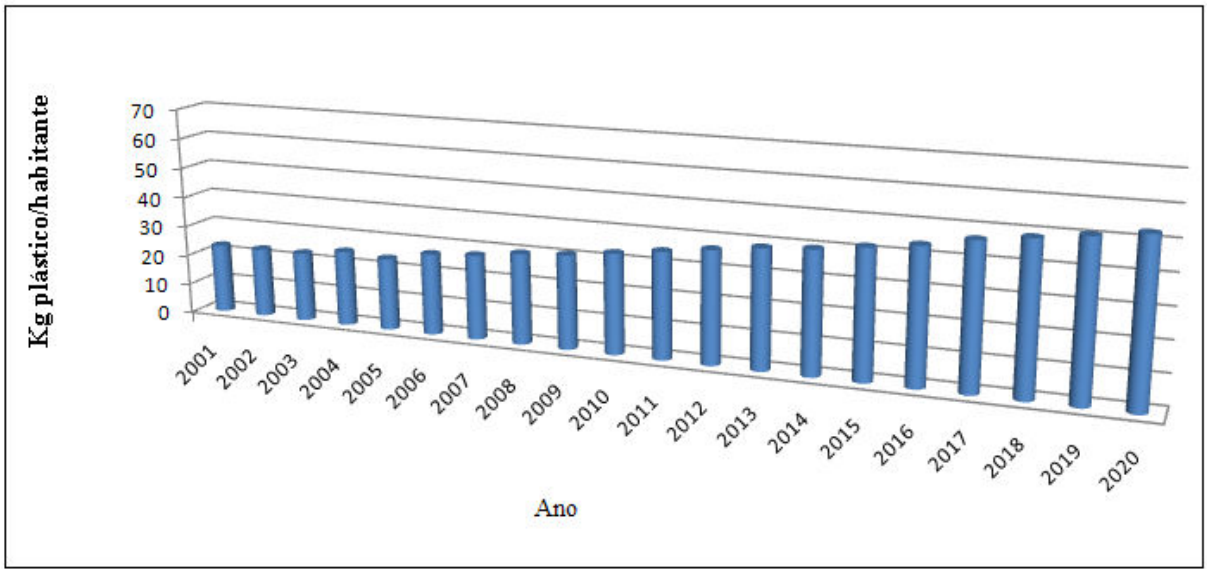


Figura 6: Consumo *per capita* de plásticos no Brasil (kg plástico/habitante) (PEREIRA, 2010).

Este aumento de demanda por polímeros pressionará o consumo dos petroquímicos de primeira geração, conforme projeções de demanda brasileiras de eteno e propeno para os próximos anos, ilustradas na Figura 7 e na Figura 8, provenientes do trabalho de Pereira (2010). Este fato permite inferir que pode haver oportunidade para introduzir no mercado os polímeros derivados de matérias-primas renováveis e os biopolímeros, ocupando a lacuna de oferta, se houver.

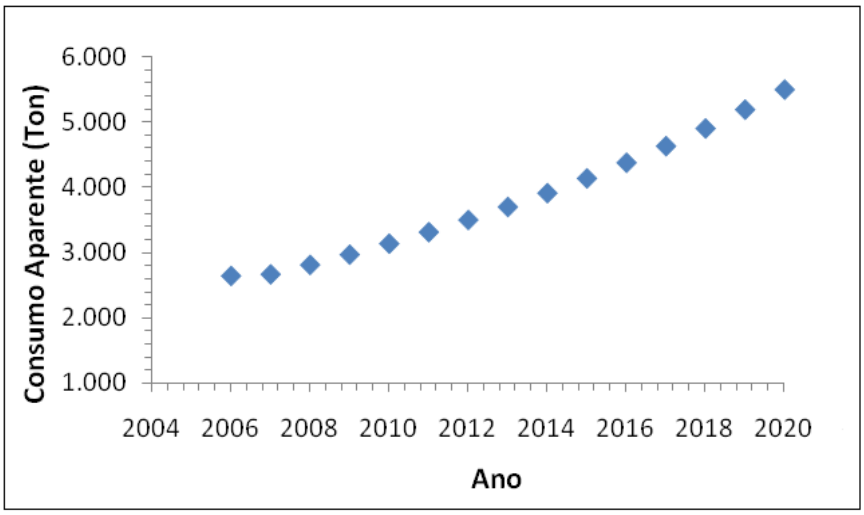


Figura 7: Projeção do consumo aparente de eteno no Brasil (PEREIRA, 2010).

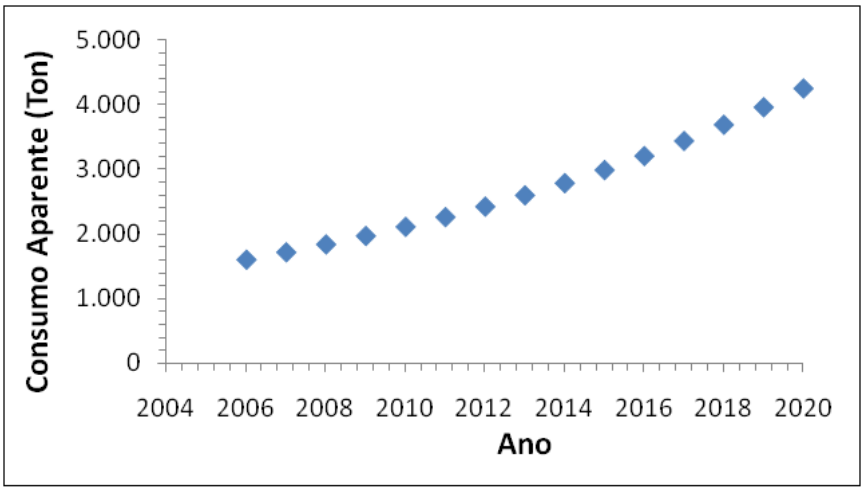


Figura 8: Projeção do consumo aparente de propeno no Brasil (PEREIRA, 2010).

São também reveladas oportunidades para melhoria na cadeia de reciclagem, minimizando os efeitos de geração de resíduos e de elevação do consumo energético, além de contribuir para geração de empregos. Na Figura 9, apresentada na Conferência Latino Americana de Petroquímica e Polímeros de 2011, observa-se que a Alemanha, país com maior reciclagem de plásticos pós-consumo, recicla apenas 34% de todo plástico que consome. Esta informação mostra que há bastante espaço para o aumento desta atividade e redução dos impactos ambientais da indústria petroquímica.

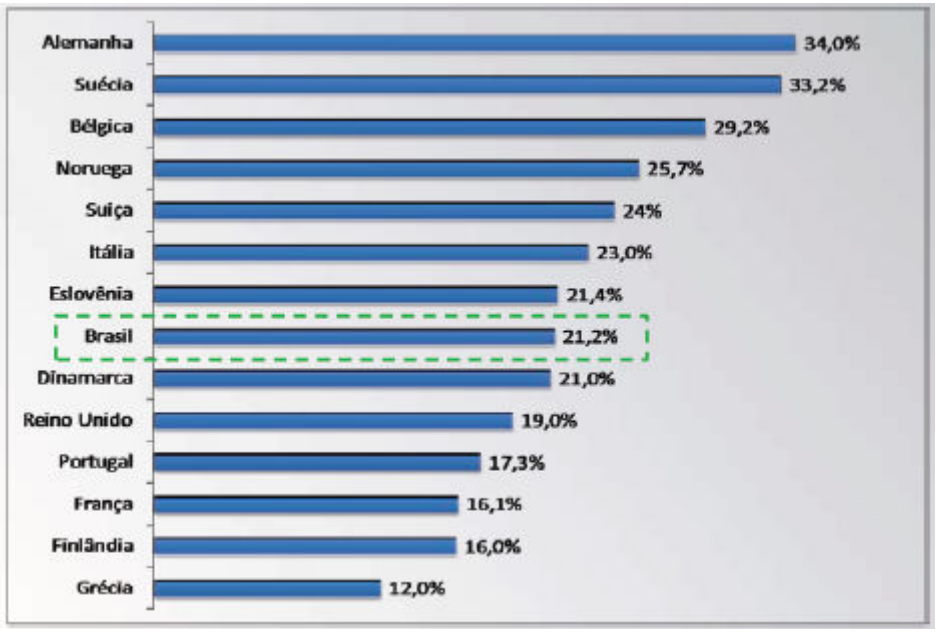


Figura 9: Índice de reciclagem de plásticos pós-consumo (LATIN AMERICAN PETROCHEMICALS & POLYMERS CONFERENCE, 2011).

Nota-se, também, que o Brasil tem um índice de reciclagem comparável aos países desenvolvidos, fato que se deve não à responsabilidade ambiental, mas principalmente à

oportunidade e necessidade econômica dos coletores, geralmente trabalhadores de baixa renda. Em relação aos empregos gerados na indústria de reciclagem, mostra-se a partir dos dados da Tabela 2 que, em média, no Brasil, a cada 75 t de plástico reciclado é gerado um emprego direto.

Tabela 2: Perfil da reciclagem plástica brasileira (LATIN AMERICAN PETROCHEMICALS & POLYMERS CONFERENCE, 2011).

PERFIL DA INDÚSTRIA DE RECICLAGEM DE PLÁSTICOS NO BRASIL		
Empresas	nº	780
Valor da Produção	R$ milhões	1.827
Empregos	nº	19.501
Capacidade Instalada para Reciclagem	mil t / a	1.459
Média do Tempo de Atuação	anos	16

Como será mostrado no capítulo 5, as necessidades de combustíveis e matérias-primas fósseis ainda serão predominantes, mas insuficientes num horizonte de 30 anos. Leite (2011) verificou que a classe média mundial aumentará de menos de 1 bilhão de pessoas para 2,7 a 3,5 bilhões de 2010 a 2030 e que em países em desenvolvimento, como no Brasil, este fenômeno será mais acentuado, concluindo que serão necessários recursos renováveis e fósseis para suprimento da demanda de bens de consumo.

Convém esclarecer que o petróleo pode ser visto sob a forma de matéria-prima ou como combustível. No primeiro caso, é tido por uma fonte nobre de hidrocarbonetos, dada sua abundância na natureza, facilidade de acesso e conversibilidade em derivados petroquímicos. Já como combustível, o petróleo constitui-se em elemento de emissão de gases estufa e fadado à escassez, aspectos negativos em termos de sustentabilidade.

2.5 A química verde e seus 12 princípios

Segundo explica Vieira (2007), a química verde, também chamada *green chemistry* ou química sustentável, foi introduzida na década de 90 nos EUA pela EPA (Environmental Protection Agency), em colaboração com a American Chemical Society (ACS) e o Green Chemistry Institute. Esta iniciativa norte-americana despertou o interesse de organizações governamentais e não-governamentais de vários países desde então (VIEIRA, 2007).

Para o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), a química verde, química ambiental ou química para o desenvolvimento sustentável é uma área nova cujo objetivo é a

obtenção de processos de transformação ecologicamente corretos, tendo assumido grande importância nas últimas décadas devido ao fato de que a química se posiciona no centro das atividades econômicas que afetam o meio ambiente (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010).

Em consonância como o tema, no início dos anos noventa foi realizada uma reunião com mais de 150 chefes de Estado no Rio de Janeiro, denominada ECO-92, onde foi criada a Agenda 21, que serviu de base para nortear o desenvolvimento sustentável. Vinte anos após a ECO 92, foi realizada a conferência RIO + 20 para medir os avanços obtidos e para avaliar que medidas ainda precisam ser tomadas para o alcance das metas de sustentabilidade. Esta conferência, realizada pela Organização das Nações Unidas, teve como temas principais a economia verde no contexto do desenvolvimento sustentável e da erradicação da pobreza, e o quadro institucional para o desenvolvimento sustentável. Na referida conferência foi destacado que a química verde deve ser encarada não só como propagadora de atividades sustentáveis, mas também como agente de desenvolvimento econômico (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2012).

Os produtos ou processos da química verde podem ser divididos em três grandes categorias: os que utilizam fontes renováveis ou recicladas de matéria-prima; os que promovem aumento da eficiência energética; e os que evitam o uso de substâncias persistentes, biocumulativas e tóxicas (VIEIRA, 2007).

Anastas e Warner (apud VIEIRA, 2007) enumera doze princípios que precisam ser perseguidos quando se pretende implementar a química verde, descritos no ANEXO A desta dissertação.

Embora os princípios da química verde relatados sejam muito mais amplos do que os conceitos abordados no presente estudo, estes são representativos, já que, ao se avaliar os processos de transformação do ponto de vista do seu consumo energético, será possível concluir acerca de caminhos mais adequados em termos de sustentabilidade, sobretudo em relação aos seguintes princípios:

- Da prevenção, pois se deseja emitir menos dióxido de carbono para atmosfera;

- Da catálise, pelo qual se pretende avaliar processos catalíticos;

- Da busca de eficiência energética, o qual defende a escolha dos processos mais econômicos energeticamente, independente da fonte de matéria-prima.

- Do uso de matérias-primas renováveis, que defende que sua aplicação deve se restringir a processos que demandem menos energia, caso contrário sugere-se seu uso como fonte de energia para processos tradicionais mais eficientes energeticamente.

É importante lembrar que diante da importância da química verde para o setor, a ABIQUIM pretende, além de posicionar o setor químico do país entre os cinco maiores do mundo, torná-lo líder em química verde, o que justifica o esforço do uso dos princípios supracitados na escolha de novos processos e produtos químicos. É objetivo da associação que este ramo da química torne-se promotor de inovação e desenvolvimento tecnológico. Ademais, a ABIQUIM estima que em 2020 haja participação de pelo menos 10% da química verde no conjunto da oferta dos produtos químicos e acredita que o Brasil possa obter uma representação relevante nesta oferta se forem realizados os investimentos necessários. Este potencial, mencionado no Pacto da Indústria Química Nacional, aponta que deve ser aproveitada a vocação nacional para aumento da produção de biomassa, projetando investimentos da ordem de US$ 20 bilhões no horizonte previsto (ABIQUIM, 2010).

2.6 Análise estrutural da indústria petroquímica vis-à-vis a química renovável

2.6.1 Sistema Tecnológico

Para se analisar a possibilidade prática da inserção de matéria-prima renovável no campo da tradicional indústria petroquímica é necessário entender suas características estruturais. Segundo Lima Neto (2009), a indústria petroquímica pode ser considerada um sistema tecnológico, porque possui uma rede ativa entre um grupo de elementos que interagem num setor econômico-industrial com objetivo de produzir, consumir e promover produtos. Este sistema é constituído de uma rede de relacionamentos com regimento específico, e seus participantes são empresas (representadas por fornecedores, produtores, acionistas, concorrentes), governo e mercado consumidor.

A transferência de informações ocorre por meio da rede de relacionamentos, que é fortemente integrada, o que permite um elevado grau de conhecimento de seus participantes. Por este motivo esta rede os influencia e os modifica constantemente, permitindo a eles antever mudanças e tomar decisões específicas. Em relação às instituições envolvidas no ambiente empresarial, são elas que determinam as regras e alteram a conexão entre os participantes. Tais regras podem influenciar a relação entre eles ou, ainda, a estrutura da rede (LIMA NETO, 2009).

Estes conceitos são importantes para se entender a dimensão da mudança de matéria-prima que deverá ocorrer para a utilização de matéria-prima renovável. Os participantes do mercado renovável são muito diferentes do mercado do petróleo. Comparando-se a rede da indústria do petróleo com a da agricultura, observa-se que foram construídas sobre diferentes princípios e possuem dinâmicas muito diferentes. A indústria petrolífera constituiu-se no pós-revolução industrial, erguendo-se sobre a demanda crescente de energia. A disputa pela liderança e a ganância no setor fomentou rápido desenvolvimento tecnológico e comercial, bem como disputa política. Constituiu-se em um ramo altamente intensivo em capital e pouco intensivo em mão-de-obra.

O setor agrícola, por sua vez, é muito antigo, tem muitas tradições e está associado às necessidades básicas da população. É muito atrasado em diversas regiões e utilizado como meio de subsistência, sendo nestes casos muito intensivo em mão-de-obra. Há uma grande variedade de tipos de agentes no setor, como pequenos agricultores, grandes fazendeiros e poderosos grupos do agronegócio. Embora seu controle seja estratégico, os produtos por ele gerados apresentam baixo valor agregado, o que induziu a uma disputa menos acirrada do que na indústria do petróleo. O desenvolvimento tecnológico também foi menos expressivo, destacando-se a mecanização e técnicas de cultivo aprimoradas. No entanto, tem maior potencial de desenvolvimento graças às novas pesquisas em genética e ao fato de não estar limitado à escassez como o petróleo.

Não obstante, o controle político da energia tornou-se mais crítico para os países do que o controle agrícola, o que fundamentou bases regulatórias e mecanismos de financiamento bastante distintos. Por exemplo, as terras agricultáveis não necessitam de concessão de exploração como ocorre com o petróleo e também recebem financiamentos e subsídios mais atrativos que o do energético.

Conforme abordagem de Sanches (apud LIMA NETO, 2009), os sistemas tecnológicos têm característica modular. Cada processo químico, elaborado por tecnologia específica, que possui particularidades únicas, é arranjado de modo a estar conectado a outros módulos, constituindo interfaces entre si. Para que o sistema opere adequadamente, estas precisam ser compatíveis entre si. Em outras palavras, o desempenho é alcançado pela sinergia entre as partes e não pelas características de determinado módulo. De acordo com Choo e Bontis (apud LIMA NETO, 2009), esta compatibilidade entre os elementos do sistema tecnológico define outras três características básicas, baseadas em conceitos de Clark, Garud e Kumaraswamy e Hughes (apud LIMA NETO, 2009):

- Integridade, que indica a sinergia entre as partes, ou seja, se o conjunto está arranjado de modo a maximizar a eficiência global e não das partes isoladamente;

- Modularidade, que representa a independência e a individualidade dos elementos. Esta característica permite que o módulo seja intercambiável, ou seja, utilizado em diversos sistemas, sem comprometer sua integridade;

- Capacidade de desenvolvimento, que, como o próprio termo expressa, é a capacidade do sistema de sofrer inovações, absorvendo competências externas e permitindo o desenvolvimento de outras a partir de seu próprio rol de conhecimentos (LIMA NETO, 2009).

A indústria do petróleo edificou-se sobre estas três características. A própria petroquímica surgiu do aproveitamento de subprodutos do refino do petróleo em produtos de alto valor agregado. A possibilidade do módulo petroquímico se instalar junto ao refino permitiu o aproveitamento de correntes e intercâmbio energético, fornecendo integridade e grande vantagem competitiva à indústria do petróleo. Este módulo também produziu outros produtos que geraram novas capacidades de desenvolvimento.

Percebe-se que a indústria química atual não possui a mesma integridade quando inserida no campo. A logística dos agropecuários ocorre em movimentos discretos, há menor saldo energético que possa ser aproveitado diretamente pelo módulo petroquímico. Embora haja disponibilidade de energia na forma de biomassa, esta não está prontamente utilizável e facilmente convertível.

Além disso, há a questão de suprimento, que é sazonal para produtos agrícolas, caracterizados pelas safras e entressafras. Segundo Oliveira (2010), à medida que a complexidade da unidade de processamento agropecuário aumenta, também aumenta o custo de capital da unidade e, consequentemente, quanto mais intensivo for o processo em capital, menos tolerante ele será às flutuações de disponibilidade de matéria-prima. Para que opere continuamente, é necessário que haja cultivos que sejam complementares, fornecendo matérias-primas nas respectivas safras que possam ser processadas pelos mesmos módulos. Se inviáveis, devem estar no planejamento da produção química renovável estoques estratégicos para o período de entressafra. Tais estoques apresentam custos e dificuldades de conservação que podem onerar muito a atividade industrial. Há propostas de módulos otimizados, como a produção de eteno a partir de etanol ao lado de uma usina, mas, quando analisada sua integridade, observa-se que tem desvantagem em relação aos arranjos petroquímicos pelos motivos supracitados. Oliveira (2010) explica que a cana-de-açúcar, por ser perecível, não pode ser estocada, logo, o fator de utilização dos equipamentos nas usinas brasileiras é cerca de 55% ou 200 dias de operação por ano. Nesta situação, “uma planta de produção de eteno

integrada com uma unidade de polietileno, dificilmente terá condições de competir com o produto gerado pelas rotas petroquímicas se a planta for operada somente no período de safra" (OLIVEIRA, 2010, p. 41).

No entanto, é necessário ressaltar que o conceito de biorrefinarias, que será abordado no capítulo 6, é recente e que o grau de liberdade para novos desenvolvimentos é bastante amplo, principalmente em relação às rotas bioquímicas de transformação, como as tecnologias de fermentação e de conversão enzimática, o que parece possibilitar uma maior capacidade de desenvolvimento aos renováveis, haja vista que, como já mencionado, a química derivada do petróleo encontra-se em estágio maduro.

Nesse sentido, aproveitando-se do conceito de flexibilidade, que também foi explorado no trabalho de Lima Neto (2009), é possível imaginar uma adaptação da indústria petroquímica a um novo ambiente. Conforme explica o autor, baseado nos estudos de William Golden e Philip Powell:

> Os sistemas tecnológicos estão em constante mutação. Essas mudanças envolvem elementos de conhecida certeza e outros elementos de incerteza. Os elementos conhecidos fazem o sistema operar em condição ótima. Porém, os elementos de incerteza tendem a desestabilizar esta situação e afetar o desempenho. Flexibilidade, então, seria definida como a capacidade necessária em fornecer respostas às mudanças no ambiente, de maneira a evitar as perdas de desempenho. A flexibilidade pode ser abordada a partir de quatro dimensões:
> - Temporal: consiste no tempo de duração para a adaptação ao surgimento de uma nova mudança, que pode ser curto, médio e longo prazo.
> - Previsão da mudança: é o grau de opções que uma empresa ou sistema tecnológico possui para se adaptar a uma mudança conhecida ou desconhecida no ambiente.
> - Intenção: é o comportamento previamente definido para o enfrentamento das mudanças no ambiente, com atitudes pró-ativas ou reativas.
> - Foco: é a direção das ações para reagir a qualquer mudança, podendo ser interno (dentro das empresas) ou externo (no ambiente onde a empresa se encontra - indústria ou sistema tecnológico) (LIMA NETO, 2009, p.49-50).

Sabe-se que o ambiente competitivo está em contínua mudança devido às ações individuais dos participantes, de modo que, do ponto de vista da química renovável, há um novo tipo de exigência introduzida pelos consumidores mais esclarecidos, que dão preferência aos produtos mais sustentáveis. À medida que estas se propagam, é provável que surjam, nesta ordem, favorecimento aos produtos sustentáveis, obrigação ao cumprimento de metas de sustentabilidade e, por fim, banimento ou desuso dos produtos menos sustentáveis. Esta sequência de acontecimentos é um dos elementos de incerteza temporal neste ambiente. Outro se refere às tecnologias sustentáveis que estão sendo desenvolvidas seriamente, mas ainda de duvidosa eficiência. Não se sabe ao certo quanto ocorrerá o amadurecimento tecnológico necessário para que os processos disruptivos se equiparem aos tradicionais.

Em relação à previsão de mudança, a indústria química ainda possui um reduzido conjunto de opções para implementar de modo econômico a produção de químicos renováveis. Observam-se ações isoladas associadas à pequena escala ou associadas a nichos específicos, de maior rentabilidade, como é o caso da produção de polióis a partir de óleo de mamona, tensoativos a partir de óleos vegetais para indústria cosmética e polietileno verde, produzido a partir de etanol, para produtos de alto valor agregado.

Embora a dimensão temporal e a previsão de mudança persistam como principais incógnitas no processo de incorporação da química renovável à petroquímica tradicional, algumas empresas enxergaram alterações de cenário e se posicionaram, inserindo em seu foco a química renovável, de modo a manterem-se à frente dos concorrentes. São exemplos no Brasil a Dow Química, que na Conferência Latino Americana de Petroquímica e Polímeros de 2012 divulgou seu plano de produção de eteno renovável de modo integrado, da lavoura ao mercado consumidor; e a Braskem, que produz polietileno renovável desde 2010 e definiu como meta em sua estratégia atingir a liderança em química renovável no mundo.

No trabalho do Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (2010) vários outros exemplos de orientação ao desenvolvimento da química renovável são mostrados como a iniciativa da Coca-Cola com a chamada *plantbottle*, que deverá conter até 30% de material baseado em fontes renováveis; a inserção nos planos da Du Pont em 1998 de princípios de sustentabilidade para seu crescimento no século XXI; e, ainda, a identificação da biotecnologia e das matérias-primas renováveis nos documentos estratégicos da BASF como uma das bases para seu crescimento. Outras empresas internacionais como a Novozymes e DSM, também são citadas, assim como a Petrobras e a Oxiteno, no Brasil.

2.6.2 Análise do Ambiente Competitivo

A proposta de alteração da matéria-prima da indústria petroquímica altera suas bases estruturais e influencia e é influenciada fortemente pelo ambiente competitivo, sendo tema excessivamente complexo. Por este motivo, o entendimento do ambiente competitivo em que esse sistema tecnológico se insere é importante e pode ser obtido por meio da metodologia de Porter (2004), resumida pela Figura 10, na qual são consideradas cinco forças competindo: ameaça de novos entrantes, ameaça de produtos substitutos, poder de negociação dos fornecedores, poder de negociação dos compradores e rivalidade entre os concorrentes.

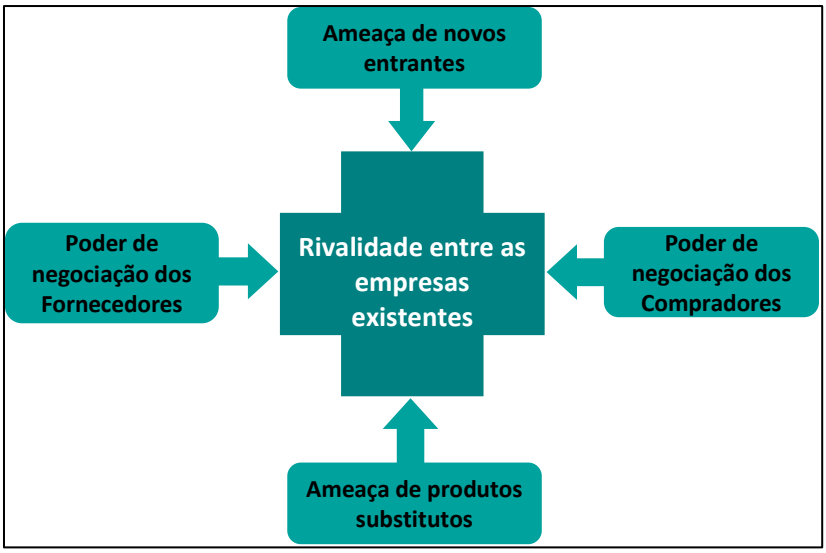


Figura 10: Forças que governam a concorrência na indústria (PORTER, 2004).

2.6.2.1 Ameaça de novos entrantes

A ameaça de entrada de novos produtores depende de um conjunto de resistências impostas pelos agentes no setor, que variam de acordo com as características da atividade empresarial. Segundo Guerra, as principais características da indústria petroquímica são "a alta intensidade de capital e de P&D; a demanda por trabalho especializado; o alto grau de interdependência entre seus segmentos; e a grande possibilidade de substituição entre matérias-primas, rotas tecnológicas e aplicação de produtos" (GUERRA, 1993, p.1).

O autor, em seu trabalho, faz ampla análise das características estruturais da petroquímica, ressaltando que, embora seja uma indústria altamente concentrada, é possível a convivência de distintos tamanhos de plantas e de empresas bastante heterogêneas, tendo em vista a abrangência e a presença de diferentes tecnologias e/ou graus de especialização da petroquímica. Deste modo, é possível conviverem grandes empresas, altamente diversificadas e integradas, com empresas de porte médio especializadas. Explica o autor que:

> Nessa estrutura, dois tipos de barreiras à entrada se destacam: volume de capital e acesso às matérias-primas. Apesar da tecnologia não representar uma barreira significativa, seu domínio se constitui numa fonte de vantagem competitiva. Desde sua origem e durante seu desenvolvimento, a petroquímica associou-se às descobertas de laboratório. Suas empresas líderes possuem forte compromisso com a realização de P&D de longo prazo. O setor é considerado *science based*. (GUERRA, 1993, p.1).

Devido à sua característica de integração de processos e verticalização na produção, é possível e necessário que o sistema tecnológico petroquímico obtenha economias de escala e

de escopo que lhe proporcionem vantagens competitivas para sobrevivência no ambiente empresarial.

Segundo Pompeo, "a economia de escala pode ser definida como uma redução dos custos médios de produção, obtida a partir de uma desproporção entre a elevação da produção e da quantidade dos insumos/fatores de produção demandados no processo produtivo" (POMPEO, 2009, p.14). Elas podem ser classificadas em dois tipos distintos: economias de escala reais e economias de escala pecuniárias.

As primeiras estão diretamente relacionadas à utilização dos insumos necessários na produção, ou seja, o aumento de escala permite maiores ganhos com a especialização da mão de obra, a diminuição dos custos fixos em relação à quantidade produzida, a economia geométrica dos equipamentos em relação ao custo de projeto, dentre outros. Já as pecuniárias tratam do efeito do aumento de escala sobre os preços dos insumos de produção (POMPEO, 2009). Neste caso, há um grande aumento no poder de negociação da firma com fornecedores, clientes e governo. Oliveira (2010) exemplifica como economias de escala reais para usinas de cana-de-açúcar a área da plantação nas suas proximidades, assim como o volume de moagem diário, para os quais há um limite mínimo para garantia da eficiência da unidade. Como economia de escala pecuniária pode-se citar a associação de diversas usinas em cooperativas ou por aquisições por grandes grupos, a fim de controlar os preços e o mercado.

Há economia de escopo quando a produção de dois ou mais produtos resulta em custos médios menores que os custos de produção de cada um deles separadamente. Esta economia de custos pode ocorrer a partir do uso de estruturas comuns de produção, distribuição, logística, etc. Além disso, sinergias tecnológicas ou comerciais podem resultar neste tipo de economia (POMPEO, 2009).

Bons exemplos de economias de escopo na petroquímica tradicional são as unidades de utilidades e de tratamento de matérias-primas, pois se pode utilizar, por exemplo, a "utilidade" hidrogênio para diversos processos, bastando investimento em apenas uma unidade de produção, assim como ocorre nos processos de produção de polibutadieno e estireno-butadieno, em que é necessária apenas uma torre para purificação da matéria-prima butadieno para ambos os processos. Na produção química a partir de matérias-primas renováveis, a utilização do subproduto da biomassa para produção de outro produto químico pode constituir uma importante economia de escopo. Oliveira (2010) cita como economias de escopo a co-produção de energia elétrica em usinas de açúcar, assim como a co-produção de outros biocombustíveis, como o biodiesel, através da constituição de uma biorrefinaria.

Guerra (1993) demonstra, outrossim, o quão fundamental é para a petroquímica o tamanho do mercado, se a indústria busca economia de escala. A escala global da indústria permite a implementação de estratégias de especialização na produção. Além disso, se a demanda interna pelos produtos se retrai, a indústria tende a buscar mercados externos para os excedentes de produção, comprimindo os preços até mesmo a níveis ligeiramente superiores aos custos variáveis, a fim de viabilizar o escoamento da produção. Se o produtor é local, ele não poderá transferir totalmente para os preços aumentos de custos que decorram de causas domésticas, ao passo que, em se tratando de uma multinacional, haverá maior vantagem competitiva por possuir capacidade produtiva em diferentes localidades, otimizando "a produção entre as diversas plantas, adaptando-as às condições dos mercados locais e às mudanças nas taxas de câmbio" (GUERRA, 1993, p.1-2).

No entanto, pequenas escalas também podem competir neste ambiente empresarial adotando determinadas estratégias. Porter (2004) afirma que as empresas menores podem obter uma maior diferenciação de seus produtos adotando estratégias de progressividade tecnológica e de personalização de serviços, que lhes permitam atendimento superior em nichos de produtos especializados. Neste caso, estas empresas não competiriam diretamente com as grandes e poderiam operar em menor escala, com maior rentabilidade. Este seria o caso de desenvolvimento de produtos inovadores, que buscam mercados mais nobres, de pequeno volume, desinteressantes às empresas químicas de grande escala.

Conhecendo-se estas importantes barreiras de entrada da indústria química ao tentar avaliar a possibilidade de as fontes renováveis suplantarem as fósseis, fica claro que o desenvolvimento da produção de químicos renováveis será mais facilmente realizado pelos atuais participantes do mercado, uma vez que sua escala e intensidade de capital são enormes. A produção renovável aproxima-se mais de um aprimoramento entre os participantes da indústria do que de novos entrantes.

Dentre os principais atores do cenário petroquímico global, aqueles que conseguirem minimizar seus custos de mudança, obtiverem acesso mais favorável às matérias-primas e melhores tecnologias terão mais chance mudar a matriz produtiva e obter vantagem sobre os concorrentes.

2.6.2.2 Rivalidade entre as empresas existentes

Avaliando-se a rivalidade concorrencial, dada a entrada dos renováveis no suprimento da indústria petroquímica, a reação da indústria fóssil pode ser muito vigorosa. O ataque

natural seria em termos de preços, para o qual haverá uma discussão mais específica no capítulo 3. O vencedor seria claramente aquele que possuísse uma estrutura de custos menor e, intuitivamente, sendo o petróleo um recurso prontamente disponível na natureza, este levaria vantagem como fonte de hidrocarbonetos.

Outro aspecto da rivalidade concorrencial são os interesses estratégicos, pelos quais algumas firmas podem sacrificar parte de sua lucratividade para lançar-se na frente em relação ao mercado e desestabilizar o ambiente competitivo. Além disso, como mencionado, algumas firmas podem especializar-se em determinados nichos onde conseguiriam concorrer elaborando alguma diferenciação de produto.

2.6.2.3 Ameaça de produtos substitutos

Do ponto de vista da ameaça de produtos substitutos, Porter (2004) explica que "estes reduzem os retornos potenciais de uma indústria, colocando um teto nos preços que as empresas podem praticar" (PORTER, 2004, p. 24). Neste sentido, quanto maior for a relação desempenho/preço de determinado produto, maior será a preferência por ele. Conforme abordado por Porter (1989), a propensão do consumidor a mudar será maior se houver redução de custos de sua cadeia produtiva ou reconhecimento de valor no novo produto. Analisando-se do ponto de vista das mudanças na matéria-prima utilizando-se tecnologia convergente, observa-se que a ameaça de produtos substitutos será mais intensa à medida que os renováveis promovam uma diminuição de custo ou recebam alguma ação governamental externa (incentivo, imposição legal, etc), já que os produtos são os mesmos (as mesmas *commodities* poliméricas fósseis atuais). Se for analisada a mudança de matéria-prima na indústria petroquímica, associada aos processos disruptivos, pode-se vislumbrar o desenvolvimento de produtos com desempenho superior aos atuais e cuja relação desempenho/preço os tornem mais atrativos que as referidas *commodities*.

A reação dos materiais tradicionais como aço, vidro, papel e madeira para esta indústria pode ser importante do ponto de vista da retomada de alguma parcela do mercado outrora perdido, mas não constitui uma ameaça, vez que os polímeros têm propriedades únicas de desempenho, que lhes dão vantagem sobre os materiais mencionados em determinadas aplicações, e a relação de preços entre eles já é bastante conhecida. É claro que tal relação pode mudar de acordo com as condições de mercado e os desenvolvimentos nos campos tecnológicos dos materiais tradicionais, mas não se vislumbra, atualmente, fato relevante para isto.

2.6.2.4 Poder de negociação dos fornecedores

A força de poder de negociação dos fornecedores refere-se ao poder de negociação da indústria do petróleo e do agronegócio em relação à indústria petroquímica. Para a indústria do petróleo, a petroquímica é um cliente importante, logo ela tentará protegê-la atuando no sentido de impedir que outra matéria-prima concorra com a nafta ou com o gás. Ambos os setores são concentrados e têm elevado poder de barganha, mas, como a participação do consumo da petroquímica nos derivados do petróleo é relativamente pequena frente à produção total de derivados, há uma assimetria de forças, com vantagem para a indústria petrolífera. Outros elementos que tendem a favorecer a indústria petrolífera são o fato de ela ser uma ameaça de integração para frente e, por estar numa atividade correlata (algumas vezes com integrações na petroquímica), ter conhecimento da estrutura de custos de seu cliente.

Observando o agronegócio como fornecedor para petroquímica, nota-se que esta não é um cliente preferencial para aquele, o que não criaria um comprometimento em estabelecer contratos de longo prazo a preços competitivos das *commodities* agrícolas. Por este motivo, a indústria petroquímica que optar por mudar sua matéria-prima pode incorrer em uma grande desvantagem de custo. Uma análise que coloca a indústria petroquímica em condição de vantagem é sua integração para trás (na agricultura), que poderia minimizar seus custos e ainda pressionar a indústria petrolífera a reduzir os preços. Como o mercado agrícola não é atual fornecedor para petroquímica, sua reação à integração deste setor iria até o ponto em que esta concorrência não prejudicasse sua rentabilidade em relação ao mercado de alimentos. Seria ilógico economicamente o produtor agrícola reduzir seus preços para impedir a integração da indústria química no campo se o mesmo possui o mercado de alimentos pagando melhor. O que pode ocorrer, entretanto, em países onde a bancada agrícola no governo seja muito representativa, é uma pressão por intervenções governamentais a seu favor, garantindo-lhes este novo mercado sem perder o benefício da escolha de atuação em seus mercados mais rentáveis.

2.6.2.5 Poder de negociação dos compradores

Em relação ao poder de negociação dos compradores, se observado sob a ótica da produção da química renovável convergente, pode-se dizer que estes têm grande poder de influenciar o mercado, uma vez que os produtos não apresentam um grau de diferenciação

elevado. O comprador não pagará mais pelas mesmas *commodities* oriundas de fontes renováveis. Nas palavras de Porter, "a singularidade não resulta em diferenciação, a menos que seja de valor para o comprador", sendo que "uma empresa cria valor para o seu comprador que justifique um preço-prêmio através de dois mecanismos: reduzindo o custo do comprador ou elevando o desempenho deste" (PORTER, 1989, p 121). Ainda que possa haver, por parte do fornecedor, uma estratégia de posicionamento da *commodity* renovável em nichos específicos de mercado cobrando-se um prêmio por elas, a longo prazo os prêmios tendem a desaparecer, pois os compradores podem ameaçar o vendedor com o retorno aos polímeros de fontes fósseis, principalmente quando o "fator novidade" tornar-se lugar-comum.

Em produtos de baixo valor agregado em que o custo do polímero é representativo no preço do produto final, dificilmente o transformador mudaria sua matéria-prima por uma mais custosa na mesma condição de desempenho, pois, caso o fizesse, ficaria menos competitivo em relação aos seus concorrentes. No caso de produtos de alto valor agregado, o benefício ao consumidor é dado pelo reconhecimento da utilidade (ou valor) do produto final, não estando relacionado apenas ao seu preço ou a sua fonte de matéria-prima. Provavelmente, o consumidor compraria o produto de qualquer modo, respeitados alguns limites subjetivos. Assim, o repasse do custo com matérias-primas renováveis ao consumidor estaria tomando uma margem adicional que o transformador poderia obter caso utilizasse matéria-prima convencional, dado que seria testado um novo limite de preço para o consumidor final. Neste sentido, o transformador teria condições de pressionar a indústria petroquímica, ameaçando-a com o retorno aos produtos fósseis.

Em geral, os fornecedores conseguem pressionar os compradores quando estes não estão integrados e não têm possibilidade de integração para trás, como é o caso da indústria de transformação plástica, o que os faz procurar alternativas com outros fornecedores nacionais e estrangeiros. Ademais, como já mencionado, os compradores só pagarão a mais por um produto quando reconhecerem neste algum valor, dado por desempenho superior ou por uma percepção de valor de seus consumidores. O valor mais importante, e talvez o único, é a "pegada de carbono"[3], que é o indicador utilizado para medir o impacto de um produto ao meio ambiente, e que não necessariamente sustenta a escolha dos consumidores, como

[3] Pegada de carbono é a medida do impacto das atividades humanas sobre as emissões de gases do efeito estufa, ou seja, condiz com a quantidade de dióxido de carbono equivalente liberada na realização de cada atividade. O ciclo de vida de um produto pode ser usado como exemplo. Durante a fabricação, várias etapas liberam gases do efeito estufa, como a extração e o transporte das matérias-primas, a energia utilizada, o transporte do próprio produto, a estocagem e finalmente a disposição (em lixões, aterros sanitários ou incineradores) (INSTITUTO CARBONO BRASIL, 2012).

abordado. Segundo este raciocínio, os consumidores finais dos transformados plásticos, ao exigirem produtos com menor pegada de carbono, pressionariam a compra por parte da indústria de transformação plástica de resinas com menor pegada de carbono, o que tenderia a enfraquecer seu poder de negociação frente à indústria petroquímica pela necessidade de compra das "resinas verdes".

Na análise do poder de negociação dos compradores sob a ótica da produção da química renovável disruptiva, a diferença se encontra no fato de que o produto obtido pode apresentar características de desempenho superiores às das *commodities* tradicionais e, também, menor pegada de carbono. Neste caso, esta percepção de valor diminuiria o poder de negociação dos consumidores.

Outros fatores associados ao aumento do poder de negociação dos compradores são suas margens apertadas, que criam incentivos para diminuir seus custos nas compras, sejam produtos renováveis ou não, bem como domínio da informação sobre os custos do fornecedor. Sabendo o comprador que o fornecedor encontrou rota mais competitiva de produção, certamente pedirá concessões.

2.6.2.6 Atuação governamental

Além das análises destas cinco forças, a atuação governamental na concorrência desta indústria pode introduzir perturbações e mudanças no ambiente competitivo. Os pontos de maior atenção são regulamentações e fornecimento de subsídios ou outros meios de patrocinar ações de seu interesse. Em um momento em que as exigências ambientais aumentaram e que a opinião pública defende caminhos mais sustentáveis na estrutura produtiva, não seria difícil imaginar situações onde houvesse políticas públicas promovendo restrições à química fóssil ou fornecendo incentivos à renovável, como ocorreu no Brasil com o programa Pró-álcool. Devido a esta incerteza, o efeito dos preços pode não ser o mais crítico na elaboração de um planejamento de longo prazo para a petroquímica renovável, conforme será visto a seguir.

3 DISCUSSÃO SOBRE PREÇOS

3.1 Petróleo e derivados

O petróleo, principal *commodity* mundial e principal fonte de energia, sofre variações de preços imprevisíveis, sobretudo por questões geopolíticas, tecnológicas e econômicas. Tais preços influenciam todos os custos da indústria e transporte, sendo repassados em todas as situações com maior ou menor atraso, dificultando a capacidade de previsão das empresas, principalmente das mais dependentes deste recurso. Segundo Silva (2003), a instabilidade é uma característica estrutural da indústria de petróleo, seja por qualquer dos fatores supracitados.

Em seu trabalho, Filis, Degiannakis e Floros (2011) fizeram um levantamento de alguns acontecimentos sócio-político-econômicos recentes para tentar correlacionar a variação temporal entre o mercado acionário e físico de petróleo para países importadores e exportadores deste recurso. Os autores relatam também a característica sazonal do preço do óleo, observando-se, em sua revisão bibliográfica, que, ao logo da história, os acontecimentos envolvendo a questão foram em sua maioria imprevisíveis. Neste contexto, Filis, Degiannakis e Floros (2011) excluíram das pretensões de seu trabalho prever choques no preço do petróleo ou tentar analisar as variáveis endógenas e exógenas que os pressiona. Outros autores também analisaram a precificação do petróleo, fazendo observações similares quanto às dificuldades apresentadas.

Pinto Junior e Nunes (2001) analisaram o atual sistema de formação do preço do petróleo, o qual parte da ideia central de que a dinâmica da indústria petrolífera mundial (IPM) deve ser entendida por meio da relação de forças existentes entre seus atores, que se edificam sobre um grande conjunto de ligações econômicas e políticas internacionais. Por este motivo, os interesses dos participantes do mercado são mais relevantes para formação de preço do petróleo e seus derivados do que o balanço entre a oferta e a demanda destes produtos.

Como exemplo, mostra-se que, após os choques petrolíferos da década de 70, os países importadores de petróleo passaram a atuar ativamente com políticas energéticas independentes e os países exportadores não participantes da OPEP aumentaram sua produção para exportação. Estes acontecimentos transformaram a estrutura da indústria petrolífera que

trabalhava em uma situação de oferta limitada e concentrada para um cenário caracterizado por oferta superior a uma demanda estabilizada (PINTO JUNIOR; NUNES, 2001).

Pinto Junior e Nunes (2001) também enalteceram a relevância do setor petrolífero, argumentando que são despertadas reações políticas por parte dos atores sempre que ocorrem ameaças aos níveis de preço. Como exemplo citou a posição dos EUA neste ambiente competitivo, que, a partir do primeiro choque petrolífero, em 1973, tiveram a percepção de sua dependência de um produto cuja oferta provinha de uma região muito desequilibrada política e economicamente e, desta forma, interferiram no mercado para reduzir os riscos em relação ao seu abastecimento. A partir de então, este país passou a criar estratégias para manter o preço do petróleo no mercado internacional acima de seu custo de produção, utilizando como artifícios o aumento de suas relações bilaterais com os países do oriente médio e a utilização de estoques de emergência.

Em relação à sua política externa, os EUA aproximaram-se especialmente da Arábia Saudita devido ao enorme volume de suas reservas, que forneceu àqueles uma variável chave para controle da oferta de petróleo. A Arábia Saudita, por sua vez, obteve apoio militar e defesa territorial como resultado deste relacionamento. Pode-se inferir sobre as relações bilaterais entre estes países pela correlação entre as importações americanas e as exportações sauditas de petróleo (PINTO JUNIOR; NUNES, 2001).

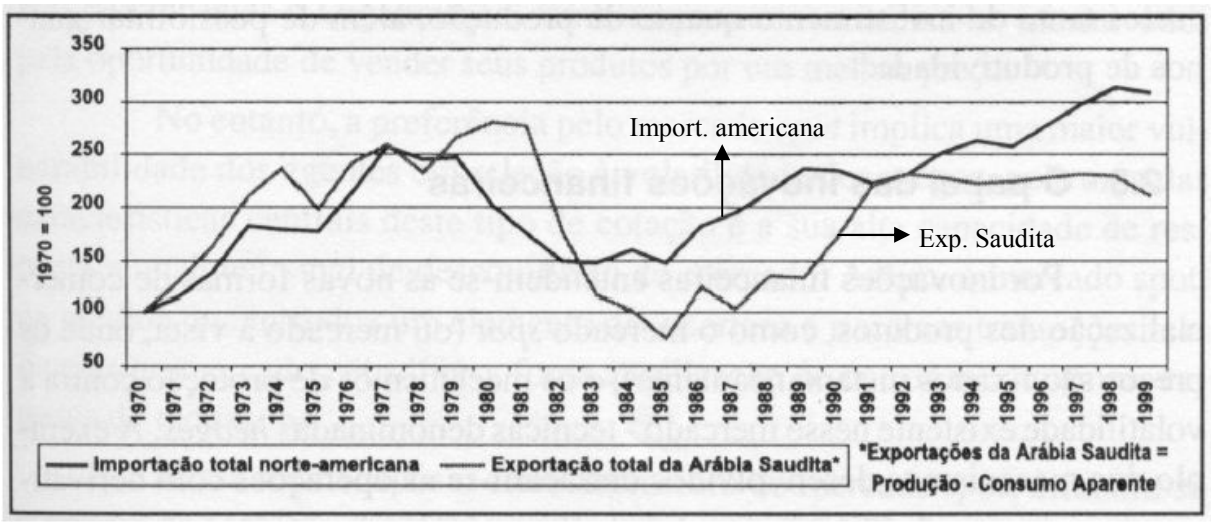


Figura 11: Importações americanas e exportações sauditas de petróleo (PINTO JUNIOR; NUNES, 2001).

No que tange à sazonalidade da demanda, sabe-se que é o consumo de derivados, produtos de consumo direto, responsável pelo aumento ou diminuição da demanda a ponto de influenciar a variação de preços do petróleo cru. Silva (2003) relata que "a demanda por derivados é relativamente inelástica ao preço no curto prazo em função da baixa capacidade

de substituição dos derivados por parte dos consumidores e apresenta sazonalidades" (SILVA, 2003, p.40).

Esta inelasticidade é característica das necessidades básicas do consumidor por energia, que comprará o produto ainda que os preços se elevem a patamares menos razoáveis. Como exemplo de consumo sazonal, pode-se citar o aumento do consumo de gasolina nos meses de férias nos EUA, ou ainda, o aumento no consumo do óleo de aquecimento durante o inverno europeu. Estas variações sazonais na demanda influenciam os preços e geram diferenciais entre os derivados e o petróleo (SILVA, 2003), podendo elevar os preços deste último.

Cabe ressaltar que fazem parte deste balanço de preços questões estratégicas como: estoques, tarifas variáveis e outros artifícios estabelecidos por alguns governos para tentar assegurar a manutenção dos preços no curto prazo.

Além destes fatores, as inovações tecnológicas somam-se a esta complexa rede. Segundo Pinto Junior e Nunes (2001), a elevação dos preços nas últimas quatro décadas proveu a viabilização da produção de petróleo em larga escala em áreas fora do oriente médio que apresentavam maiores custos de produção devido às condições geográficas menos favoráveis. Citam-se como exemplos a exploração em lâminas d'água profundas e ultraprofundas e técnicas especiais de recuperação. Regiões como Alasca, Mar do Norte e Golfo do México tornaram-se referências.

Assim como os desenvolvimentos tecnológicos, as inovações financeiras mudaram o modo de comercialização de petróleo e permitiram que seu preço passasse a variar em bandas, tendo limites inferior e superior aceitáveis para as suas variações. Tais limites são mutáveis em função das condições econômicas gerais, mercado, desentendimentos políticos, guerras, catástrofes climáticas, etc. No entanto, "quando os preços do petróleo transpõem os limites da faixa, para mais ou para menos, o comportamento do mercado e dos seus agentes passa a ser afetado, o que provoca respostas que visam ao retorno das condições de equilíbrio e proteção existentes no interior da faixa" (PINTO JUNIOR; NUNES, 2001, p.7).

Quando os preços se elevam, os agentes reagem de modo a manter os preços abaixo do teto, pois, com os preços acima dos patamares:

- Há o risco de substituição do petróleo por outros produtos;

- Há perda pela OPEP do controle da oferta, uma vez que novos produtores colocarão produto no mercado;

- Pode haver diminuição da atividade econômica, principalmente nos países mais dependentes deste recurso (PINTO JUNIOR; NUNES, 2001).

Se, ao contrário, os preços atingirem níveis inferiores, os atores deste setor utilizam os meios possíveis para elevação dos preços, já que:

- Haveria inviabilização dos campos produtores de maior custo e a oferta se concentraria nos países do Oriente Médio, que possuem os custos de produção mais competitivos;

- Não é interessante aos países membros da OPEP um cenário de preços baixos que minimizem seus lucros, e os próprios diminuiriam a produção para estimular a elevação de preços; (PINTO JUNIOR; NUNES, 2001).

3.2 Produtos agropecuários

Não é possível pensar em química renovável sem analisar os seus insumos, produtos provenientes da agricultura. Da mesma forma como se analisou a lógica do preço para a *commodity* fóssil, faz-se para as *commodities* agrícolas. Os preços dos produtos agropecuários dependem de uma série de fatores, dos quais destacam-se: custo da terra, flutuações devido ao balanço oferta-demanda de alimentos, custos dos insumos, ações uni ou multilaterais governamentais, pragas, flutuações cambiais, desastres naturais, desenvolvimento tecnológico, alterações climáticas.

Como característica, na produção agropecuária os gastos e as receitas ocorrem em períodos diferentes, uma vez que o produtor gasta com preparação do solo, plantio, mão-de-obra, serviços, etc. Depois de certo período, quando tiver colhido o produto, é que o produtor irá obter a receita da venda da produção. Este fato gera a necessidade de disponibilidade de capital, seja próprio ou por meio de financiamentos (CORSINI, 2008). O custo do capital empregado em distintas regiões do planeta associado aos também diferentes valores da terra gera diferentes vantagens competitivas nestas regiões.

O fator valor da terra utiliza o conceito de renda da terra de David Ricardo (apud SILVA, 2003), que se baseia na adição de terras marginais à produção agrícola. Segundo este princípio, a determinação dos preços dos produtos agrícolas ocorre por meio dos custos de produção das terras marginais, isto é, os possuidores das terras apropriam maior renda oriunda da propriedade das terras mais férteis, pelo que estas terras serão as mais valiosas. Ainda segundo esta teoria, o último produtor a colocar produto no mercado é o detentor das terras menos competitivas e o preço de seu produto será a referência do mercado.

Ao se pensar em matéria-prima abundante para química renovável, é praticamente impossível dissociá-la do conceito de *commodity*. Portanto, seja qualquer o valor da terra, ou as facilidades de financiamento, o mercado determinará o valor do produto, onde as diferenças de custos produtivos serão apropriadas pelo produtor. No entanto, a escassez de terras agricultáveis pode elevar o preço médio das terras no longo prazo, possibilitando aumento nos preços de tais *commodities*.

O balanço oferta-demanda de alimentos é mais importante para justificar a volatilidade dos preços do que os fatores anteriores. O contínuo aumento da população, a disponibilidade de crédito e o desenvolvimento tecnológico são os principais responsáveis no balanço de longo prazo. A alimentação humana faz parte das necessidades básicas, para a qual não há produto substituto (diferentemente do que ocorre com a matriz energética), sendo a demanda, até os dias atuais, sempre crescente. Consequentemente, as flutuações nos preços se devem principalmente à oferta, a qual está submetida à ciclicidade, devido aos períodos de safra e entressafra, variações ambientais, ação de pragas, etc. Em relação ao aumento da produtividade de longo prazo, os desenvolvimentos tecnológicos vêm promovendo ganhos crescentes por hectare de terra, porém tais avanços ocorrem em movimentos discretos, levando alguns anos para a implementação de novas mudanças.

As flutuações dos preços dos produtos agrícolas promovidas pelos motivos acima provocam instabilidade, tanto nos gastos dos consumidores finais como nos ganhos do produtor rural. Esta "pode provocar desestímulos de produção em períodos de baixa dos preços ou excesso de produção em períodos de preços muito elevados" (CAMPOS; PIACENTI, 2007, p.4).

Uma das principais variáveis para a regulação da oferta é a formação de estoques. Aumentando-se o nível de estoque, aumenta-se a oferta disponível e, deste modo, influencia-se uma queda nos preços. Analogamente, quando o nível de estoques diminui, aumentam-se as expectativas sobre o risco de escassez e os preços se elevam. Por meio deste conceito, os estoques são utilizados como forma de controle de preços, pois em momentos de sobreoferta torna-se interessante o acúmulo de mercadorias para momentos de escassez, impedindo a queda dos preços. Efeito contrário ocorre quando há a venda do estoque nos momentos de escassez, impedindo a elevação dos preços (CORSINI, 2008).

Pelo exposto, verifica-se que o mercado agrícola tem uma volatilidade bastante elevada, seja por ambos comporem a cesta de produtos de necessidades primárias da sociedade, seja por serem recursos de oferta limitada ou, ainda, por ambos possuírem mecanismos físicos e financeiros de controle de preços sofisticados. Silva (2006), explica que

a volatilidade do mercado agrícola é maior que a dos mercados industriais e que ela é ampliada quando há deficiência de infraestrutura e de políticas macroeconômicas. Uma das razões são os baixos valores unitários dos produtos, que, se onerados por custos logísticos ou financeiros elevados, apresentam grande perda de competitividade e, consequentemente, atratividade.

A constatação de Silva (2006) é tão crítica quanto as questões que envolvem o valor da terra, pois a ausência de condições adequadas, além de onerar o produtor que apropria como custo e perda de rentabilidade tais ineficiências, pode incorrer em perdas de inventário por armazenagens inadequadas ou por excessivo tempo com transporte. As perdas, variáveis, alteram a questão da escassez de produto e contribuem erraticamente para a flutuação dos preços.

Além disso, nas grandes *plantations* é frequente a utilização de técnicas e processos que não contribuem para a sustentabilidade. Exemplo disso são os defensivos utilizados, que acabam por aumentar a resistência das pragas pelas sucessivas pulverizações, além da contaminação do solo. O resultado é a diminuição da produtividade, que gera escassez de produto e aumento de preço. Outro fator de prejuízo nas *plantations* são os desequilíbrios climáticos, como seca, geadas, excesso de chuva e vendavais.

Não obstante, a influência política promove acesso e barreiras a grandes mercados. Não é possível projetar preços e demanda analisando apenas o mercado interno, uma vez que o mercado externo controla a entrada de produtos estrangeiros. O produtor tenderá sempre a aproveitar a melhor oportunidade de venda independente de políticas internas de desenvolvimento.

3.3 Petroquímicos

A petroquímica de escala, associada à produção e comercialização de polímeros (excluindo-se as especialidades), é "comoditizada", isto é, trata-se de uma indústria de produtos geralmente com baixo grau de diferenciação, produzidos em larga escala. Apresenta margens apertadas, muito influenciadas pelos custos de produção, de modo que o comportamento do preço da matéria-prima torna-se fundamental para compreender o setor. Pode-se afirmar que o valor da matéria-prima, implícita no produto, sustenta os preços, ainda que a influência do mercado também seja relevante (STUMPF, 2006).

Leciona Stumpf que:

> A composição dos preços na indústria petroquímica mundial sofre maior ou menor influência do mercado dependendo da posição do produto na cadeia produtiva. Quanto mais distante o produto está do mercado final, menor é a interferência deste na formação de seu preço. Na cadeia produtiva de polímeros, por exemplo, os preços das matérias primas como a nafta, etano, eteno e propeno são determinados em contratos, através da aplicação de fórmulas flexíveis acordadas entre as partes envolvidas. Os fatores determinantes neste caso são: custos de produção e de transporte, spread de preços, prêmio, preço mínimo, entre outros. (STUMPF, 2006, p. 19)

Silva (2009) mostra que os preços são influenciados pelas flutuações no preço do petróleo, no entanto suas margens são função do balanço oferta-demanda. No curto prazo, estas margens variam devido ao descasamento dos aumentos da nafta petroquímica (ou etano) e das resinas para terceira geração, que ocorre porque a indústria de terceira geração não consegue repassar rapidamente o aumento aos consumidores diretos, seja pelo hábito de preço, pela concorrência ou mesmo pela inércia dos estoques. No longo prazo, a indústria petroquímica absorve os aumentos nos *spreads* de preço entre a matéria-prima e os polímeros, conseguindo manter as margens constantes e garantir sua rentabilidade.

Ressalte-se que a indústria petroquímica baseada em nafta petroquímica segue a lógica descrita acima, mas a petroquímica baseada em etano segue outro padrão, principalmente nos EUA, devido ao desenvolvimento do *shale gas*[4], e no Oriente Médio, onde o custo das matérias-primas são menores e a precificação deste gás segue outra dinâmica, como abordado por Stumpf (2006). Nestas regiões, a indústria consegue operar com margens de lucro maiores.

Outro efeito abordado por Stumpf (2006) é a manutenção dos produtores no mercado e sua taxa de operação, numa condição de mercado que se aproxima do conceito de mercado perfeito, onde o nível inferior de preços é estabelecido pelas matérias-primas e regulação das margens. Segundo a autora, mantém-se no mercado ou operam a taxas mais elevadas empresas denominadas líderes (*leaders*), com maior eficiência em seus custos. Os produtores retardatários (*laggards*) deixam o mercado em função de cada nível de preços dos insumos.

Vale ressaltar que os preços dependem dos mercados externos, como já mencionado para o petróleo e para os produtos agrícolas. Há grandes centros produtores e consumidores, separados geograficamente, nos quais os preços são formados. China e EUA são os países mais relevantes no comércio internacional, sendo utilizados com mais frequência como referência, devido à sua grande produção e consumo.

---

[4] Uma análise sobre a influência do *shale gas* na indústria química americana pode ser encontrada em American Chemistry Council (2011).

3.3.1 Ciclicidade

Embora muito bem elucidada e discutida no setor petroquímico, vale lembrar a característica de ciclicidade da indústria petroquímica e a sua importância para a definição de preços.

Segundo Seidl, Borschiver, Santos e Leite (2012), a causa da ciclicidade é o sucessivo aumento de escala que, em condições de ausência de demanda ou artifícios reguladores, provoca diminuição nas taxas de operação da indústria e aumento da capacidade ociosa. Quando isto ocorre, os produtores voltam-se para o mercado externo na tentativa de remunerar seus custos fixos, e a rentabilidade mundial desta indústria é reduzida. Neste cenário, ocorrem desinvestimentos e fechamento de plantas menos competitivas. No momento em que as condições econômicas melhoram e a demanda pelos petroquímicos aumenta, novos investimentos são realizados, com nova busca por economias de escala iniciando um novo ciclo. Os autores apontam esta natureza cíclica como "um dos elementos geradores de incerteza para as empresas do setor, uma vez que os ciclos aumentam a volatilidade do comportamento de preços e as margens de lucros" (SEIDL; BORSCHIVER; SANTOS; LEITE, 2012, p. 39).

Para Stumpf (2006), as flutuações de rentabilidade derivadas destes ciclos ocorrem sistematicamente ao longo do tempo, tendo como incógnitas a duração e a intensidade. Ademais, podem ter como causas, além do desbalanceamento entre a oferta e a demanda, a volatilidade dos preços de petróleo, a variação na elasticidade entre o crescimento da economia e o consumo de polímeros e, por fim, flutuações na paridade cambial. Vale ressaltar que durante os ciclos de baixa não ocorre prejuízo em toda a indústria, pois geralmente apenas os produtores retardatários operam nesta condição, caso não parem sua produção temporariamente.

A Figura 12, apresentada por Stumpf (2006), traz um esquema da lógica do ciclo de rentabilidade na indústria petroquímica, e a Figura 13, os ciclos de rentabilidade ocorridos nos EUA a partir de 1975.

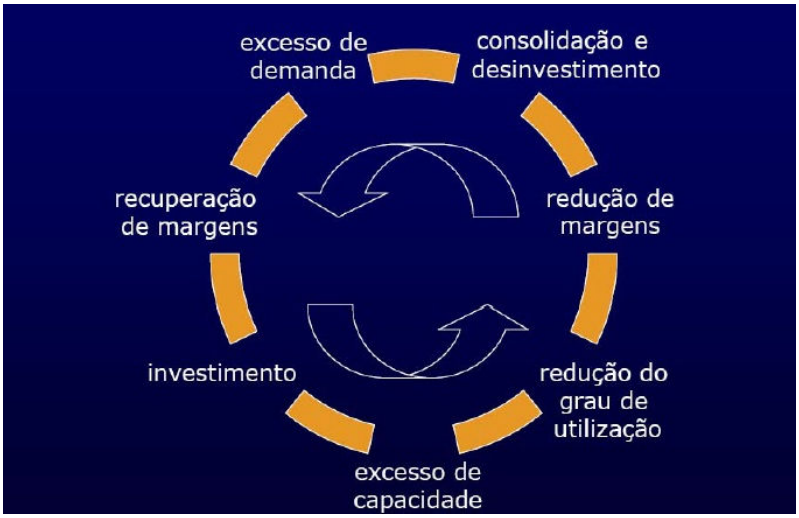


Figura 12: Lógica de um ciclo de rentabilidade na indústria petroquímica mundial (STUMPF, 2006).

Figura 13: Ciclo de rentabilidade da indústria petroquímica dos EUA (STUMPF, 2006).

3.3.2 Formação e Projeção de Preços

A avaliação do preço de venda na petroquímica é realizada de forma crítica e minuciosa, dada a sua influência na rentabilidade do negócio. Diante disso, apresentam-se dois mecanismos básicos de precificação, que são tradicionalmente utilizados: o *Cost-plus* e o *Net-back*. O mecanismo *Cost-plus* baseia-se na produção, sendo o preço de venda formado a partir dos custos de produção. Assim, o preço da matéria-prima soma-se aos custos variáveis e fixos de produção, à depreciação e amortização dos ativos, aos custos financeiros, aos custos com as vendas e à margem de lucro. O resultado final é o preço de venda. Por outro lado, o

mecanismo *Net-back* baseia-se no preço equivalente de importação. Do preço referencial (que o cliente aceita pagar, ou reconhecido pelo mercado) subtraem-se: os custos variáveis e fixos de produção, a depreciação e amortização dos ativos, os custos financeiros, os custos com as vendas e a margem de lucro (LOPES; BOUCH; QUINTELA, 2010).

Ainda segundo Lopes, Bouch e Quintela (2010), via de regra as *commodities* e pseudo-*commodities* têm seu preço formado pelo método *Net-back* a partir da importação, sua concorrente direta. As especialidades e a química fina são precificadas pelo mecanismo *Cost-plus*, uma vez que apresentam custos de pesquisa e desenvolvimento, marketing e distribuição mais elevados que os das *commodities*. Estas regras não podem ser aplicadas nos monopólios e monopsônios, nos quais o preço não é formado pelo balanço oferta-demanda (LOPES; BOUCH; QUINTELA, 2010).

Através de informações de mercado, sabe-se que a empresa brasileira Braskem conseguiu enquadrar o polietileno verde, derivado de etanol, em um nicho de especialidades, cobrando um prêmio em relação ao polietileno de matriz fóssil (BRASKEM, 2007). O emprego desta resina viabilizou-se em produtos de alto valor agregado, no qual o plástico representa uma parcela insignificante do preço total da utilidade vendida ao consumidor. Consequentemente, a metodologia empregada para precificar um mesmo produto de mesma especificação técnica mudou em função da alteração em sua matéria-prima, baseando-se em uma suposta diferenciação.

Num primeiro momento, este é o movimento que as grandes empresas estão realizando, dando sobrevida aos produtos maduros, mudando a matéria-prima empregada em sua fabricação e utilizando a precificação *Cost-plus*, na qual a margem é definida em função do benefício à imagem do vendedor dos produtos da terceira geração petroquímica. No entanto, como discutido no capítulo 2, a médio prazo este prêmio provavelmente não se sustentará, devido ao poder de barganha dos consumidores e do fato da novidade em relação ao produto diminuir com o tempo. Como também discutido no capítulo 2, com auxílio das metodologias de análise de Porter (1989 e 2004), acredita-se que o posicionamento destas empresas se aproxime mais de uma singularização do que de uma diferenciação de produto.

3.4 Comentários finais a respeito dos modelos de precificação

Com respeito às características de precificação abordadas, pode-se dizer que o setor de petróleo e, em parte, o setor petroquímico, aproveitam-se de suas fortes barreiras de entrada

para definição de preços que maximizem seus lucros sem permitir a entrada de novos concorrentes. As firmas dominantes tendem a definir seus preços em função de seus objetivos de longo prazo com a meta de manterem sua posição mercadológica, que geralmente é preservada até que não haja mudanças no ambiente competitivo.

Esta mudança de ambiente é um dos principais fatores que orienta ao não uso dos preços como objeto para se analisar a competitividade de produtos derivados de matéria-prima renovável. Uma imposição legal ou mudança nos hábitos de consumo associada a uma reação das indústrias dos materiais tradicionais, ou de biopolímeros, poderia retirar o poder do controle do mercado pelos preços de venda.

Ao encontro do que é aqui exposto, no relatório do Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (2010) é mencionado que a tendência de utilização de matérias-primas renováveis não deve ser observada somente como uma reação aos elevados preços de petróleo dos últimos anos, mas como um processo de desenvolvimento de longo prazo de novos conhecimentos na área, que consiste numa evolução constante de esforços em pesquisa que podem gerar oportunidades de aplicação.

Além disso, como amplamente discutido, os preços sofrem flutuações e intervenções dos agentes de difícil previsão, que ora podem estar favoráveis à cadeia fóssil, ora à cadeia renovável, dificultado o planejamento de logo prazo e a mobilização de qualquer empresa para implementação estruturada de novos processos.

4 TECNOLOGIAS DE LARGA ESCALA PARA PRODUÇÃO DE PETROQUÍMICOS BÁSICOS

4.1 Introdução

Neste capítulo foram descritas as principais tecnologias atualmente utilizadas para a produção dos básicos petroquímicos destinados à produção dos polímeros *commodities* e *pseudo-commodities.* O conhecimento dos detalhes destes processos produtivos fornecerá subsídios para entender a possibilidade de seu aproveitamento para processamento de matérias-primas renováveis. Além disso, através de seu índice de consumo energético será possível comparar o método mais eficiente energeticamente para produção dos produtos básicos e, por conseqüência, dos polímeros.

Como mencionando anteriormente, a produção petroquímica inicia-se no poço de petróleo, com sua exploração, pré-tratamento, transporte, armazenamento e refino. O centro das atividades da petroquímica se dá em etapa sequencial ao refino, e o objetivo é a produção dos básicos petroquímicos. Atualmente, são utilizados três processos para sua produção em larga escala: a pirólise, a reforma catalítica e o craqueamento catalítico fluido. A pirólise tem por objetivo a produção de olefinas leves (eteno, propeno, butenos, butadieno, dentre outros) e gasolina de pirólise (a ser destinada à seção de aromáticos). A seção de aromáticos tem por objetivo a produção dos básicos aromáticos, principalmente do benzeno, tolueno e xilenos (BTX). Já o craqueamento catalítico fluido é um processo originário do refino para aumento da produção de gasolina combustível, que tem como co-produto o propeno em quantidade considerável. Pode-se dizer que estas três unidades (ou complexos) são os principais responsáveis por toda a árvore de produtos petroquímicos. A seguir, suas características serão descritas.

4.2 Pirólise

A pirólise é um processo de decomposição térmica em um meio com ausência de oxigênio, no qual moléculas sofrem cisão pela ação da temperatura. Trata-se de um processo não catalítico e com reações altamente endotérmicas realizadas em serpentinas tubulares, no interior de fornos. No processo industrial, realizado no equipamento conhecido como *Steam*

Cracker, é necessária a injeção de vapor d´água para evitar o processo de coqueamento nos fornos (INOCÊNCIO, 2010).

A unidade é operada com baixa pressão parcial de hidrocarbonetos, baixos tempos de residência, rápido resfriamento da mistura reacional para interromper a decomposição térmica, alto nível de integração energética para minimizar o consumo líquido de energia, e a separação dos produtos é difícil devido aos seus pontos de ebulição serem próximos, mostrados na Tabela 3 (INOCÊNCIO, 2010).

Tabela 3: Pontos de ebulição dos produtos da pirólise (INOCÊNCIO, 2010).

Composto	**Massa m. (g/mol)**	**P.E (°C)**
Metano	16	-161,5
Acetileno	26	-83,8
Eteno	28	-103,7
Etano	30	-88,6
Propadieno	40	-34,5
Metil-acetileno	40	-23,2
Propeno	42	-47,7
Propano	44	-42,0
N-butano	58	-0,5
Isobutano	58	-11,7
1-Buteno	56	-6,3
2-Buteno (cis/trans)	56	3,7/0,9
1,3-butadieno	54	-4,4
1,2-butadieno	54	10,9

O equipamento é dividido em três zonas: a zona quente, na qual há a pirólise propriamente dita e o *quench,* que interrompe as reações de craqueamento; a zona de compressão e secagem, onde o efluente da pirólise é preparado para separação das olefinas; e a zona fria, na qual ocorrem as separações em condições criogênicas e reciclo para craqueamento. A seção de compressão e secagem inclui a compressão do gás de pirólise em vários estágios e lavagem cáustica, para remoção do CO_2, e retirada de água, pois estes compostos congelariam nas linhas de processo nas temperaturas da operação de separação. Na seção de separação é também realizada a hidrogenação parcial para conversão de compostos acetilênicos em olefínicos (INOCÊNCIO, 2010).

O arranjo da área quente é mais simples do que o da área fria, contando com o forno e vasos associados para o *quench*, que normalmente se dá com água e óleo combustível. Na área fria, mais complexa, são possíveis diversos arranjos na separação dos hidrocarbonetos olefínicos, com separação inicial de metano (Figura 14) ou C_2 e mais leves ou C_3 e mais leves,

dependendo do projeto. No ANEXO B são mostradas as representações esquemáticas do processo de pirólise para os três tipos de arranjos e na Figura 15 mostra-se uma foto de uma unidade típica.

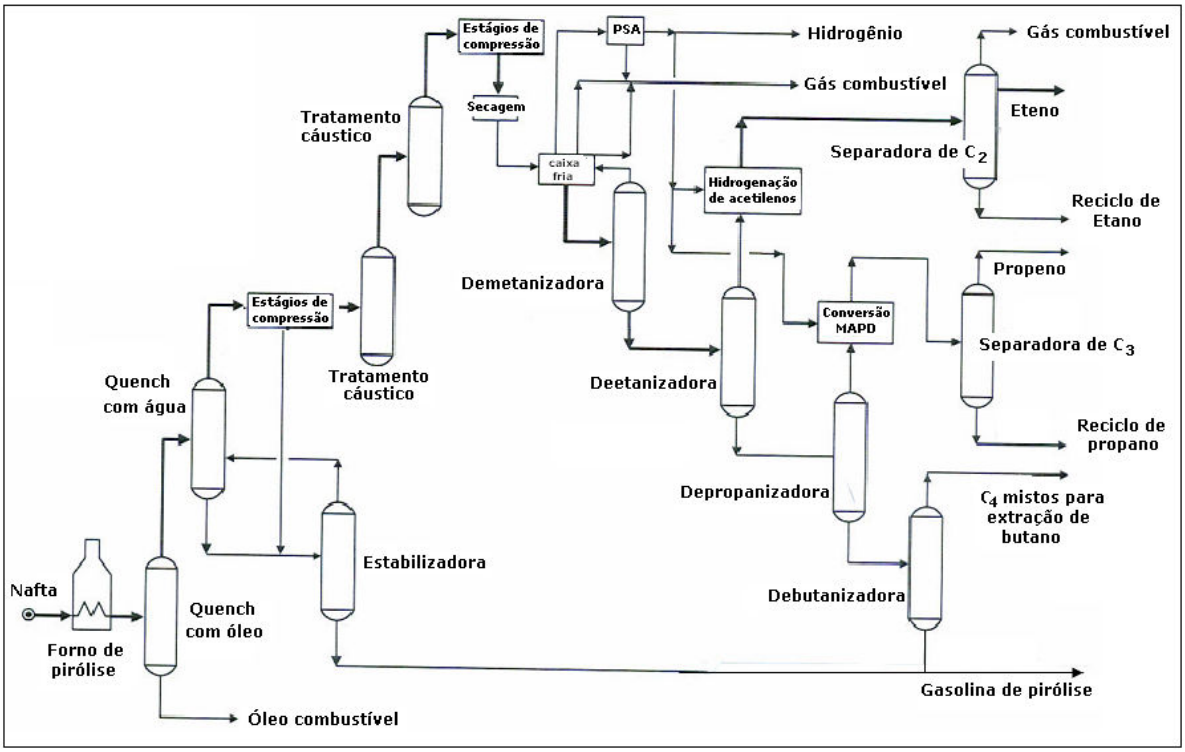


Figura 14: Representação esquemática do processo de pirólise (INOCÊNCIO, 2010).

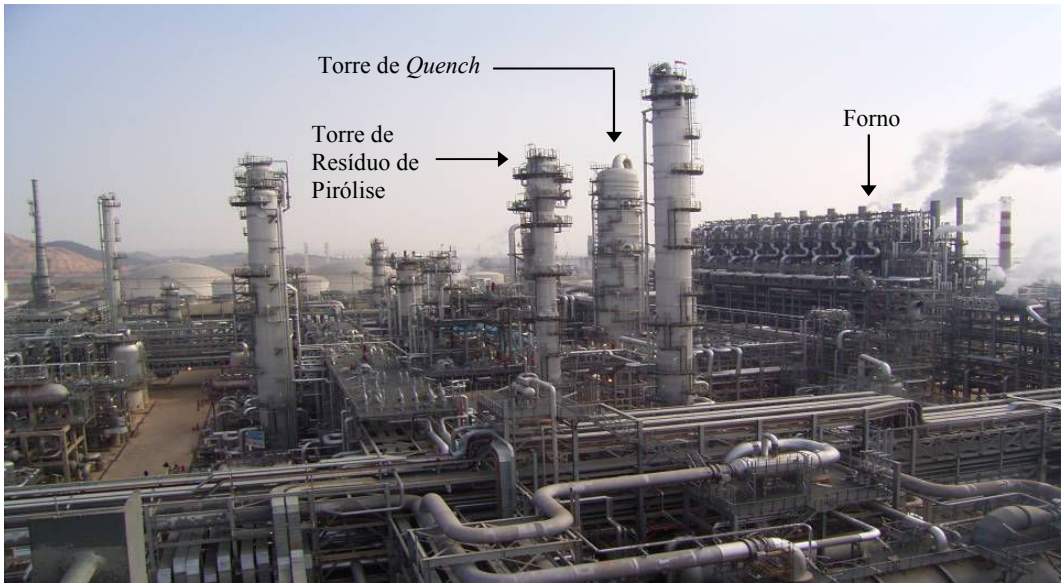


Figura 15: Fotografia de uma unidade de pirólise típica (INOCÊNCIO, 2010).

Há uma faixa bastante larga para a escolha da carga do *Steam Cracker*, variando de etano a gasóleo de vácuo. Segundo Jechura (2012), o número de carbonos dos

hidrocarbonetos compreendidos nesta faixa varia entre C_2 e C_{30}, como se observa na Figura 16.

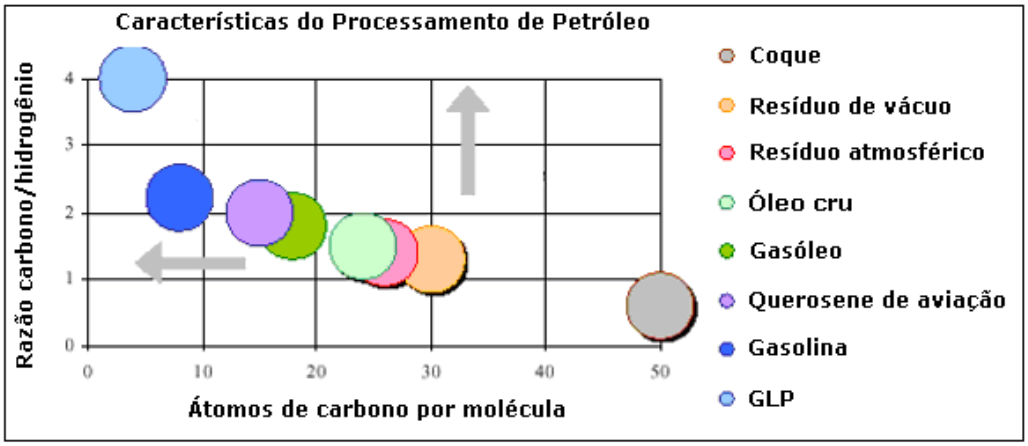


Figura 16 : Distribuição do número de carbonos em função da corrente de refino e sua relação H/C (JECHURA, 2012).

Segundo Inocêncio (2010), ainda que possíveis, são raros os equipamentos desenhados para processar cargas com cadeias com mais de 20 átomos de carbono. A definição da faixa é importante para a elaboração do projeto do equipamento, pois este apresenta uma relação direta entre o valor de investimento e o tipo de carga processada. Tal relação pode ser observada na Tabela 4.

Tabela 4: Relação entre a carga processada e o investimento em unidade de pirólise (INOCÊNCIO, 2010).

Carga	Custo Relativo do Investimento
Etano	1
Propano	1,15
n -butano	1,2
Nafta	1,45
Gasóleo atm.	1,65
Gasóleo de vácuo	1,84

Como observado, o custo de instalação de um *Steam Cracker* de etano é muito menor do que aquele que utiliza nafta como carga. No entanto, a vantagem para *crackers* de nafta é a possibilidade de otimização das cargas no longo prazo em função de mudanças no mercado.

Outro ponto importante para o dimensionamento das unidades é a caracterização da carga, por isso tenta-se não projetar estes equipamentos para processamento de apenas um

tipo de carga. Esta caracterização é realizada em função de sua densidade relativa, de sua curva de destilação ASTM, de seu índice PIONA (relação entre a quantidade de hidrocarbonetos parafínicos, isoparafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos), de sua massa molecular e de sua relação carbono/hidrogênio (C/H).

As cargas parafínicas, especialmente as com grande quantidade de cadeias normais, apresentam maior facilidade para o craqueamento térmico e maior seletividade a eteno. Já as cargas naftênicas são mais adequadas para reforma catalítica, pois aumentam a produção de gasolina ou compostos aromáticos, principalmente benzeno, tolueno e xilenos.

O projeto de um *Steam Cracker* baseia-se principalmente na quantidade de eteno que se deseja produzir, sendo as principais variáveis para processamento de uma determinada carga na seção de pirólise o perfil de temperatura da serpentina, o tempo de residência e a pressão parcial dos hidrocarbonetos.

Como todo processo de produção de olefinas, o processo é endotérmico e apresenta um elevado consumo de energia, pelo que se tornam objetivos do projetista arranjos visando à economia energética. De acordo com Ren (2009), pode-se resumir o consumo energético e o rendimento típico dos *Steam Crackers* a base etano e nafta conforme a Tabela 5.

Tabela 5: Consumo energético e rendimento da pirólise (REN, 2009)[5].

	Etano	**Nafta**
SEC (GJ/t etileno)	17-21	26-31
SEC (GJ/t de HVC)	16-19	14-17
Rendimento (%p) em:		
Eteno	80-84	29-34
Propeno	1-1,6	13-16
Butadieno	1-1,4	4-5
Aromáticos	2-3	10-16
Metano	4,2	13-14
Hidrogênio	4,3	1

SEC: *Specific Energy Consumption*[6]
HVC: *High value chemicals*[7]

[5] O *Steam Cracker* analisado por Ren (2009) para processamento de nafta baseia-se no arranjo de separação inicial de metano na área fria (*front-end demethanizer)*.

[6] A sigla SEC, utilizada diversas vezes neste trabalho, refere-se ao termo em inglês *Specific Energy Consumption*. Trata-se do quociente do consumo energético de um processo pela produção de determinado(s) produto(s).

[7] HVC (*High Value Chemicals*) são produtos químicos de alto valor agregado. Nesta tabela, os HVC representam os hidrocarbonetos com valor equivalente às olefinas leves, neste caso, eteno, propeno, butadieno, aromáticos, metano e hidrogênio.

Ren, Patel e Blok (2004) explicam que este processo de pirólise e separação de seus produtos é o que mais consome energia na indústria química no mundo, utilizando aproximadamente 8% da energia primária destinada ao setor (excluído deste consumo o conteúdo energético dos produtos finais). Além disso, o custo da energia associado ao processo é cerca de 70% dos custos totais de produção das olefinas, desconsiderando-se os custos de matéria-prima.

Esta informação mostra que os custos energéticos são bastante relevantes para a indústria química e, neste caso, o custo energético perde apenas para o custo das matérias-primas, indicando que a análise da competitividade de novas fontes de matéria-prima pode se basear no dispêndio energético de produção.

No artigo de Ren, Patel e Blok (2004), citado pela IEA (2007), obteve-se uma comparação do consumo energético em diferentes tecnologias de pirólise (Tabela 6), mostrando uniformidade nos rendimentos em eteno e no consumo energético, o que indica a maturidade deste processo. No mesmo trabalho da IEA encontra-se o consumo energético na produção de eteno por tipo de carga processada em *Steam Crackers* que processam nafta, mostrado na Tabela 7.

Tabela 6: Rendimentos e SEC em diferentes tecnologias de *Steam Crackers* que processam nafta (IEA, 2007).

Tecnologia	Rendimento em eteno (%)	SEC (GJ/t eteno)
Technip	35	18,8 - 25,2
ABB Lummus	34,4	18-21
Linde AG	35	21
Stone &Webster	n/a	20 - 25

Tabela 7: Consumo energético para diferentes cargas processadas nos *Steam Crackers* (IEA, 2007).

Matéria-prima	SEC (GJ/t eteno)
Etano	15-25
Nafta	25-40
Gasóleo	40-50

Devido à importância deste processo para a indústria petroquímica moderna e à sua flexibilidade de projeto e operação, realizou-se uma pesquisa acerca do desenvolvimento da tecnologia de pirólise associada ao processamento de matéria-prima renovável, em especial aos óleos vegetais, uma vez que estes hidrocarbonetos podem apresentar tamanho de cadeia

compreendido entre 12 e 30 átomos de carbono, consequentemente passíveis de processamento nos equipamentos de pirólise.

Por meio de pesquisas nas bases de dados mencionadas no capítulo 1, com o uso da metodologia descrita no mesmo capítulo e através das palavras-chave "pirólise" e "óleos vegetais", assim como de suas correspondentes em inglês "*pyrolysis*" e "*vegetable oil*", foi possível identificar a evolução quantitativa das publicações sobre o tema, mostradas na Figura 17.

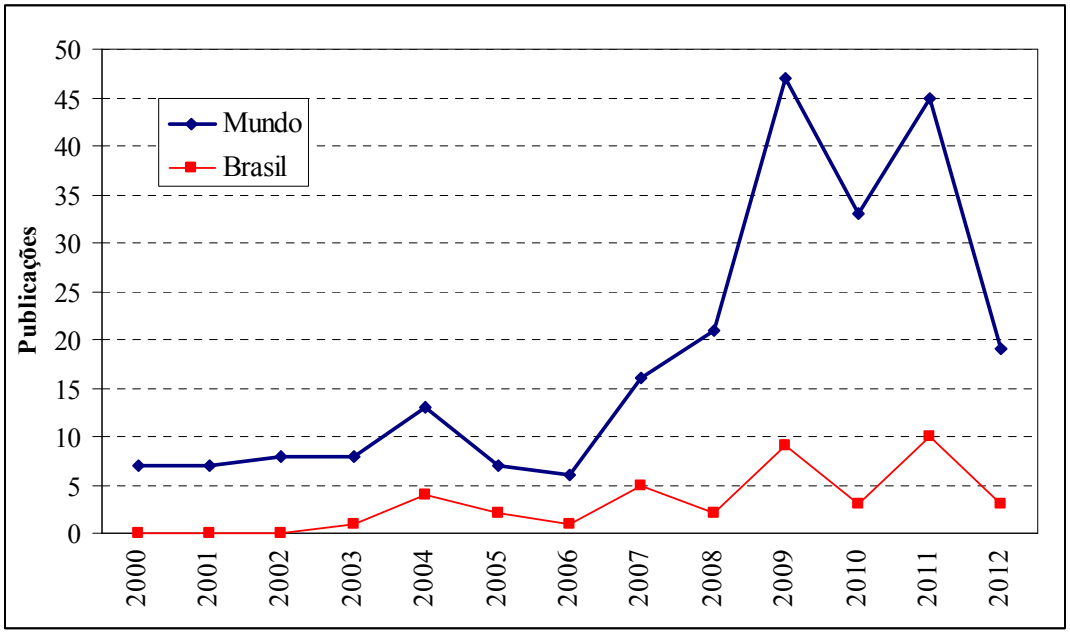


Figura 17: Número de publicações anuais sobre pirólise de óleos vegetais, excluindo-se os *conference papers* (elaboração própria)[8].

Observa-se que, a partir de 2006, houve aumento do interesse no assunto, principalmente pelo aumento da preocupação com a sustentabilidade e pela necessidade de se buscar matérias-primas alternativas num cenário de grande aumento de consumo das *commodities* fósseis. Ressalte-se que não foi realizada busca específica para a tecnologia de pirólise rápida, não discutida neste trabalho, e que este tema poderia elevar os resultados do gráfico da Figura 17. Através do gráfico da Figura 18 percebe-se que o maior número de publicações se deu em países em desenvolvimento, com necessidade do aumento no consumo de polímeros e com potencial agrícola para a produção de tais insumos.

[8] O número de publicações de 2012 desta e das demais tecnologias estudadas neste capítulo está incompleto, pois a pesquisa foi realizada até julho de 2012 e, além disso, pode haver uma lacuna de tempo entre a pesquisa e a indexação de novas publicações às bases consultadas.

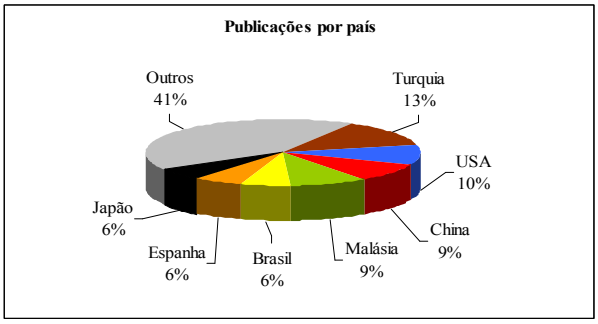


Figura 18: Distribuição das publicações sobre pirólise de óleos vegetais por país no período de 2000 a 2012 (elaboração própria).

Na Figura 19 são mostrados os periódicos científicos nos quais houve mais publicações sobre o tema, sendo o foco principal a produção de biocombustíveis e, secundariamente, a produção de petroquímicos básicos e catálise, dentre outros temas.

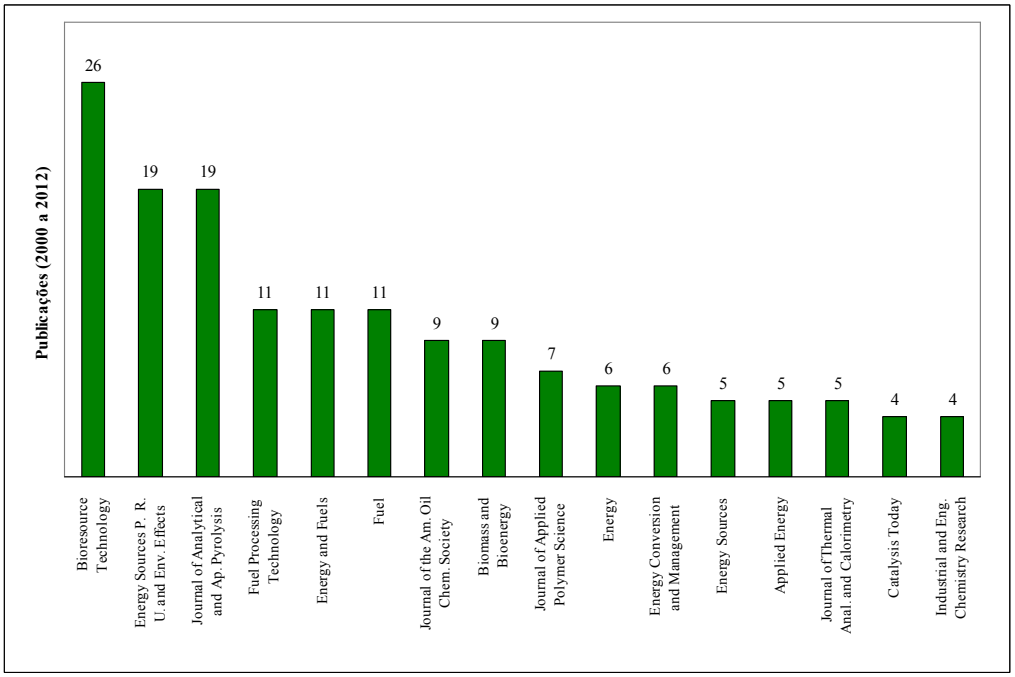


Figura 19: Número de publicações na última década sobre pirólise de óleos vegetais por periódicos científicos (elaboração própria).

Apesar da produção científica observada ter apresentado aumento relevante nos últimos anos, os depósitos de novas patentes avançaram em menor proporção. Notou-se que os depósitos de patentes sobre o tema, assim como a produção científica, orientam-se principalmente ao desenvolvimento de processos para a geração de biocombustíveis, sendo a petroquímica tema secundário. Pode-se observar o número cumulativo dos depósitos na Figura 20, constatado segundo a metodologia descrita no capítulo 1, com as classificações internacionais de patentes C07C4/00 (preparação de hidrocarbonetos a partir de

hidrocarbonetos contendo número maior de átomos de carbono) e C07C11/00 (hidrocarbonetos insaturados acíclicos), com restrição pelas palavras-chave "*vegetable oil*", "*biomass*" e "*renewable*" no horizonte de 2000 a 2012. Ressalte-se que na pesquisa de patentes não foi realizado o levantamento para a tecnologia de pirólise rápida (*fast pyrolysis*), porém, em prospecção preliminar no banco de dados da Espacenet com buscas pelas palavras-chave "*fast pyrolysis*", foram encontradas 120 ocorrências, o que mostra que os dados da Figura 20 poderiam ser maiores.

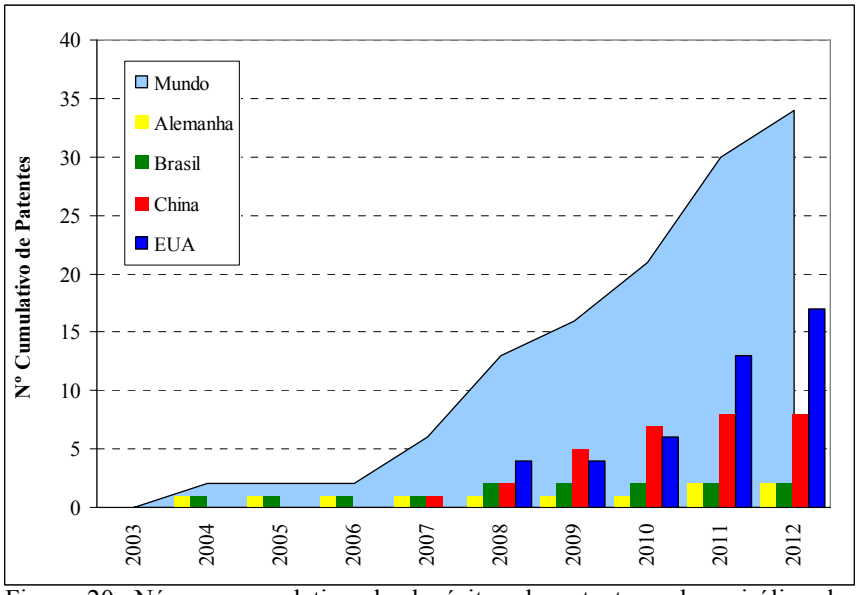


Figura 20: Número cumulativo de depósitos de patentes sobre pirólise de óleos vegetais por ano (elaboração própria a partir de informações da Espacenet e INPI)[9].

Observou-se que os desenvolvimentos tecnológicos para pirólise, encontrados por meio desta pesquisa, não se restringiram a processos de craqueamento térmico. Na verdade, a orientação das pesquisas é para o craqueamento termo-catalítico, que, em alguns casos, aproxima-se mais das tecnologias de craqueamento catalítico fluido do que da pirólise. Entende-se que esta seja uma tendência, dado que os processos catalíticos operam em condições mais brandas e com menor consumo de energia. Das patentes pesquisadas, destacam-se:

- A patente AU2010263029, de 19/01/2012, de Atul G. Kelkar e Prasad V. Bhat, intitulada "*Thermo-catalytic cracking for conversion of higher hydrocarbons into lower hydrocarbons*", que descreve processos, dispositivos e sistemas para a conversão de hidrocarbonetos complexos, como plásticos pós-uso, lamas de petróleo, óleo vegetal, dentre

[9] Devido ao período de sigilo de 18 meses para as patentes, ao tempo necessário para indexação às bases de dados e ao fato da pesquisa ter sido realizada até julho de 2012, os dados de 2011 e 2012 estão incompletos para esta e para as demais tecnologias estudadas neste capítulo.

outros, em hidrocarbonetos básicos, que podem ser usados como combustíveis ou matérias-primas para uma variedade de usos industriais e domésticos.

- A patente CZ302708, de 14/09/2011, de Jiri Kolena, David Kubicka, Jaromir Lederer e Gustav Eebor, intitulada "*Process for preparing mixture of ethylene and propylene from renewable resources",* torna possível preparar uma mistura de eteno e de propeno por transformação catalítica de matérias-primas renováveis. Uma mistura de *n*-alcanos pode ser submetida à pirólise na presença de vapor, produzindo uma mistura contendo pelo menos 47%p de etileno e pelo menos 16%p de propeno. Os recursos renováveis mencionados podem ser constituídos por óleos e gorduras vegetais. O presente invento é caracterizado por converter pelo menos uma matéria-prima renovável por catálise, na presença de hidrogênio, em uma mistura de hidrocarbonetos gasosos e líquidos, água, CO e CO_2.

- A patente CN101343557, de 14/01/2009, de Li Yang, Guan Minghua, Liu Jihua, Niu Shikun, Liu Tao e Li Shicai, intitulada "*Method for preparing high-quality ethylene raw material with petroleum naphtha hydrogenation*", descreve um método para preparação de matéria-prima para produção de eteno, por meio de hidrotratamento. O método utiliza uma mistura de nafta e óleo de origem animal e vegetal como matéria-prima e, sob a condição de hidrorefino, a carga e hidrogênio são misturados e conduzidos à seção reacional. O produto formado apresenta baixo teor de enxofre, nafta com melhor qualidade para craqueamento e o hidrogênio não reagido pode ser reciclado.

Além destas patentes, há a pesquisa do Dr. George Huber, co-fundador da Anellotech, que consta no monitoramento da CGEE, mostrado no capítulo 6, e que estuda a pirólise de biomassa para produção de gasolina renovável. Esta pesquisa poderia ser orientada à produção dos petroquímicos básicos benzeno, tolueno e xilenos e poderia conduzir a um depósito de patente em breve, se já não houver algum em sigilo.

A realização das buscas no site do INPI pelas classificações internacionais C07C4/00 e C07C2/00, com os filtros "óleo vegetal", "biomassa" e "renovável", conduziram à patente americana PI0609771-5 A2, relativa à produção de biocombustível, depositada no Brasil. Realizou-se, outrossim, uma busca exclusiva com as palavras-chave "craqueamento" e "óleo vegetal", que resultou em apenas quatro patentes brasileiras sobre este campo tecnológico no horizonte de pesquisa, sendo que uma delas foi depositada apenas no exterior. As três patentes depositadas no Brasil estão relacionadas à produção de biocombustíveis: a PI0404310-3 A2, relativa à produção de biocombustíveis; a PI0804124-5 A2, relativa à produção de biodiesel; e a PI0502577-0 A2, também referente à produção de biocombustível, mas associada ao uso da tecnologia de *fluid catalytic cracking* (FCC). As duas primeiras não trazem aplicações para

indústria petroquímica, ao passo que a última, descrita no subcapítulo 4.4, poderia trazer, já que o processamento de óleos vegetais no FCC produz propeno.

Já a patente brasileira depositada no exterior WO0168243, de 20/09/2001, de Camilo Machado, intitulada "*Catalyst for thermal cracking of vegetable and mineral oils, plastics, rubbers and dehydration of castor oil*", descreve a síntese de um catalisador a base de substâncias húmicas, para uso em reações de craqueamento termo-catalítico a temperaturas inferiores a 400ºC de óleos vegetais e minerais e de polímeros, tais como plásticos e borrachas naturais ou sintéticos. A preparação do catalisador baseia-se em uma reação química de substâncias húmicas na presença de uma base, de preferência NH_4OH.

4.3 Reforma catalítica

A reforma catalítica é um processo que tem por objetivo promover o rearranjo molecular de hidrocarbonetos contidos em algumas correntes de petróleo para valorizá-las. Esta tecnologia pode ser orientada para a produção de combustíveis de alta qualidade ou para a produção de petroquímicos básicos. Em ambos os casos, ocorre a transformação química de uma corrente com elevado teor de hidrocarbonetos naftênicos em aromáticos e alquilaromáticos (ABADIE, 2008).

No caso do objetivo ser a produção de combustíveis, a meta é a elevação da octanagem da corrente até os níveis desejados. O benzeno nela presente é retirado até o alcance dos níveis aceitáveis e, em seguida, a corrente é enviada ao *pool* de naftas, onde será misturada para produção de gasolina.

Quando projetada para produção de petroquímicos básicos, a reforma tem como meta a produção específica de benzeno, tolueno e os xilenos (orto, meta e para, sendo este o de maior importância econômica).

Ainda segundo Abadie (2008), o processo de reformação consiste na passagem de uma mistura de hidrocarbonetos e hidrogênio sobre um catalisador de metal nobre (Platina/Rênio ou Platina/Paládio em suporte de alumina) à temperatura de aproximadamente 500ºC e, à pressão de trabalho entre 10 e 40 kgf/cm².

As unidades de reforma catalítica são constituídas por três etapas fundamentais: etapa de pré-tratamento, etapa de reformação e etapa de estabilização. O objetivo do pré-tratamento é proteger o catalisador da etapa de reforma e assegurar que impurezas presentes na carga da unidade como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais, não reduzam sua atividade e a produção

de reformado. Nesta etapa do processo, a carga é alimentada com hidrogênio a temperatura e pressão elevadas e os compostos orgânicos contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio são reduzidos a H_2S, NH_3 e H_2O, respectivamente. Os metais pesados depositam-se sobre o catalisador da etapa de pré-tratamento (geralmente óxidos de cobalto e molibdênio sobre γ-alumina), desativando-o ao longo da campanha de operação (ABADIE, 2008).

Na etapa de reformação propriamente dita a carga pré-tratada é alimentada com hidrogênio em uma bateria de fornos e reatores, arranjados de forma intercalada, para que os fornos entreguem a energia necessária para as reações. O reator contém catalisador de metal nobre, que promove um conjunto de reações, das quais Abadie (2008) cita:

- Desidrogenação de hidrocarbonetos naftênicos a aromáticos, fortemente endotérmicas, que ocorrem muito rapidamente, predominantemente no primeiro reator.

- Isomerização de hidrocarbonetos naftênicos, menos rápidas e ligeiramente exotérmicas, que ocorrem predominantemente no segundo reator.

- Desidrociclização de hidrocarbonetos parafínicos, lentas, fortemente endotérmicas que também ocorrem no segundo reator, podendo ocorrer no último.

- Isomerização de hidrocarbonetos parafínicos, levemente exotérmicas, rápidas, que se passam nos primeiros reatores.

- Hidrocraqueamento de parafinas e naftênicos, reações altamente exotérmicas, muito lentas e que não são convenientes ao processo.

Um diagrama da ARCO, apresentado por (ABADIE, 2008), sintetiza o conjunto de reações:

$$\begin{array}{l}
\text{"Nafênicos} \xleftrightarrow{\textit{Rápida}} \text{Aromáticos} \xrightarrow{\textit{Rápida}} \text{Aromáticos Leves} \\
\textit{Lenta} \updownarrow \\
\text{Parafínicos} \xrightarrow{\textit{Lenta}} \text{Parafínicos Leves} \\
\textit{Rápida} \updownarrow \\
\text{Isoparafínicos} \xrightarrow{\textit{Lenta}} \text{Parafínicos Leves"(ABADIE, 2008, p.72).}
\end{array}$$

Abadie (2008) descreve a etapa de estabilização como a etapa na qual são separadas as correntes gasosas da líquida, denominada reformado catalítico. Inicialmente, a carga passa por um vaso para separação da corrente gasosa rica em hidrogênio, que é destinada a um compressor e será o gás de reciclo do processo, e outra corrente que é encaminhada à torre estabilizadora. Pelo topo da coluna desta etapa saem o gás combustível e uma corrente contendo hidrocarbonetos (C_3 e C_4), que são separados e enviados para queima e *pool* de GLP, respectivamente. O reformado é enviado para as colunas de separação, onde serão separados o Benzeno, Tolueno, Xilenos e o *booster* de octanagem (enquadrado como gasolina de alta

qualidade). A etapa de estabilização também promove o contato do efluente da etapa de reforma com a carga de entrada na etapa de pré-tratamento para recuperação energética.

A Figura 21, adaptada de Abadie (2008), mostra um fluxograma simplificado contendo as três seções do reformador, além de um perfil de temperaturas dos reatores, nela representados. Observa-se neste perfil a redução da temperatura de saída dos reatores do primeiro ao último, o que representa a diminuição das reações endotérmicas ao longo da unidade, e, por conseguinte, a evolução da conversão da carga aos compostos aromáticos.

Do mesmo modo como fora relatado para a pirólise, a unidade de aromáticos é intensiva em energia, podendo o consumo estimado para esta unidade ser visto na Tabela 8, cujos dados são apresentados pela IEA (2007).

Tabela 8: Consumo energético na unidade de reforma catalítica (IEA, 2007).

SEC	GJ / t
Processamento dos aromáticos	5-10
Extração do benzeno	1,5
Cristalização do p-xileno	0,8

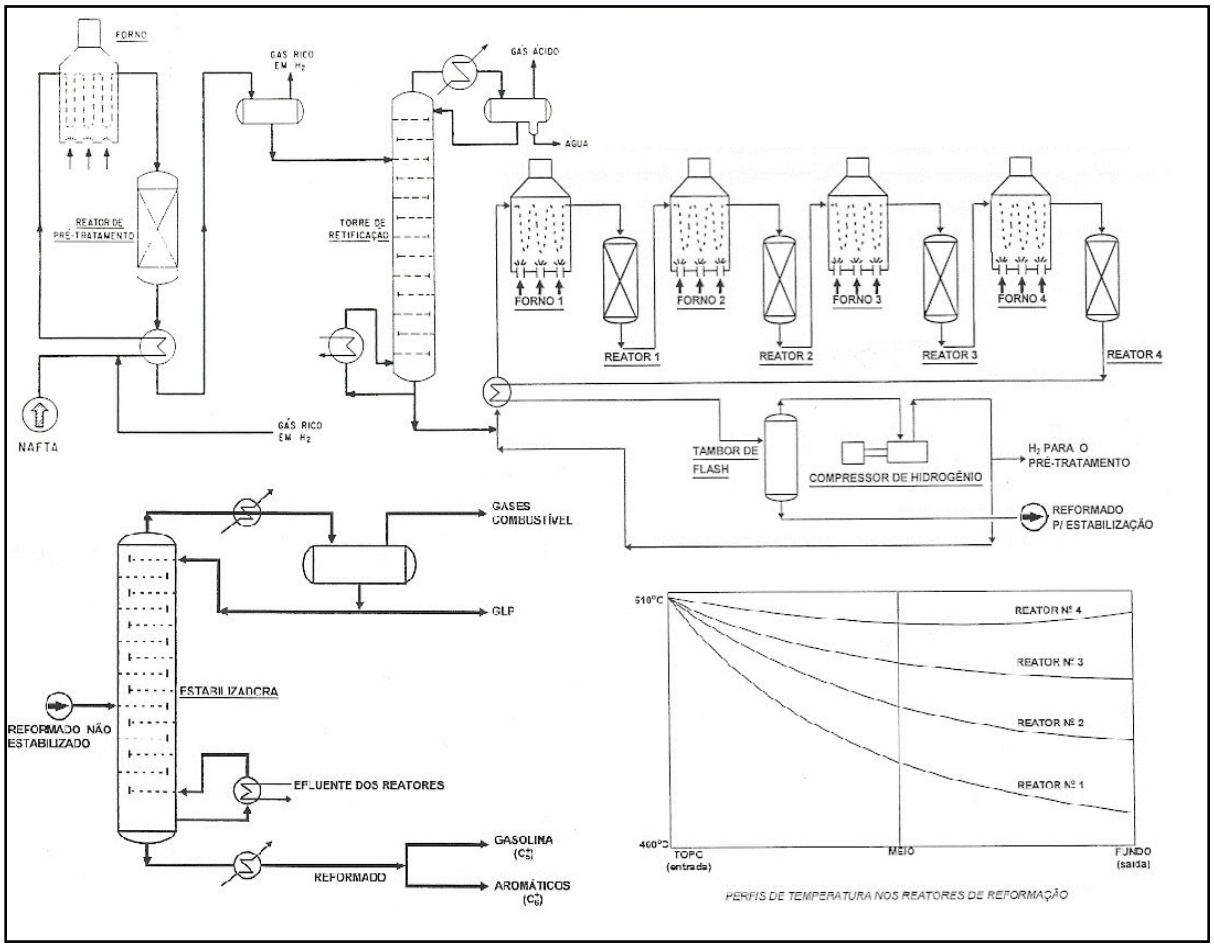


Figura 21: Fluxograma simplificado de uma unidade de reforma catalítica (ABADIE, 2008).

Realizando-se o levantamento tecnológico para o processo de reforma catalítica por meio de buscas de artigos nas principais bases de dados mencionadas no capítulo 1, com as palavras-chave "reforma catalítica" e "biomassa", assim como suas correspondentes na língua inglesa "*catalytic reforming*" e "*biomass*", pôde-se notar que o interesse neste tema elevou-se muito nos últimos anos, sobretudo relativamente à reforma a vapor para produção de gás de síntese, processo também denominado reforma, que não foi abordado nesta dissertação, mas um referencial teórico para este pode ser encontrado na tese de Lima Neto (2009). Por meio da prospecção realizada, observou-se que no Brasil houve pouca mudança em relação ao número de publicações sobre o tema ao longo da década, como é mostrado na Figura 22. Ressalta-se que em 2011 houve 170 publicações no mundo e em 2012, até julho, 48 novas publicações, enquanto que no Brasil nos mesmos períodos foram contabilizadas 6 e 2 publicações, respectivamente.

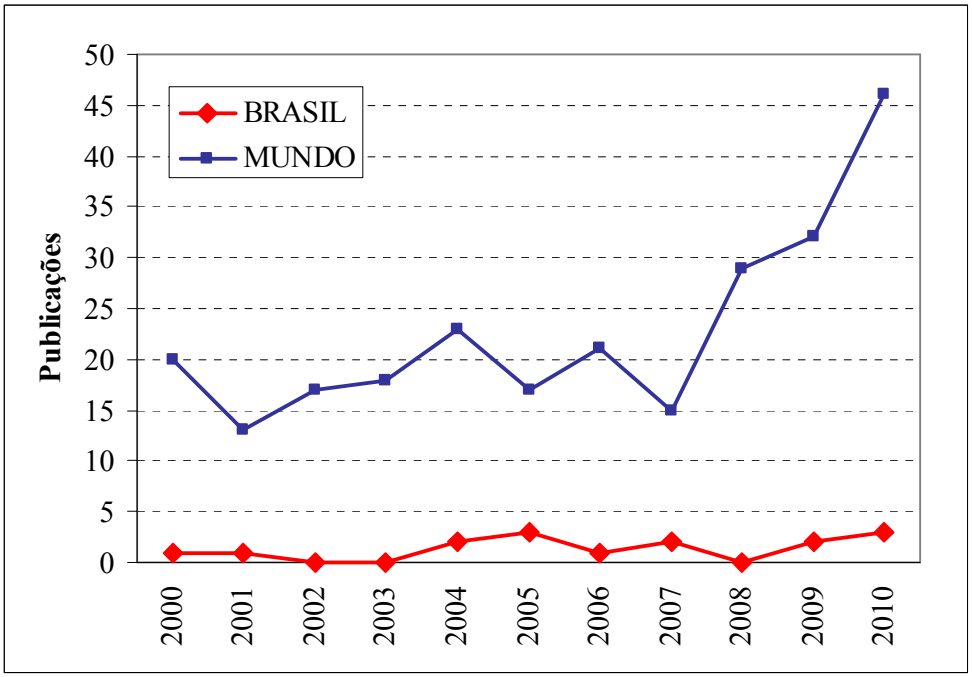


Figura 22: Número de publicações anuais sobre reforma catalítica, excluindo-se *conference papers* (elaboração própria).

Os principais motivadores das publicações encontradas são a obtenção de hidrogênio, a obtenção de eficiência energética nos processos, melhorias na refinação de petróleo, com a maximização de integração de correntes, e a melhoria da produtividade. Para sustentar os desenvolvimentos nos processos de reforma, o estudo e a proposta de novos catalisadores são fundamentais, o que justifica o grande volume de pesquisa nesta área. O gráfico da Figura 23 apresentou a distribuição dos artigos publicados na última década por seus respectivos periódicos científicos, fornecendo uma ideia dos temas das pesquisas. Notou-se que o

aproveitamento de biomassa nos processos de reformação de nafta, em co-processamento com as cargas típicas do refino, não está sendo explorado, e que a relação das matérias-primas renováveis com as tecnologias de reforma a vapor segue a linha de gaseificação para produção de gás de síntese.

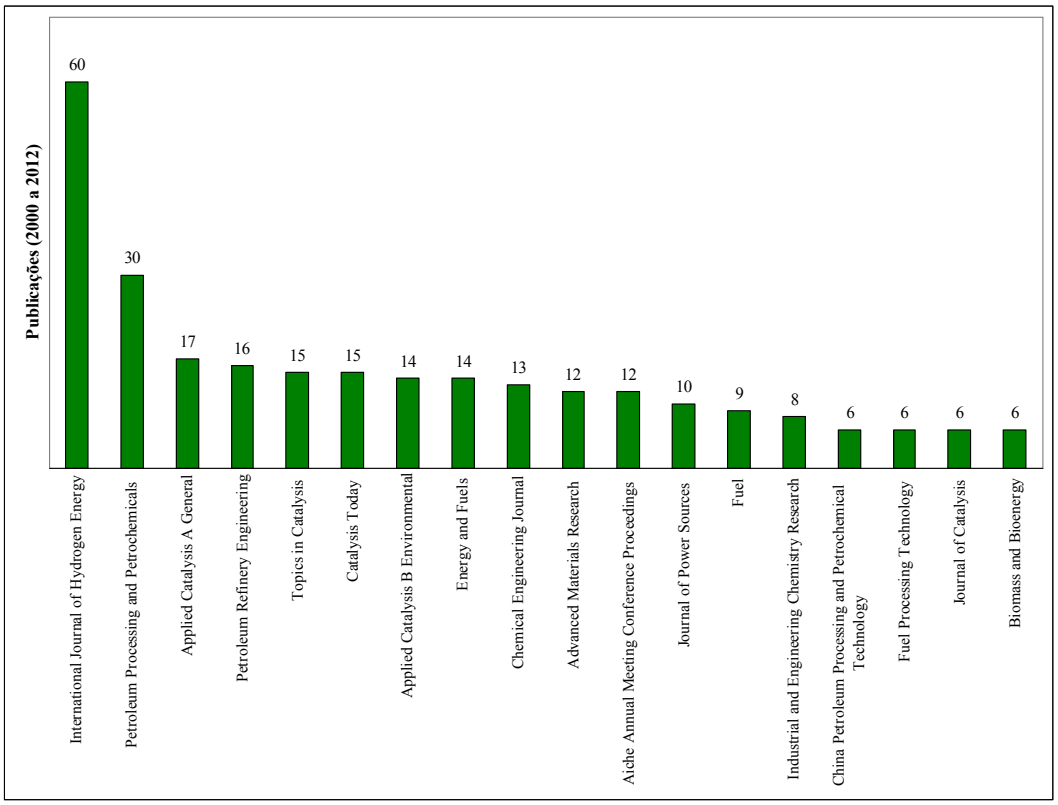


Figura 23: Número de publicações na última década sobre reforma catalítica por periódicos científicos (elaboração própria).

Com os dados extraídos da pesquisa identificaram-se os países onde houve mais publicações sobre o tema, dos quais se destaca, com grande vantagem, a China, como mostrado na Figura 24. Este fato pode ser explicado pelo grande interesse deste país na produção de derivados químicos a partir da gaseificação de carvão seguida pela síntese de Fischer-Tropsh[10], devido às suas grandes reservas e à proporção do uso deste fóssil na sua matriz energética.

[10] A síntese Fischer Tropsh refere-se ao processo catalítico de produção de diferentes hidrocarbonetos a partir do monóxido de carbono e hidrogênio.

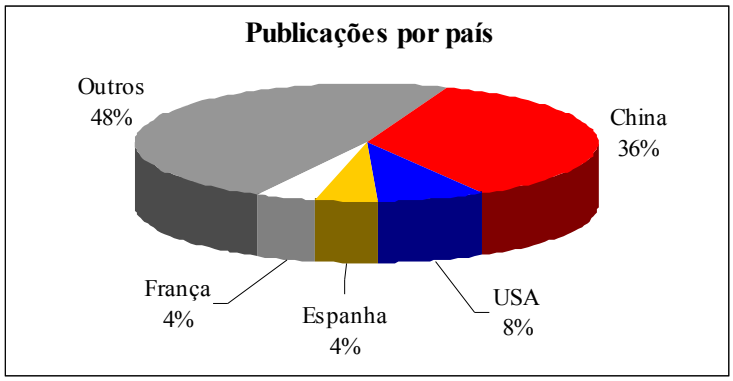


Figura 24: Distribuição das publicações por país, incluindo os *conference papers* no período de 2000 a 2012 (elaboração própria).

Na pesquisa sobre a propriedade intelectual, realizada segundo a metodologia explicada no capítulo 1, de posse da classificação internacional de patentes para reformadores de nafta (C10G 35/00), pôde-se identificar a evolução do número de patentes sobre o tema nos últimos 12 anos, mostrada na Figura 25. A limitação desta pesquisa às palavras-chaves "*vegetable oil*", "*biomass*" e "*renewable*" conduziu a apenas três patentes, não relacionadas a reformadores de nafta, sendo uma referente à gaseificação para reforma a vapor, outra referente ao craqueamento de lignina e a terceira referente a um processo fermentativo.

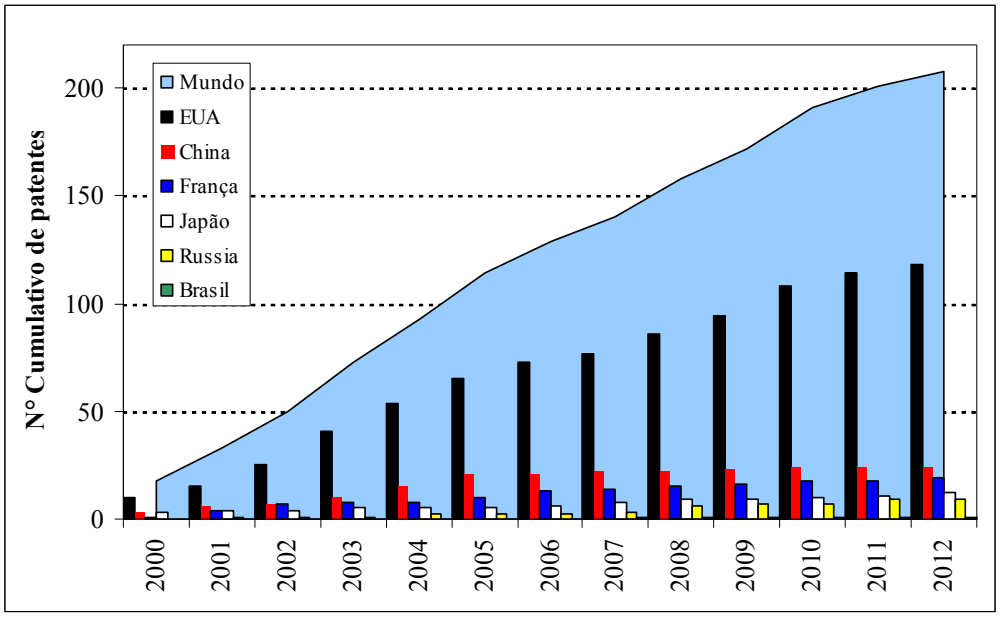


Figura 25: Evolução do número de patentes sobre reforma catalítica de nafta na última década (elaboração própria a partir de informações da Espacenet).

Não foram encontradas patentes que descrevessem o processamento ou o co-processamento de materiais renováveis em reformadores de nafta. A maior parte das inovações propostas sobre o processamento destes materiais sugeriram, além do

craqueamento e do hidrocraqueamento, a gaseificação dos materiais que contivessem base aromática. Em relação à produção de hidrocarbonetos aromáticos leves, originários de produtos renováveis, encontram-se, além da mencionada tecnologia da Anellotech, o craqueamento e o hidrocraqueamento de lignina. As patentes encontradas seguem a linha da patente de Huibers e Parkhurst (1983), que procura utilizar lignina ou licor negro, subproduto das indústrias de papel e celulose, para a produção de benzeno, tolueno, xilenos e fenol, dentre outros.

- A patente KR101101179 de 03/01/2012, de In Kyu Song, Hai Woong Park e Sun Young Park, intitulada *"Novel metal catalyst supported on cation-exchanged heteropolyacid for lignin compounds decomposition and decomposition method of lignin compounds using said catalyst",* descreve um processo de decomposição da lignina utilizando um novo catalisador suportado para obtenção de aromáticos leves como o benzeno e o fenol. Segundo a patente, o processo pode ser conduzido em condição de baixas pressões (5 a 50 atm) e temperaturas inferiores a 300ºC.

- A patente US2011189740 de 04/08/2011 de Toru Ishibashi, intitulada *"Catalyst for the decomposition of lignin, method for the preparation of alcohols and organic acids, method for the preparation of lignin-decomposition products, catalyst for the decomposition of aromatic hydrocarbons, method for releasing hydrogen ions, as well as porphyrin",* relata o desenvolvimento de tecnologia para decomposição da lignina em alcoóis e ácidos orgânicos e de um catalisador baseado em porfirina para esta finalidade.

- A patente JP2011127022, de 30/06/2011, de Wataru Kobayashi e Yasushi Hara, intitulada *"Method for producing aromatic compound from lignin",* descreve um método para produção de compostos aromáticos como benzeno e tolueno a partir de tratamento térmico da lignina na presença de uma zeólita ou alumino-silicato suportados em pelo menos um metal.

- A patente CN101824330 de 08/09/2010, de Deng Li, Fu Yao, Guo Qingxiang e Zhao Yan, intitulada "*Catalytic thermal cracking method for lignin",* propõe o craqueamento termocatalítico da lignina com o uso de uma peneira molecular como catalisador. O procedimento descrito envolve o pré-aquecimento da peneira molecular entre 200 e 300ºC, a adição gradual da lignina à peneira molecular e a condução da reação química sob a temperatura de 500 a 800ºC em atmosfera inerte. Da composição dos produtos líquidos obtidos, fazem parte de 70 a 80%m da mistura, benzeno, tolueno, etilbenzeno e naftaleno. Da composição dos gases obtidos fazem parte mais 90%m de metano e monóxido de carbono e dos resíduos sólidos obtidos cerca de 80%m de carbono.

- A patente WO2011138357, de 10/11/2011, de Roman Prochazka, Stefan Bitterlich, Otto Machhammer, Stephan Deuerlein, Dirk Klingler, Emmanouil Pantouflas, Alois Kindler, Bernd Zoels, Joachim Werther, Ernst-Ulrich Hartge, Peng Wang, Bernhard Schult, Frank Rimoschat e Heiko Rohde, intitulada "*Method for producing at least one low-molecular-weight aromatic valuable material from a lignin-containing starting material*", descreve um método para a produção de compostos aromáticos de baixo peso molecular de interesse econômico a partir de material contendo lignina.

No Brasil, as buscas sobre a reforma catalítica de biomassa para produção de compostos aromáticos também não mostraram resultados. As duas patentes relacionadas ao tema seguem a mesma linha daquelas descritas anteriormente e se baseiam no aproveitamento da lignina como material de partida. São elas:

- A patente PI0711520-2 A2, de 08/11/2007, de Wlodzimierz W. Zmierczak; Jan D. Miller, intitulada "Processos para conversão catalítica de lignina para biocombustíveis líquidos e biocombustíveis", descreve um processo para conversão catalítica da lignina resultando em sua despolimerização parcial, seguida por hidrodesoxigenação. O produto resultante pode ser processado por hidrocraqueamento e convertido em combustíveis.

- A patente PI0403445-7 A2, de 23/07/2004, de Cesar Augusto Moraes de Abreu e Fernando Gazelli Sales, intitulada "Processo catalítico heterogêneo contínuo para a produção de aldeídos aromáticos obtidos a partir do licor negro lignínico do bagaço de cana-de-açúcar", mostra um processo contínuo, com meio reacional trifásico, composto pela lignina do bagaço de cana-de-açúcar solubilizado em meio alcalino, com catalisador de paládio suportado em gama alumina em suspensão e ar atmosférico. Este processo foi concebido em reator trifásico do tipo leito fluidizado, que conduziu a rendimentos de 12% em aldeídos aromáticos sob as seguintes condições reacionais: 4 kgf/cm², 120°C, vazão de solução lignínica de 5 L/h, vazão da fase gasosa de 1000 L/h e carga catalítica de 4%p.

A ausência de publicações e patentes relacionadas ao uso do processo de reformação catalítica para produção de compostos aromáticos a partir de materiais renováveis pode ser função da indisponibilidade de material renovável com características naftênicas para ciclização, bem como função das suas características operacionais, que não tolerariam um nível de contaminantes elevado nos catalisadores, geralmente presentes em cargas inconstantes de biomassa. Ademais, este processo não teria as condições de severidade necessárias para hidrocraquear materiais contendo cadeias alquil aromáticas, as quais poderiam ser atendidas em um processo de hidrocraqueamento.

4.4 Craqueamento catalítico

4.4.1 Introdução

O craqueamento catalítico é uma unidade típica de refino com objetivo de aumentar a produção de gasolina, que por sua vez gera como co-produto o propeno utilizado na petroquímica. Trata-se do segundo principal processo produtor de propeno, respondendo por 29% da produção mundial, apenas atrás da pirólise, produtora de 68% do total (AITANI, 2006). Atualmente, o craqueamento catalítico é o processo de conversão química mais utilizado no refino de petróleo no mundo, com processamento diário de 10,6 MMBPD. Dois principais fatores aumentaram sua utilização nas últimas décadas: o esgotamento de reservas de petróleo tradicionais e a crescente demanda por gasolina. Em média, um barril de petróleo contém naturalmente o equivalente a 20% em gasolina, mas a demanda é de aproximadamente 50% de cada barril. Isso mostra a necessidade da utilização de processos de conversão química para aumentar sua produção (AL-KHATTAF, 2012).

A carga típica desta unidade é o gasóleo proveniente da coluna de destilação a vácuo de petróleo, que seria utilizado como óleo combustível, caso não fosse processado. O objetivo principal de uma unidade de craqueamento é quebrar hidrocarbonetos de alto peso molecular em moléculas menores de menor ponto de ebulição, especialmente gasolina. Este processo também aumenta muito a produção de GLP, podendo ser utilizado para maximização deste produto. Além disso, a quebra de moléculas produz muitos hidrocarbonetos olefínicos e, consequentemente, a produção de propeno nestes equipamentos é elevada (ABADIE, 2008). Este é o fato que torna esta operação de refino interessante para a petroquímica.

Originalmente, foi utilizado o craqueamento térmico para processar gasóleos pesados, mas, com a descoberta de processos catalíticos de maior rendimento e com a produção de naftas de maior octanagem, este processo caiu em desuso. Atualmente, a unidade de craqueamento catalítico é conhecida como FCC, sigla derivada de Fluid Catalytic Cracking (AL-KHATTAF, 2012).

4.4.2 Breve Histórico

A ideia de quebrar grandes hidrocarbonetos começou no final do século XIX, quando se descobriu que as grandes moléculas quebravam quando submetidas a altas temperaturas.

Isto foi a centelha para o desenvolvimento do craqueamento térmico que levou ao processo de Burton, comercializado e posto em operação pela primeira vez em 1913. O desenvolvimento de unidades de craqueamento revolucionou o refino, o que levou a uma rápida mudança no pensamento sobre o processamento de petróleo. Neste contexto, a importante descoberta de que um catalisador a base de cloreto de alumínio tornava o processo mais fácil, permitindo a operação a temperaturas e pressões menores, acelerou ainda mais as mudanças no refino. A grande desvantagem deste processo era a perda do catalisador, caro, devido ao coque formado em sua superfície. Assim, um sistema de regeneração foi o próximo passo no desenvolvimento de uma unidade de craqueamento melhor (AL-KHATTAF, 2012).

Em 1930, a Exxon teve um papel de liderança na produção da unidade FCC. Pesquisadores descobriram que um catalisador finamente dividido se comportava como um fluido, quando misturado ao vapor de óleo. Esta idéia possibilitou a circulação contínua do catalisador através de um regenerador e do reator. Então, em 1942, a primeira unidade de FCC foi comercializada (AL-KHATTAF, 2012).

4.4.3 O processo

As matérias-primas utilizadas na unidade de FCC incluem tipicamente o gasóleo de vácuo, com faixas de ponto de ebulição de 340-530°C. A gama de matérias-primas alimentadas a um FCC é limitada pelo ponto de ebulição superior (AL-KHATTAF, 2012).

As características das cargas que mais afetam a unidade de FCC são o resíduo de carbono, metais, enxofre e nitrogênio. O resíduo de carbono dá um alto rendimento de coque, o que diminui a atividade do catalisador. Metais e nitrogênio na alimentação também reduzem a atividade do catalisador, e o enxofre é liberado como SO_2, H_2S (AL-KHATTAF, 2012).

Segundo Abadie (2008), uma unidade típica de FCC é dividida em quatro seções:

> "- Seção de reação: local onde se passam as reações do processo, sendo composta de equipamentos de reação e regeneração do catalisador.
> - Seção de fracionamento: recebe o efluente do reator e fraciona em vários produtos. Recupera também uma parte dos gasóleos não convertidos, reciclando-os ao conversor.
> - Seção de recuperação de gases: recebe as frações leves convertidas e as fraciona em nafta de craqueamento (gasolina), GLP e gás combustível. Possui também uma torre que possibilita o desmembramento do GLP em duas correntes: C3 (propano e propeno) e C4 (butanos e butenos).
> - Seção de tratamentos: trata a gasolina, GLP e gás combustível de modo a torná-los produtos comercializáveis ou aptos para sofrer, em etapas posteriores, transformação em outros produtos. Nela, o teor de enxofre dos produtos acima citados é sensivelmente reduzido" (ABADIE, 2008, p. 50).

A seção de reação é composta por quatro equipamentos principais: *riser*, *striper* e regenerador. No *riser* são alimentados o catalisador originário do regenerador a 700°C e o gasóleo proveniente da destilação a vácuo, pré-aquecido. Ao entrarem em contato, a corrente vaporiza e se iniciam as reações na superfície e poros do catalisador. A corrente segue à seção de *stripping*, onde vapor é injetado para retirar o óleo dos poros do catalisador. As reações de craqueamento prosseguem até a chegada ao reator, no qual há ciclones para separação dos sólidos suspensos na corrente gasosa. O catalisador é conduzido ao regenerador e a corrente gasosa enviada à seção de fracionamento. É do regenerador que o sistema recebe energia para funcionamento, pois o coque depositado na superfície do catalisador é queimado, com injeção de ar no fundo do equipamento, aquecendo o catalisador à sua temperatura de entrada no *riser*. Os gases de combustão passam por ciclones para impedir que material particulado seja liberado; o CO da combustão incompleta é enviado a uma caldeira específica para combustão e recuperação energética (ABADIE, 2008).

A Figura 26 mostra a representação esquemática do equipamento e da disposição de seu conjunto de ciclones.

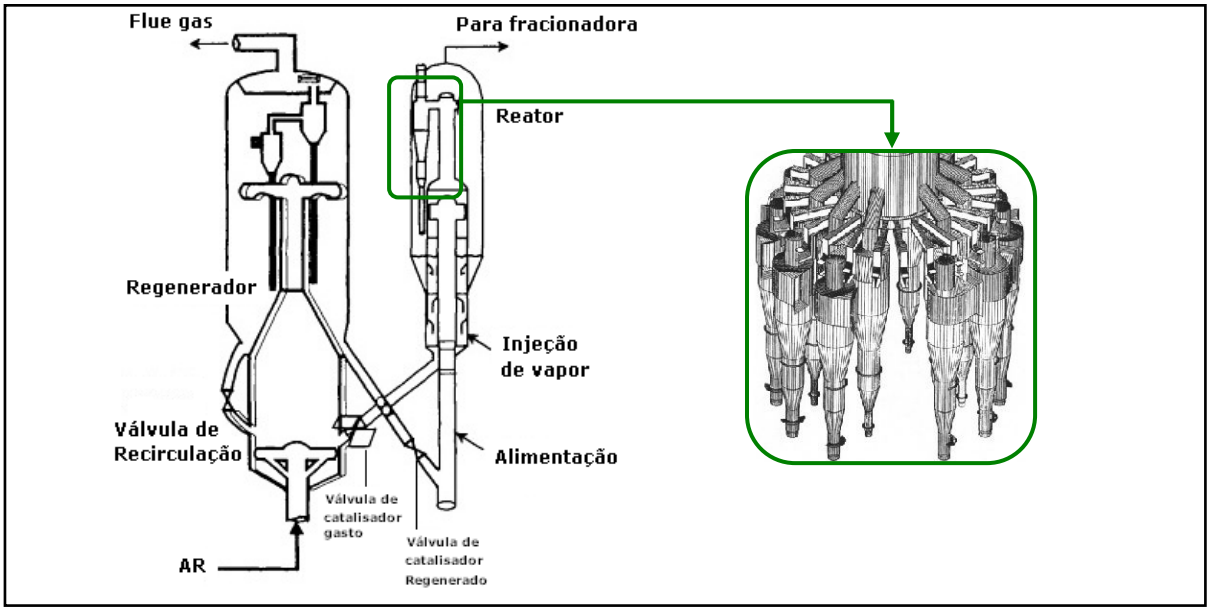


Figura 26: Representação esquemática da seção de reação de uma unidade de FCC (SADEGHBEIGI, 2000).

A seção de fracionamento, como mencionado, separa o efluente nas correntes de interesse que seguirão para outras etapas de separação e tratamentos. Em resumo, nesta etapa o efluente é segregado em gases, gasolina, óleo leve de reciclo (LCO), óleo pesado de reciclo (HCO), óleo clarificado, além da borra que é reciclada. Na Figura 27, pode-se ver a representação esquemática deste processo conjugado, com a seção de recuperação de gases.

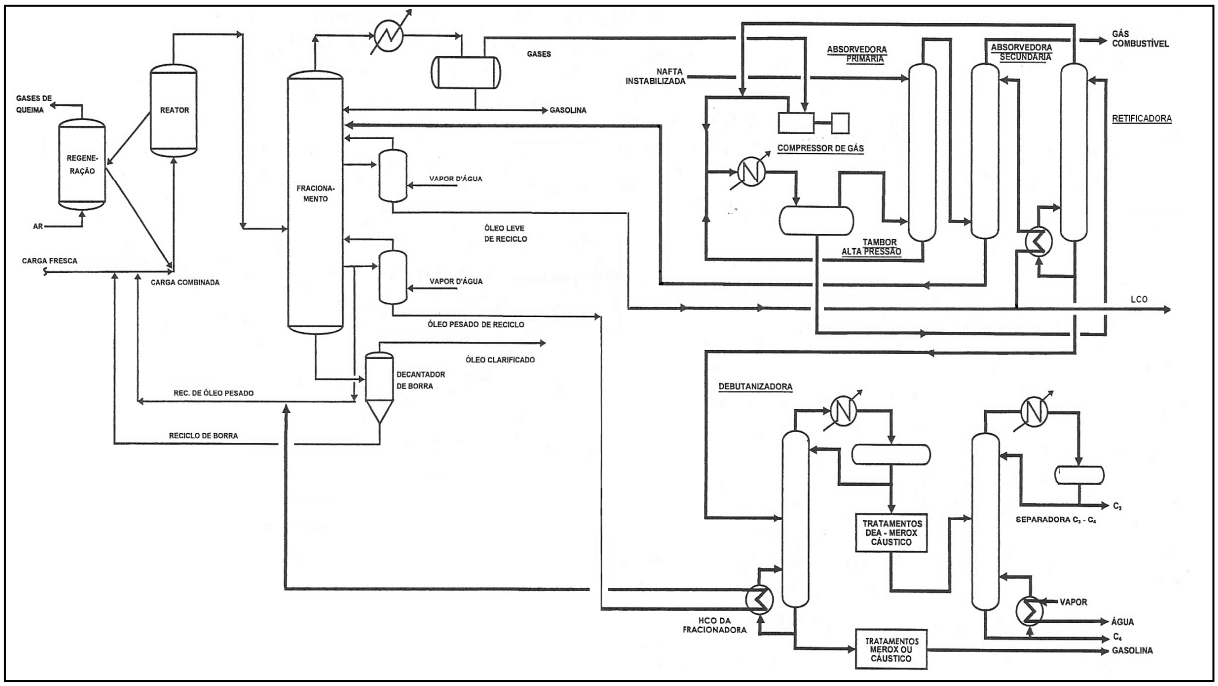


Figura 27: Representação esquemática da seção de fracionamento e de recuperação de gases de uma unidade de FCC (ABADIE, 2008).

A seção de recuperação de gases, fundamental para a produção de GLP ou de petroquímicos básicos, inicia-se com a compressão e resfriamento do gás da seção de fracionamento. Devido a isso, os hidrocarbonetos mais pesados da corrente (C_3 e C_4) se liquefazem, e os mais leves (C_1 e C_2) permanecem no estado gasoso. Este gás é conduzido a uma torre absorvedora com uma corrente de nafta não estabilizada e, caso ainda haja algum hidrocarboneto C_3^+, este será absorvido pela corrente de nafta instabilizada. Este processo pode arrastar consigo alguma nafta pelo topo da torre, que é removida em uma torre absorvedora secundária com óleo leve de reciclo frio, o qual retorna à fracionadora após a absorção. Em seguida, o gás combustível segue para tratamento com etanolaminas para remoção do H_2S (ABADIE, 2008).

Do fundo da torre absorvedora primária, a nafta não estabilizada segue, após mistura com os gases da seção de fracionamento e resfriamento, para o tambor de alta pressão. Deste tambor, a corrente líquida é conduzida para a retificadora, onde é ligeiramente aquecida para remoção de eventual C_2^+ restante. Os gases são removidos e a nafta que sai pelo fundo da torre é enviada à seção de debutanização. Esta operação é realizada para retirar o C_4^- da gasolina, enquadrar seu ponto de fulgor e ajustar a relação C_3/C_4 do GLP. A corrente contendo C_3/C_4 é enviada a uma torre separadora, onde são obtidas duas correntes, uma de propano e propeno e outra de butanos e butenos. Os hidrocarbonetos insaturados são indesejáveis para o GLP, pois favorecem a formação de goma e desenquadram as suas

especificações para mercado. O propeno e os butenos podem ser utilizados em processos petroquímicos ou no processo de alcoilação para produção de gasolina de elevada octanagem, sendo a primeira aplicação mais rentável (ABADIE, 2008).

Assim como mostrado para os processos anteriores, o consumo energético específico para uma unidade de FCC na produção de propeno foi de 51,5 GJ/t, de acordo com dados fornecidos pela IEA (2004). Segundo a mesma fonte, o rendimento de propeno varia de 5 a 12%, nestas unidades.

A unidade de FCC possui muita flexibilidade, dada principalmente pelos seguintes parâmetros de processo: atividade do catalisador, temperatura, relação catalisador/óleo, velocidade espacial e tempo de contato (AL-KHATTAF, 2012; ABADIE, 2008). Esta flexibilidade foi verificada Seidl, Borschiver, Santos e Leite (2012), que descrevem a utilização desta tecnologia para conversão de gasóleos em petroquímicos com algumas modificações, como maior temperatura reacional, menor pressão, alta razão catalisador/óleo e catalisador com alto teor de ZSM-5.

Nestas condições operacionais de maior severidade, esta unidade permite alto rendimento em propeno e a produção de nafta bastante aromática, desejável no processo de reforma catalítica.

Seidl, Borschiver, Santos e Leite acrescentam que "atualmente, existem diversas tecnologias de craqueamento catalítico para produção de petroquímicos, tais como *Deep Catalytic Cracking* (DCC), *Catalytic Pyrolysis Process* (CPP), *PetroFCC, High Severity FCC* (HSFCC) e *Downflow*" (SEIDL; BORSCHIVER; SANTOS; LEITE, 2012, p.107).

Realizando-se uma pesquisa nas bases de dados mencionadas no capítulo 1, com o uso da metodologia descrita no mesmo capítulo e através das palavras-chave "craqueamento catalítico fluido" ("FCC") e "petroquímico", assim como de suas correspondentes em inglês "*fluid catalytic cracking*" ("*FCC*") *e* ("*petrochemical*"), pôde-se identificar a evolução quantitativa das publicações sobre o tema, mostradas na Figura 28.

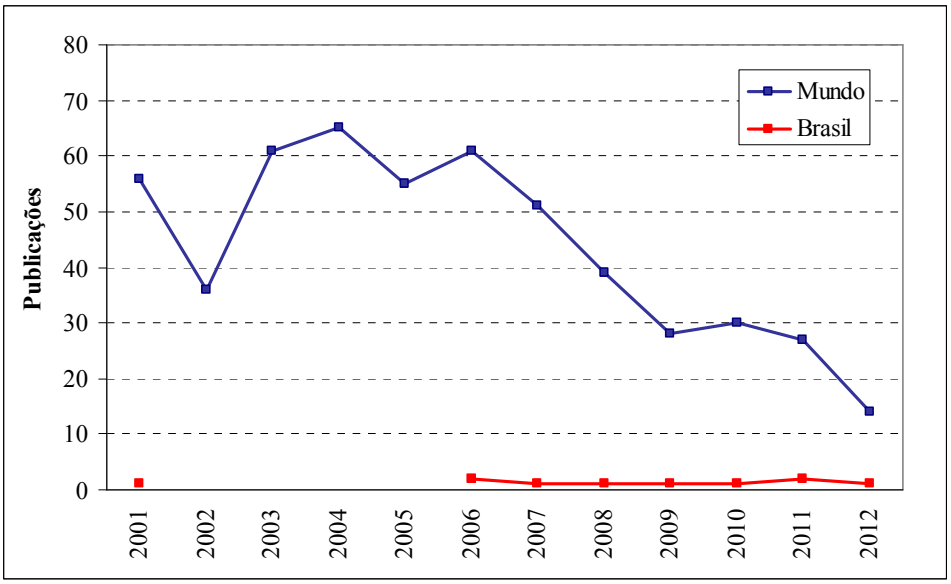


Figura 28: Evolução das publicações sobre FCC petroquímico (elaboração própria).

Os principais motivadores das publicações encontradas foram o aumento da produção de hidrocarbonetos olefínicos nestes equipamentos, como o propeno e o eteno, bem como os desenvolvimentos em catálise. O gráfico da Figura 29 apresenta os periódicos científicos com mais publicações sobre o assunto, e o gráfico da Figura 30, as instituições com maior número de publicações.

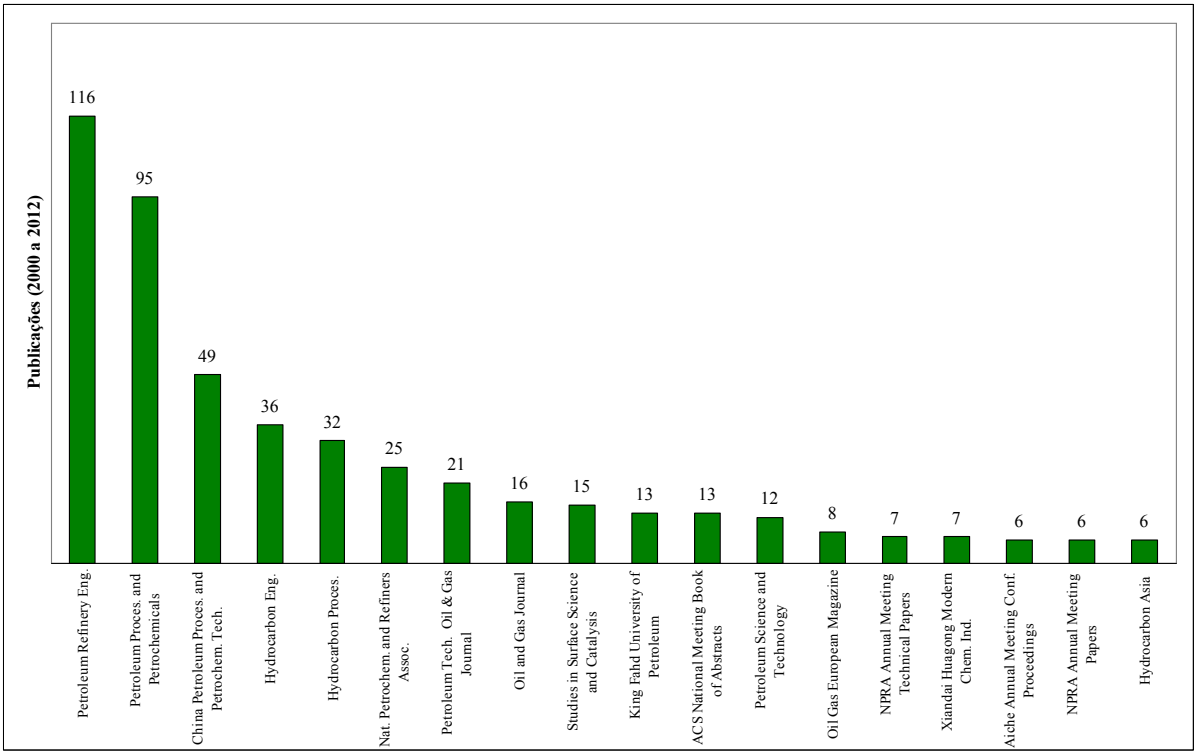


Figura 29: Número de publicações na última década sobre FCC petroquímico por periódicos científicos (elaboração própria).

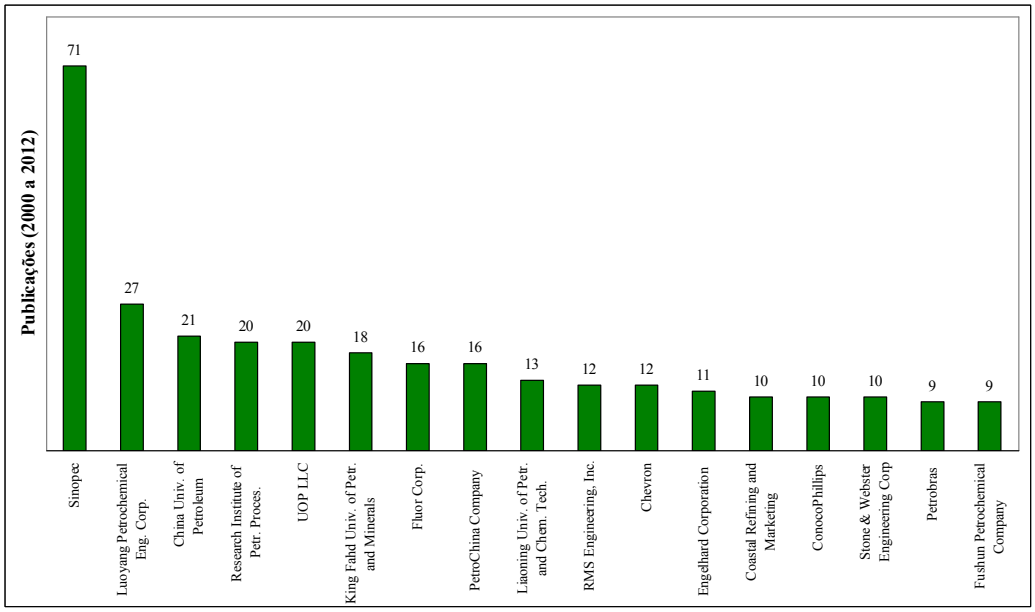


Figura 30: Publicações por instituição sobre o FCC petroquímico (elaboração própria).

Através de pesquisa nas bases de dados da Espacenet e INPI sobre o uso desta tecnologia para processamento de materiais renováveis, observou-se que embora não haja muitos depósitos de patentes relacionados ao assunto, seu número é crescente e que a participação brasileira foi relevante. A pesquisa, cujo resultado foi mostrado na Figura 31, foi realizada segundo a metodologia descrita no capítulo 1, com a classificação internacional de patente C10G11/00 (craqueamento catalítico, na ausência de hidrogênio, de óleos hidrocarbonetos), com restrição pelas palavras-chave *"vegetable oil"*, *"biomass"* e *"renewable"* no horizonte de 2000 a 2012.

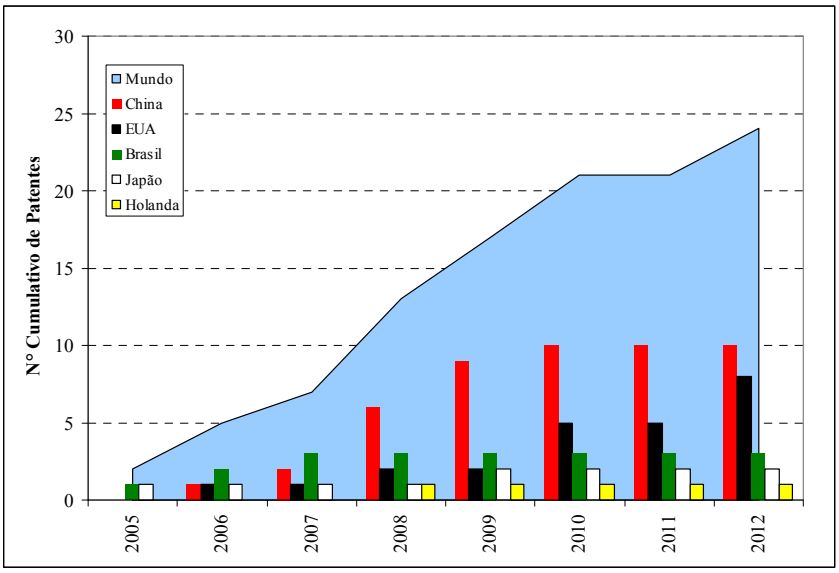


Figura 31: Número cumulativo de depósitos de patentes sobre processamento de matéria-prima renovável no FCC (elaboração própria a partir de informações da Espacenet e INPI).

Das patentes pesquisadas, observou-se que a maior parte tem por objetivo a produção de combustíveis renováveis, sendo as seguintes relevantes para indústria química:

- A patente US2012160741 de 28/06/2012, Kening Gong, Alexandru Platon, Terry S. Cantu e Daren E. Daugaard, intitulada "*Integrated FCC biomass pyrolysis/upgrading",* descreve um processo para craqueamento de biomassa baseado na utilização da unidade de FCC convencional para produção de combustíveis. Segundo a patente, uma mistura de solvente e biomassa, constituindo uma lama de partículas sólidas de biomassa dispersas no solvente, pode ser alimentada no *riser* do FCC, em único ou múltiplos pontos, onde ocorre a pirólise do material. Esta alimentação pode ocorrer conjuntamente com a alimentação de petróleo, que é feita na base do *riser.* A Figura 32, mostra o diagrama ilustrado na patente.

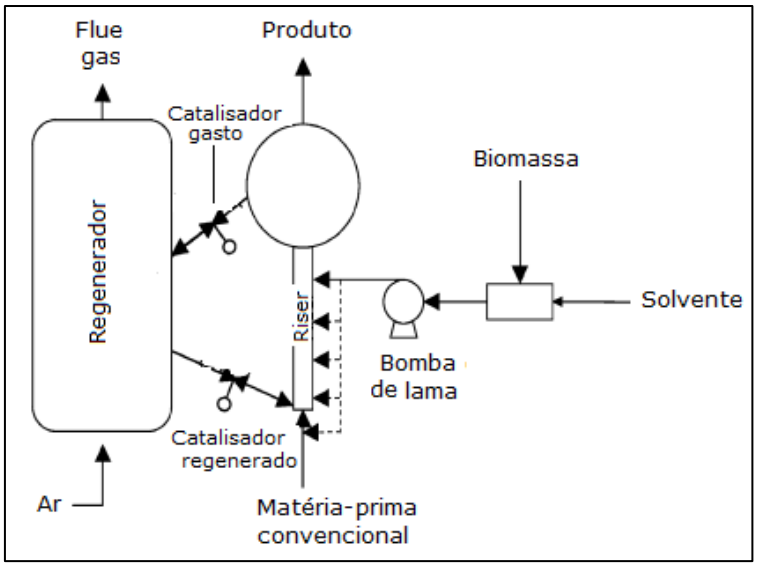


Figura 32: Representação esquemática do processamento de biomassa em unidade de FCC (CONOCOPHILLIPS COMPANY, 2012).

- A patente WO2010002886 de 07/01/2010, de Paul O'Connor e Steve Yanik, intitulada "*Producing fuel and speciality chemicals from biomass containing triglycerides and cellulose"*, traz um processo inovador para craqueamento da mistura de triglicerídeos e fibras celulósicas fazendo uso de quatro estágios para produção de biocombustíveis ou produtos químicos, como mostra a Figura 33. Contudo, este processo não utiliza a tecnologia convencional do FCC.

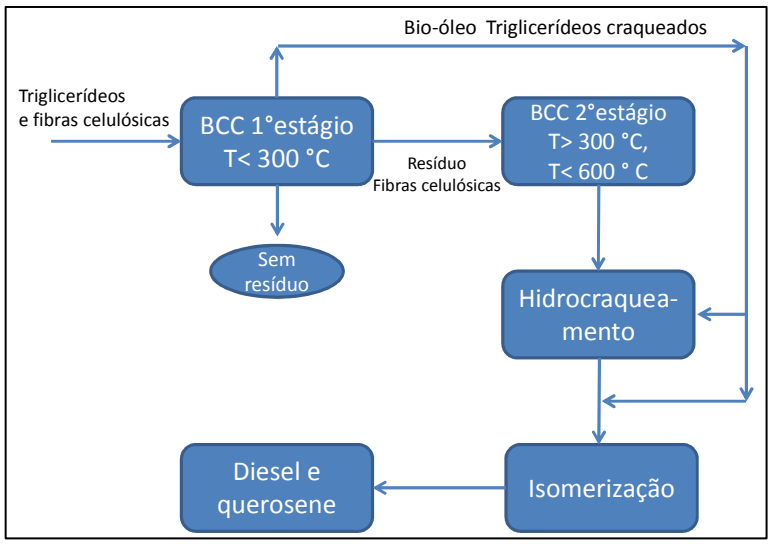


Figura 33: Processo para craqueamento de biomassa (KIOR INC; PAUL O'CONNOR; STEVE YANIK, 2010).

- A patente CN101337190, de 07/01/2009, de Xie Peng, Liu Zhongmin, Li Mingzhi, Zhang Jinling e Jiang Shujie, intitulada "*Catalyst for preparing low-carbon olefine by catalytic cracking using fluidized-bed and preparation method and use thereof*", descreve a síntese de um catalisador para produção de olefinas a partir do processamento de diversos tipos de óleos, incluindo os de origem vegetal, no FCC. O catalisador descrito compreende uma peneira molecular como componente ativo e uma matriz, sendo esta fosfato de alumínio não estequiométrico ou fosfato de alumínio não estequiométrico dopado com silício.

- A patente WO2006US39386 de 10/04/2008, de Terry L. Marker, intitulada "*Production of olefins from biorenewable feedstocks",* mostra um processo para a produção de olefinas a partir de matérias-primas renováveis. Este compreende primeiramente o pré-tratamento da matéria-prima, como, por exemplo, um óleo vegetal, para a remoção de contaminantes, tais como metais alcalinos, e, em seguida, o produto é alimentado em um FCC operado em condições de fornecer olefinas no intervalo de C2 a C5.

- A patente CN101113364, de 30/01/2008, de Li Chunyi, Tian Hua, Yang Chaohe, Ye Zhigang, Cai Sheng e Shan Honghong, intitulada "*Method for producing light-end products, ethylene and propylene by processing animal plant oil by catalytic cracking method*", refere-se a uma tecnologia para processamento de óleos vegetais e animais através do método de craqueamento catalítico para fabricação de eteno e propeno. A tecnologia emprega três catalisadores HZSM-5/Al_2O_3/Kaolin, Y/AI2O3/Kaolin ou USY/ Al_2O_3/Kaolin em diferentes proporções, que são alimentados em um equipamento de FCC.

- A patente CN101029249 de 05/09/2007, de Tianhu Zhu Chen, intitulada "*Catalytic cracker of biomass tar",* propõem um projeto de equipamento para craqueamento de piche de

biomassa de alta eficiência. Segundo a patente, o equipamento é constituído por corpo cilíndrico de fundo cônico, com leito fixo de catalisador.

No Brasil, foram depositadas três patentes bastante relevantes sobre o uso do FCC para processamento de biomassa, todas elas da empresa Petrobras, o que mostra que o Brasil está bem posicionado em relação aos desenvolvimentos mundiais acerca deste tema. São elas:

- A patente PI0705225-1, de 18/10/2007, de Fernando Baratelli Junior, Andrea de Rezende Pinho, Mauro Silva e Amílcar Pereira da Silva Neto, intitulada "Processo de craqueamento catalítico para produção de gasolina a partir de compostos fenólicos de origem vegetal", referente ao uso das unidades de craqueamento catalítico fluido (FCC) para converter compostos fenólicos de origem vegetal, como, por exemplo, ácido anacárdico, cardanol e cardol, através do co-processamento destas substâncias com cargas de gasóleo para aumento da produção e melhoria da qualidade da gasolina.

- A patente PI0605675-0, de 29/12/2006, de Andrea de Rezende Pinho, Julio Amilcar Ramos Cabral e Luiz Fernando Leite, intitulada "Processo para conversão de etanol e hidrocarbonetos em uma unidade de craqueamento catalítico fluido", que propõe a utilização do FCC para co-processamento de cargas do refino de petróleo e de etanol para aumento da produção de eteno. O método proposto baseia-se na injeção das correntes em duas zonas distintas de reação no reator, e a produção alcançada situa-se entre 15 e 90%m/m da corrente de gás combustível oriunda do processo.

- A patente PI0502577-0, de 07/07/2005, de Andrea de Rezende Pinho, Mauro Silva, Amílcar Pereira da Silva Neto e Julio Amilcar Ramos Cabral, intitulada "Processo de craqueamento catalítico para produção de diesel a partir de óleos vegetais", apresenta um processo para produção de óleo diesel a partir de óleos vegetais com a utilização do equipamento FCC. Segundo a patente, tal processo se aplica a uma refinaria que possua no mínimo dois destes equipamentos e, enquanto um processaria apenas gasóleo, o outro processaria uma mistura de gasóleo e do óleo vegetal. O catalisador do processo não se altera e a qualidade do produto é bastante elevada: produz diesel com número de cetano maior do que 40. A patente descreve a utilização do processo com maximização de diesel e de gasolina, sendo que, com a maximização da gasolina, maior quantidade de propeno é co-produzida.

Ainda que a maior parte das patentes descreva melhorias nos equipamentos de FCC para produção de combustíveis, o aumento da severidade operacional nestes equipamentos pode favorecer a maximização da produção de olefinas leves para petroquímica. O surgimento destas inovações abre caminho para produção petroquímica renovável sem a necessidade de grandes investimentos.

5 ESTRUTURA PRODUTIVA DAS FONTES FÓSSEIS

5.1 Introdução

O petróleo e o gás são de vital importância para o fornecimento da energia demandada pela sociedade. Atualmente, eles representam mais da metade do total da energia primária global. (IPIECA, 2007). A importância deste recurso pode ser resumida pelas palavras de Ely (2009), a partir do trabalho de Szklo e Schaeffer (2006): "a penetração da indústria do petróleo na sociedade moderna é tão grande que esta não apenas a 'alimenta e sustenta', mas também a 'constrói'"(ELY, 2009, p.2).

Convencionalmente, sua cadeia produtiva pode ser dividida em dois grupos: *upstream* e *downstream*. O primeiro engloba as etapas de obtenção de petróleo, sendo anterior à etapa de refinação, e tem por atividades a prospecção de reservas, a elaboração de métodos para explorá-las e o emprego de tecnologias de extração e produção. No *downstream* agrupam-se as etapas de transformação deste recurso em produtos diretamente utilizados pela sociedade, através da sua refinação, do seu transporte e da entrega do produto ao mercado. Empresarialmente, estas tarefas são realizadas pelas empresas petroleiras, também conhecidas por *oil companies*, que constituem um pequeno grupo de empresas verticalmente integradas, com enorme poder político e econômico. São bons exemplos a Petrobras, a Exxon Mobil, a Shell, a BP e a Total (PIQUET, 2011).

Do ponto de vista da destinação dos produtos desta cadeia de valor, o setor que apresenta o maior consumo de combustíveis fósseis é o de transporte, havendo hoje poucas alternativas práticas para substituí-lo, sendo inclusive o mercado que apresenta o maior crescimento de consumo, segundo informações da IPIECA (2007).

Ademais, a demanda por óleo e gás, assim como por outros recursos energéticos fósseis, continua sendo muito representativa**.** Na Figura 34, é mostrada a projeção realizada pela EIA para consumo energético, na qual se observa que, apesar das fontes alternativas aumentarem um pouco sua participação na matriz energética, as fontes fósseis ainda serão as mais empregadas em 2035.

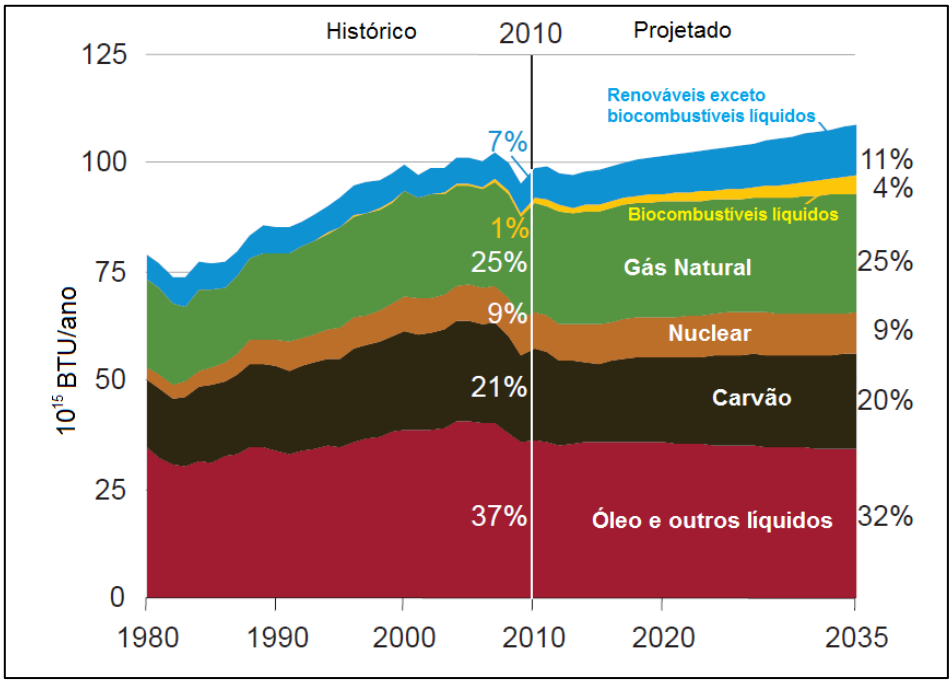


Figura 34: Projeção de demanda de energia por fonte (EIA, 2012).

No mesmo trabalho apresentado pela IPIECA (2007) é mostrado o crescimento das emissões de dióxido de carbono associadas ao consumo energético em dois cenários: naquele em que há a continuidade do atual padrão de emissões e naquele em que há uma política mais ativa no sentido de reduzi-las (Figura 35).

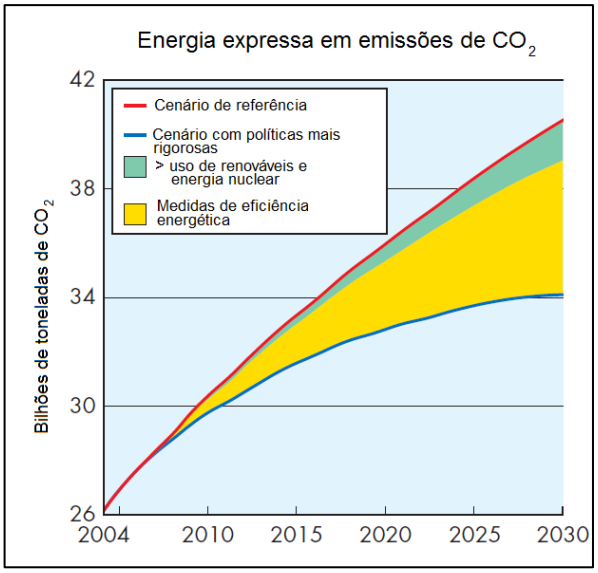


Figura 35: Projeções mundiais das emissões de dióxido de carbono (IPIECA, 2007).

Para que se consiga atingir as metas de redução de emissão de carbono, as medidas de eficiência energética e de uso de combustíveis renováveis deverão ser aplicadas de forma

sistemática para redução do consumo de energia fóssil, pois, como mostrado na Figura 35, as ações para obtenção de melhor eficiência energética tem maior representatividade potencial na redução das emissões do que a substituição do fóssil pelo renovável. Como já mencionado, a cadeia petroquímica deve contribuir para o aumento da eficiência, e os novos processos que utilizam matérias-primas renováveis ou fósseis devem ser mais eficientes que os atuais.

Para o propósito deste estudo, foram avaliadas as etapas de E&P, refino e transporte, visando à identificação dos dispêndios energéticos médios envolvidos em cada etapa para, deste modo, comparar esta estrutura produtiva à das fontes renováveis.

5.2 Dispêndio energético na produção, transporte e refino de petróleo

Dale, Krumdieck e Bodger (2011) estudaram o rendimento em energia líquida envolvido na produção de petróleo, ou seja, a energia disponível desta produção menos a quantidade necessária para entregá-la. Seu trabalho resultou em uma modelagem matemática para estimá-la e, por meio de sua metodologia, concluiu que o rendimento na energia líquida a partir de todo óleo produzido pode atingir um ponto de máximo durante a próxima década, mesmo com os aumentos contínuos na produção. A causa disso é que, embora a produção esteja aumentando, os gastos energéticos empregados na produção estão se elevando em maior proporção, devido à diminuição das reservas e à exploração de campos com condições geológicas mais desfavoráveis. Além disso, os dados históricos da produção de petróleo e as projeções de sua produção, utilizados no trabalho, esclarecem que dispêndio energético na obtenção de petróleo está se elevando.

Vanner (2005) realizou um estudo *bottom-up*[11] do consumo energético na produção de petróleo no Reino Unido e descreveu qualitativamente os fatores que influenciam o consumo energético ao longo da operação em campos *offshore*[12], mostrados no ANEXO C. Concluiu que, na medida em que os campos vão amadurecendo, as necessidades energéticas vão aumentando até a inviabilização da produção. Caso novos campos não sejam desenvolvidos, a tendência é que o consumo energético médio na obtenção deste fóssil se eleve.

No trabalho da IPIECA (2007), foi relatado que, globalmente, a energia consumida na indústria de óleo e gás é estimada em cerca de 10% da produção bruta, ou cerca de 600

[11] *Bottom-up*: estudo realizado da parte mais específica para parte mais generalista. Em sistemas tecnológicos: do módulo para o conjunto.
[12] *Offshore*: refere-se à exploração de petróleo no mar.

milhões de toneladas de óleo equivalente por ano, com base em dados de 2004[13]. Esta informação vai ao encontro da informação fornecida por uma companhia petrolífera, cujo nome não pode ser revelado, que afirma que em média o consumo energético na exploração e produção é de cerca de 3% da energia produzida, que as operações de transporte consomem outros 2% e que cerca de 5% da energia bruta é gasta nos processos de refinação. Na Figura 36, pode ser observado o consumo energético mundial por atividade ao longo da cadeia de valor, mostrado no trabalho da IPIECA (2007), observando-se o maior consumo pelas atividades de refino e a correspondência entre os consumos de cada atividade com os mencionados pela aludida companhia petrolífera.

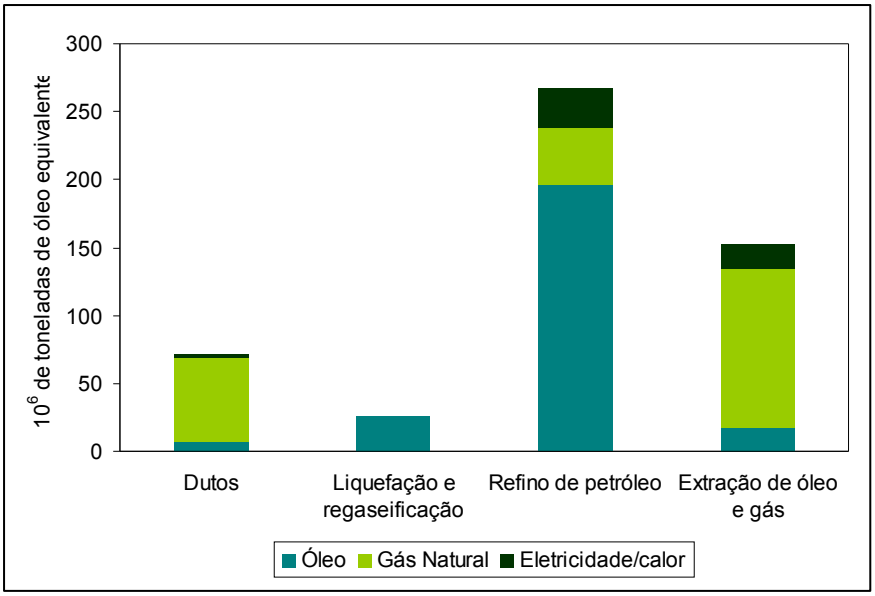


Figura 36: Consumo energético mundial na cadeia de valor do petróleo e gás (IPIECA, 2007).

Embora útil para comparar os consumos das atividades da cadeia de valor, a informação da Figura 36 não forneceu a quantidade produzida, transportada e refinada associada a estes gastos, impossibilitando o cálculo de intensidade energética.

Vanner (2005) estimou também o consumo energético envolvido na produção de petróleo em campos *offshore* (Tabela 9). Nota-se, no entanto, que a relação média de energia consumida/energia entregue é maior que o dobro da fornecida pela IPIECA (2007). Ressalta-se que este consumo varia muito em função do conjunto de informações disponíveis aos

[13] Dados abrangentes sobre o consumo de energia por empresas de petróleo e gás não estão totalmente disponíveis. Segundo a IPIECA, a IEA compila e publica os dados, quando disponíveis. Em 2004, o consumo apontado de todas essas atividades foi de 513 Mtep, entretanto, este valor subestima o montante total de energia utilizada por esta indústria.

autores. Uma possível explicação para a diferença é a utilização apenas de dados de exploração de óleo em campos marítimos nas informações de Vanner.

Tabela 9: Consumo energético e produção de óleo, estimado através da metodologia *bottom-up* em campos *offshore* (VANNER, 2005).

	Máximo	Médio
	kJ/m³	kJ/m³
Consumo energético	7	4
Óleo produzido	22	16

Através de dados oferecidos como cortesia pela supracitada Cia. petrolífera, estas informações tornaram-se mais claras. Na Figura 37, são mostrados os consumos energéticos percentuais nas atividades de *upstream* de quatro diferentes empresas. Nota-se que tais valores divergem bastante entre si, o que corrobora a diferença de eficiência energética entre as empresas, cujas causas podem ser a diferença tecnológica e/ou a característica dos campos explorados.

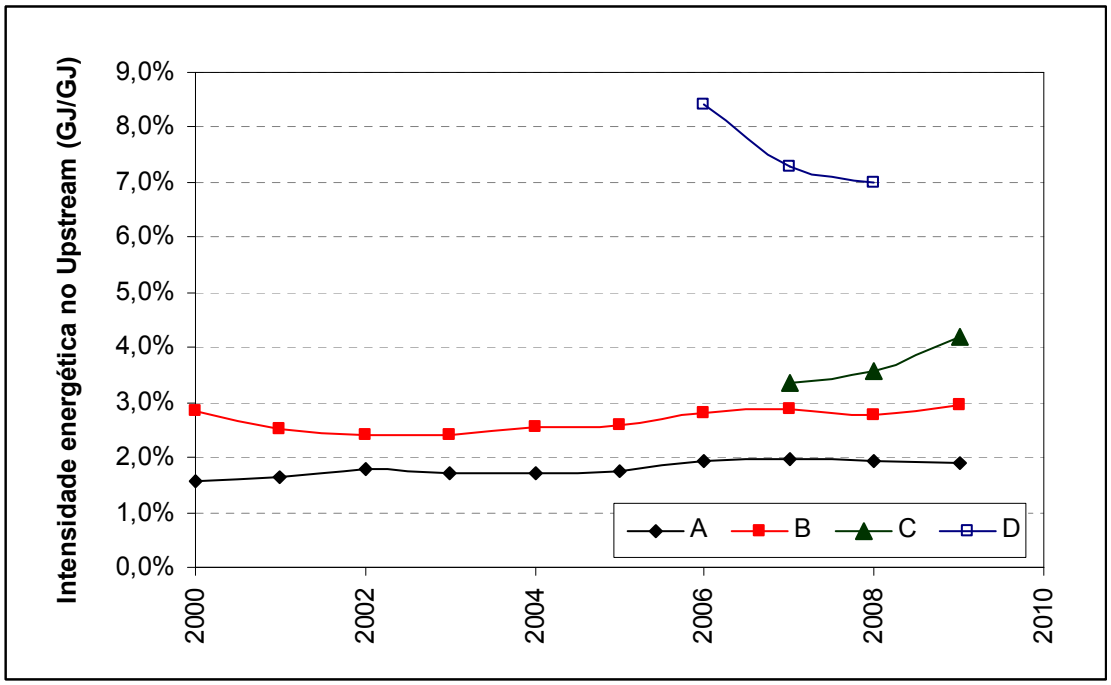


Figura 37: Intensidade energética no *Upstream* (Cortesia de uma ind. petrolífera, 2012).

Para determinação do consumo energético médio das correntes de refino integralizando toda energia gasta do poço até a saída da refinaria, baseou-se no poder calorífico médio do petróleo, cujo valor encontrado foi de 43 GJ/t, apresentado no trabalho de Kuppe (2008) e no *website* da Essom (2008). A partir deste valor, das informações da IPIECA

(2007) e da Tabela 10 contendo o rendimento médio de uma refinaria em seus diferentes produtos, apresentada pela Fundação Getúlio Vargas (2007), foi possível obter uma estimativa média de consumo energético na produção de cada derivado, em especial da nafta petroquímica, cujo resultado é mostrado na Tabela 11. Observa-se que o consumo energético específico médio para a obtenção da nafta petroquímica tem ordem de grandeza inferior aos processos petroquímicos descritos anteriormente. A estimativa deste parâmetro foi importante para comparação com a alternativa das matérias-primas renováveis que serão discutidas no capítulo 6.

Tabela 10: Perfil típico de produção de uma refinaria complexa (Fundação Getúlio Vargas, 2007).

Perfil típico de produção de uma refinaria de 200 a 300 mil bpd	
Produto	**Quantidade (%)**
GLP	11
Nafta Petroquímica	9
Gasolina	17
Querosene	7
Diesel	23
Óleos Combustíveis	24
Óleos lubrificantes	6
Outros	3

Tabela 11: Consumo energético médio na produção dos derivados de petróleo do poço à refinaria (elaboração própria).

Produto	**Consumo energético médio ponderado (GJ/t)**
GLP	0,47
Nafta Petroquímica	0,39
Gasolina	0,73
Querosene	0,30
Diesel	0,99
Óleos Combustíveis	1,03
Óleos Lubrificantes	0,26
Outros	0,13

5.3 Integração entre o refino e a petroquímica

Como já mencionado, a petroquímica emergiu anexa às oportunidades no *downstream* da cadeia de valor petrolífera e de um mercado ávido por novos produtos e materiais. Naturalmente, as centrais petroquímicas foram instaladas ao lado das unidades de refino, tendo em vista facilitar as conexões com o refino e assegurar o fornecimento de matéria-prima. Apropriando-se dos conceitos discutidos no capítulo 2, tratam-se de sistemas tecnológicos com grande compatibilidade entre si e, graças a isto, há muita facilidade nas trocas materiais e energéticas entre eles. Como consequência, observa-se a operação contínua e confiável da indústria petroquímica, que dificilmente enfrenta problemas de suprimento.

Notoriamente, estes sistemas evoluíram e estabeleceram particularidades próprias desde seus desenvolvimentos e, em alguns casos, a integração entre os sistemas não foi planejada. Em outros, as interfaces dos sistemas se alteraram devido a mudanças no ambiente competitivo, de modo que a integração entre o refino e a petroquímica é um tema recorrente na área de processamento de petróleo.

Segundo Gomes (2011), a diminuição na rentabilidade do refino ocorrida na década de 1980 reduziu o interesse neste tema, fato que se alterou com a escalada dos preços de petróleo de 1990 até os dias atuais. Devido a isso e ao consequente aumento da rentabilidade do refino, reaqueceram-se os estudos sobre a referida integração, o que permitiu o desenvolvimento de novas tecnologias com foco no refino para petroquímica. Como exemplos o autor cita o aprimoramento de unidades de reforma para a produção de hidrocarbonetos aromáticos, o aproveitamento de correntes de refino para a petroquímica (como C_3 e C_4) e a otimização das unidades de craqueamento visando à máxima produção de básicos petroquímicos.

Esta integração favorece a criação de economias de escala e, principalmente, de escopo, tornando a produção dos básicos petroquímicos bastante eficiente. Além do aproveitamento das correntes de refino para a petroquímica, as centrais se aproveitam do intercâmbio energético e de utilidades como vapor, água de processo, ar de instrumentação, nitrogênio, dentre outras. Estes aproveitamentos tornam a atividade altamente sinérgica, e que dificilmente se observaria caso os módulos petroquímicos estivessem instalados distantes das refinarias. A própria integração de infraestrutura é uma grande vantagem competitiva para indústria petroquímica, que geralmente se utiliza da mesma faixa de dutos do refino para escoamento e recepção de produtos, bem como dos mesmos terminais marítimos, ferroviários e da infraestrutura rodoviária.

6 ESTRUTURA PRODUTIVA DAS FONTES RENOVÁVEIS

6.1 Introdução

A fonte de matéria-prima renovável retratada neste capítulo é a biomassa, termo advindo do grego (*bios* = vida, *massa* = matéria). Segundo o CGEE, "trata-se de um conceito bastante abrangente, para designar todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica, de origem animal ou vegetal" (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010, p. 347).

Segundo Kamm, citado por Ely (2009), diferentes tipos de biomassa podem ser considerados culturas energéticas: árvores, plantas para alimentação animal, resíduos agrícolas, plantas aquáticas, madeira e resíduos de madeira. Todos podem ser compreendidos como matérias-primas similares ao petróleo, contendo diferentes proporções de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio.

É explicado no trabalho do CGEE que:

> "Em termos de estrutura química, as biomassas podem ser classificadas como protéicas, oleaginosas e baseadas em carboidratos, em função do tipo de composto que está presente majoritariamente. As baseadas em carboidratos podem, ainda, ser divididas em: sacaríneas, amiláceas e lignocelulósicas, dependendo do tipo de estrutura e interação entre os açúcares constituintes. Essas são, de um modo geral, as biomassas mais abundantes no planeta e estão presentes na estrutura vegetal" (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010, p. 348).

Os desafios tecnológicos na utilização desta matéria-prima podem ser traduzidos no esforço de converter a luz do sol em produtos de necessidade humana como combustíveis, energia e bioprodutos. Este esforço baseia-se tanto no aumento da produtividade, com modificações na biomassa, como nos modos de sua conversão nos produtos desejados, por meio da utilização de tecnologias de conversão enzimática, fermentativa, química ou termoquímica (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010).

Do ponto de vista do interesse para indústria, a divisão da biomassa em função de sua composição em açúcares, carboidratos, óleos, hemicelulose, celulose e lignina é de grande importância, pois orienta o tipo de processamento mais adequado. Tais componentes têm distribuição variada em função da espécie analisada e, por isso, atratividades econômicas diferentes.

A cadeia produtiva destes produtos tem seu início no campo, na produção dos produtos agropecuários, dos quais se destacam: a cana-de-açúcar, a soja, o milho, o dendê, dentre outras espécies ricas em açúcares fermentáveis ou óleos vegetais. A partir destes

recursos, pode-se obter matéria-prima para processamento e transformação em energia ou outros intermediários industriais em uma unidade integrada. Um diagrama apresentado por Coelho (2009?) - Figura 38 - fornece uma ideia da unidade de transformação integrada, denominada biorrefinaria, que pode ser composta pela produção de biomateriais, biomoléculas, combustíveis, calor e eletricidade.

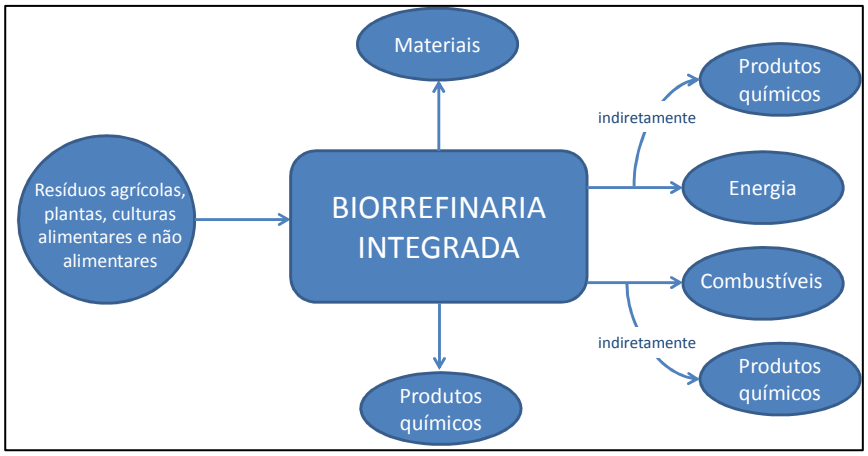


Figura 38: Conceito de uma biorrefinaria integrada (COELHO, 2009?).

Segundo o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (2010), as biorrefinarias também podem ser definidas com base nos tipos de matérias-primas que processam, sendo, segundo sua classificação, de três tipos: a biorrefinaria baseada em carboidratos, a biorrefinaria baseada em biomassas de natureza lignocelulósicas e a biorrefinaria baseada em lipídeos. A Figura 39 mostra uma representação esquemática deste conceito. É possível ainda classificar estes três tipos de biorrefinarias em classes distintas, como, por exemplo, as classes sacarínea e amilácea, constituindo a biorrefinaria de carboidratos, sendo a primeira aquela onde se enquadra o sucesso brasileiro de produção de açúcar e etanol.

Ressalta-se, no entanto, que o sucesso econômico de unidades destinadas a aproveitar a biomassa devem contemplar o arranjo destes "tipos" de biorrefinarias na constituição de um complexo integrado, já que a sinergia entre elas é muito grande. Exemplificando esta idéia, uma biorrefinaria de carboidratos que processe cana-de-açúcar para produção de etanol ou a biorrefinaria de lipídeos, que extraia e processe óleo de soja, geram resíduos lignocelulósicos que poderiam ser aproveitados pelas biorrefinarias lignocelulósicas.

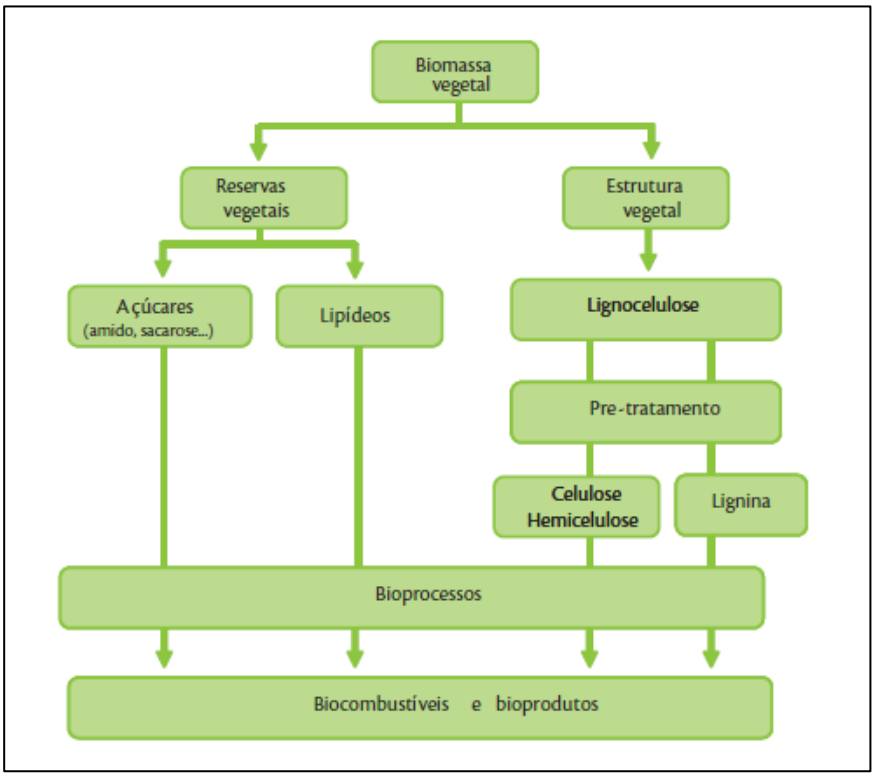


Figura 39: Conceito de biorrefinaria com base no tipo de matéria-prima (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010).

Em relação aos processos envolvidos nas etapas de transformação da biomassa, Ely (2009) mostra alguns deles na Figura 40, baseados na conversão química, bioquímica e termoquímica para produção de combustíveis. Tais processos seguem a mesma lógica na produção de produtos químicos e de biomateriais, ou seja, há a conversão da biomassa em unidades químicas mais simples, para que possam ser queimadas com eficiência no uso como combustível ou utilizadas na construção de novas moléculas por síntese química. O Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (2010) resume os bioprocessos em formato similar ao de Ely (2009), descrevendo os mesmos processos de transformação.

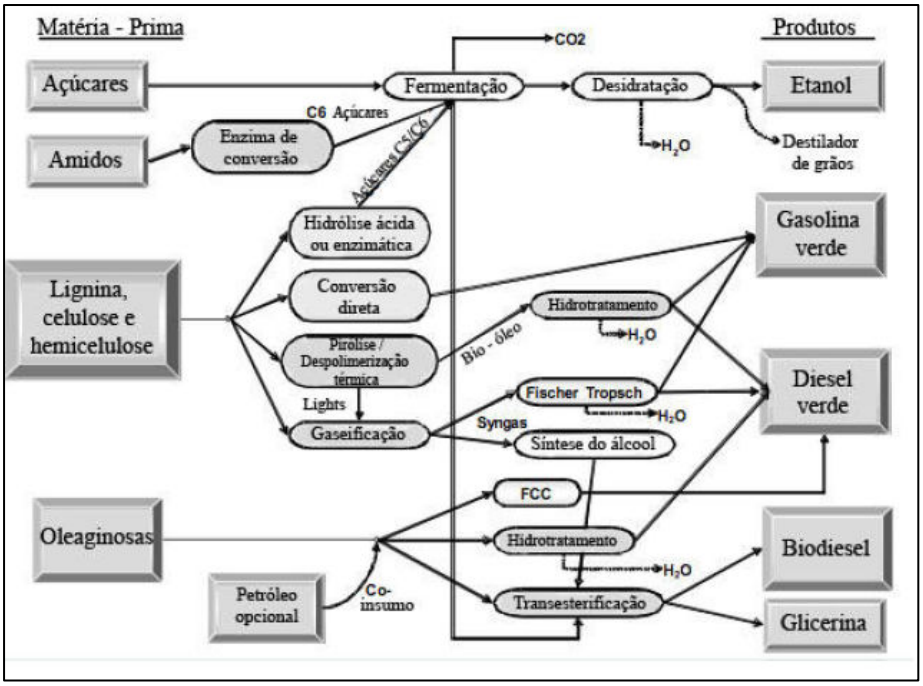


Figura 40: Fontes de matéria-prima renovável para a produção de combustíveis (ELY, 2009).

É de se ressaltar que, apesar da fonte de matéria-prima ser a mesma, a complexidade envolvida e a necessidade de recursos no seu processamento depende da destinação final. Na petroquímica, o número de produtos que podem ser alcançados (mostrado no ANEXO D) associado ao número de processos é muito maior que o da cadeia de biocombustíveis. De modo simplificado, pode-se dizer que os produtos obtidos do processamento da biomassa pelos processos da Figura 40 ainda dependem de outros processamentos sucessivos, exceto quando o foco do biorrefino é a conversão bioquímica diretamente nos produtos finais com o uso da chamada *white biotechnology*[14].

Das fontes mostradas nestes diagramas, a lignina, a celulose, a hemicelulose e as proteínas são materiais com maior dificuldade de processamento na atualidade, e onde está uma das fronteiras tecnológicas das biorrefinarias (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010). Os amidos e açúcares, conhecidos desde a antiguidade, são transformados em álcool por fermentação em processos bastante dominados e com constante aumento de eficiência. Os óleos vegetais, também produzidos há bastante tempo, ganharam importância nos programas de produção de combustível para substituição do diesel. Entretanto, seu uso na indústria petroquímica ainda é pequeno, destacando-se sua utilização na produção de tensoativos e polióis.

[14] O termo *White biotechnology* faz referência ao conjunto de técnicas avançadas de fermentação, cultivo celular e tecnologia enzimática, que utilizam recursos de engenharia genética para a melhoria dos processos.

6.2 Dispêndio energético na produção, transporte e processamento da biomassa

Apesar da biomassa ser obtida através da fotossíntese e da principal energia presente neste produto ser oriunda da energia solar, são necessários investimentos energéticos adicionais para sua obtenção. No caso das plantações, por exemplo, são necessários a preparação da terra, o transporte de mudas, a aplicação de fertilizantes, o bombeamento de água para irrigação, a aplicação de defensivos agrícolas, a colheita, dentre outros manejos. E, após a colheita, a biomassa *in natura* necessita primeiramente ser transportada ao local de armazenamento para, em seguida sofrer processamento para utilização direta ou intermediária.

Conforme descrito por Nunes (2010), a logística agroindustrial é composta por dois grandes grupos: transporte e armazenagem. O transporte é a operação de movimentação do produto de uma origem até um destino, e o armazenamento é a operação que garante a conservação do produto. Ambas as operações são dependentes de energia, analogamente como ocorre no transporte de petróleo do poço ao parque de tancagem na unidade de refino.

Pode-se descrever três operações logísticas principais envolvidas na utilização da biomassa: o transporte das mudas até o campo, o transporte da colheita até o pré-beneficiamento e o transporte do intermediário até a unidade de processamento. A primeira operação se deve à necessidade de preparação das plantações e a segunda à gestão dos produtos sólidos colhidos, os quais são levados para seções de esmagamento ou trituração. Ambas as atividades são demandantes de grande quantidade de combustível, uma vez que são realizadas por caminhões. Das unidades de pré-beneficiamento são extraídos produtos líquidos, pastosos ou sólidos picados, que são mais facilmente transportados por esteiras, dutos ou, ainda, transportados novamente por meio de caminhões até a unidade de processamento. O dispêndio energético desta atividade é extremamente variado, uma vez que depende das características físico-químicas do material, da distância entre o pré-beneficiamento e o processamento e da eficiência dos equipamentos utilizados. Oliveira (2010) mostra a distribuição do custo de produção para o caso da cana-de-açúcar, ilustrado na Figura 41, e explica que a distância da colheita à unidade de processamento é preponderante no custo da colheita, e que este tem um impacto expressivo no custo da atividade agroindustrial. Nesta etapa da atividade, o custo é bastante dependente do custo de combustível, e quanto maior o uso deste, menor o saldo energético da atividade e maior a quantidade de emissões de gases estufa.

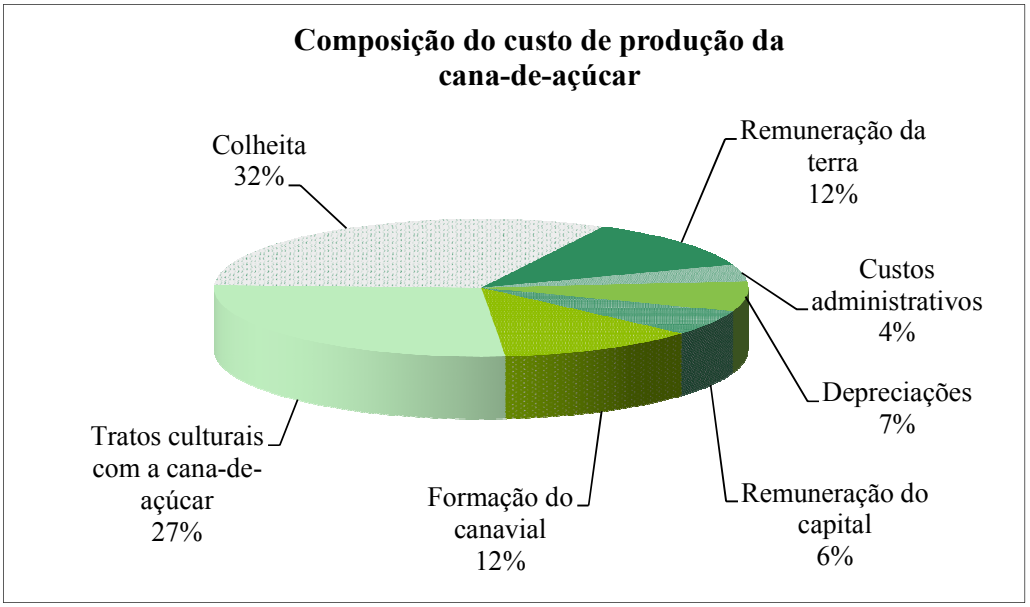


Figura 41: Composição do custo de produção da cana-de-açúcar (OLIVEIRA, 2010).

A partir de dados de Macedo, Leal e Silva (2004), avaliou-se a distribuição do consumo energético durante a etapa de agricultura do setor sucroalcooleiro, ilustrado na Figura 42, que está em sintonia com o gráfico da Figura 41, mostrando a elevada representatividade das operações agrícolas e de transporte, onde está inserida a colheita.

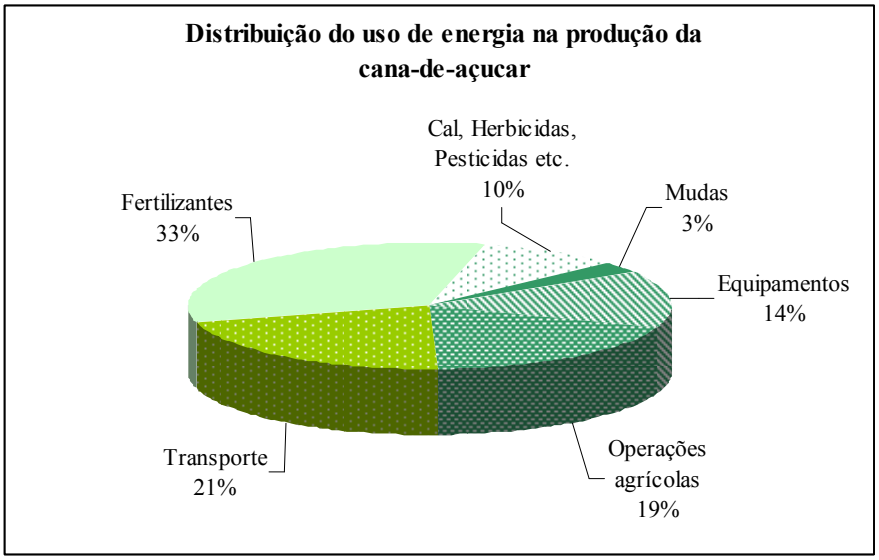


Figura 42: Distribuição do uso de energia na produção da cana-de-açúcar (elaboração própria, a partir de dados de Macedo, Leal e Silva (2004)).

Oliveira (2010) comenta, outrossim, que algumas unidades de beneficiamento de biomassa, em especial as usinas, operam basicamente durante a safra, de modo que o aproveitamento da capacidade ociosa é uma das principais oportunidades para melhorar a competitividade em uma biorrefinaria em relação às unidades autônomas. Uma das estratégias

para isso é a utilização de outros tipos de biomassa que poderiam ser desenvolvidas durante a entressafra da biomassa principal. Outra estratégia é a utilização de safras mais longas, mas isso pode resultar na alteração da composição química da biomassa, que pode perder o teor dos compostos desejados, por exemplo de açúcares recuperáveis.

A estratégia de estocagem também é discutida por Oliveira (2010), que avalia a problemática da cana-de-açúcar. Segundo ele, a estocagem da biomassa pode não ser viável se esta for perecível, podendo ser utilizada a estocagem do intermediário – neste caso, o melaço ou o açúcar invertido – ou do produto final. Ressalte-se que a estocagem do melaço pode ser inviável, uma vez que o controle microbiológico dos inventários é muito difícil de ser realizado. No caso da estocagem do produto final, além da ociosidade da unidade de processamento agrícola, tem-se o risco de perdas do inventário, aumento excessivo dos custos e maior risco de sinistro (OLIVEIRA, 2010).

Outras alternativas abordadas para a questão da sazonalidade da matéria-prima para a manutenção das biorrefinarias em períodos de entressafra são a utilização de processos de conversão adicionais, como a hidrólise da celulose ou as rotas termoquímicas, e a utilização de outras culturas passíveis de obtenção na entressafra da cana-de-açúcar, como o sorgo, por exemplo. Entretanto, estas alternativas requerem maior quantidade de investimentos e, sobretudo, maior desenvolvimento tecnológico (OLIVEIRA, 2010).

Cada tipo de cultura tem necessidades típicas de consumo de energia, água solo e tempo de desenvolvimento, dependentes de sua natureza e da localização geográfica onde são cultivados. É importante destacar que não está devidamente estabelecida uma base de dados regionalizada para a agricultura e que os trabalhos disponíveis tratam das principais monoculturas estudadas em regiões particulares. Foram utilizadas como referências informações disponíveis sobre os setores sucroalcooleiro e da soja.

No trabalho de Macedo, Leal e Silva (2004) foi realizado um estudo sobre a emissão de gases de efeito estufa no ciclo de vida do etanol, no qual os autores obtiveram o dispêndio energético em todo o ciclo de produção do etanol, bem como o saldo energético[15]. Tal informação, contendo a discriminação dos fluxos energéticos e o respectivo saldo, pode ser observada na Figura 43. Os cálculos realizados pelos autores mostram o que é amplamente divulgado sobre o etanol na imprensa e intuitivamente já era conhecido: o efeito benéfico na captura de carbono da atmosfera, já que o seu balanço energético é positivo. Na Tabela 12,

[15] O estudo de Macedo, Leal e Silva (2004) avaliou dois cenários, um em que os consumos energéticos das atividades basearam-se em valores médios, e outro em que os consumos se basearam nos melhores valores praticados (valores mínimos de consumo), com o uso da melhor tecnologia existente e praticada na região de estudo. Os dados utilizados nesta dissertação foram referentes ao primeiro cenário.

foram agrupados os fluxos de energia por atividade, separando-se os consumos energéticos nas etapas de agricultura e de processamento industrial. Uma das conclusões é que o setor agrícola foi mais intensivo em termos energéticos que o processo industrial.

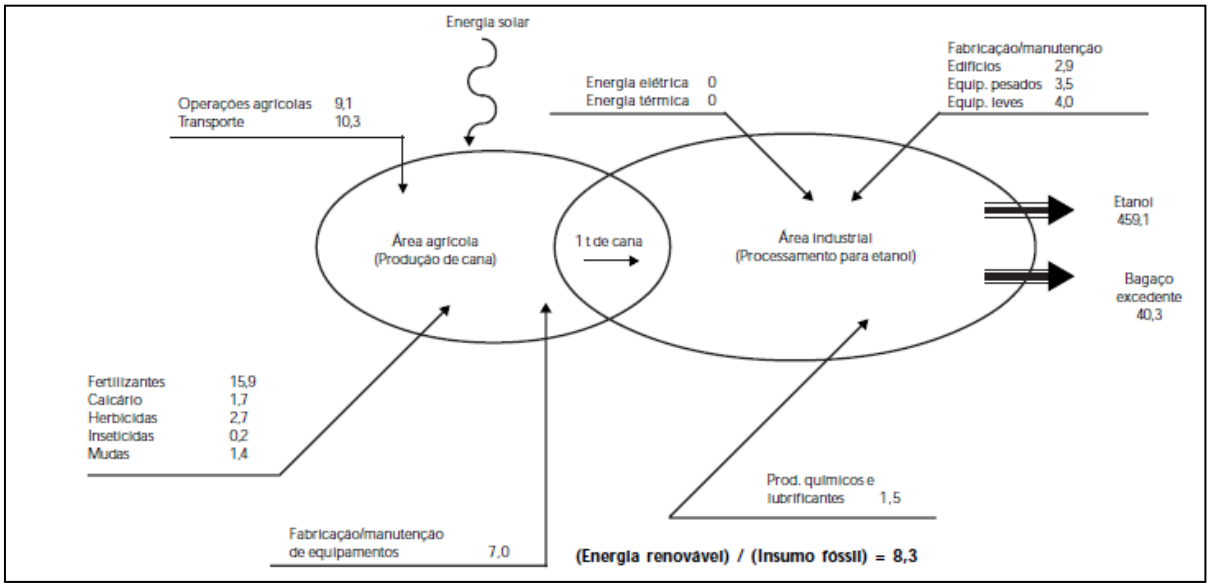


Figura 43: Balanço de energia da produção de etanol (em Mcal/t de cana) (MACEDO; LEAL; SILVA, 2004).

Tabela 12: Fluxo energético na produção de etanol (MACEDO; LEAL; SILVA, 2004).

Fluxos externos de energia Kcal/t $_{(cana)}$	**Insumo**	**Produção**
Agricultura	48.208	-
Indústria	11.800	-
Etanol produzido	-	459.100
Bagaço excedente	-	40.300
Total	60.008	499.400
Produção/insumo	8,3	

A partir do consumo energético envolvido na produção de etanol, mostrado na Tabela 12, e da informação presente no trabalho de Macedo, Leal e Silva (2004) de que 88,7 L de etanol são obtidos por tonelada de cana de açúcar, compatível com informações de Costa (2009), estimou-se a necessidade energética por litro deste produto e, em seguida, por tonelada. Foi encontrado que o consumo energético na produção de etanol da lavoura à usina foi de 3,59 GJ/t, considerando-se a autogeração de energia elétrica com o bagaço da cana-de-açúcar somente para a área industrial. Sem esta consideração, o consumo total de energia envolvido na produção do etanol seria de 4,25 GJ/t, de acordo com os dados de Macedo, Leal e Silva (2004). Da Tabela 12, também foi possível obter o rendimento líquido em energia de 26,2 GJ/t (etanol) reforçando o efeito benéfico do etanol na captura de carbono da atmosfera, dado seu balanço energético positivo.

No trabalho de Cavalett (2008) foi analisado o ciclo de vida da soja, através da análise de energia incorporada e da análise de intensidade de materiais, além da avaliação de indicadores econômicos e sociais. Seus resultados mostraram que a produção agrícola também foi a que utilizou a maior quantidade de recursos no ciclo de vida, mesma conclusão do trabalho de Macedo, Leal e Silva (2004). Por isso, a etapa agrícola requer grande atenção dos tomadores de decisões para investimento em rotas renováveis. Na Tabela 13 foram comparados os resultados do quociente energia obtida/energia empregada (EO/EE) para vários produtos agrícolas por diferentes fontes.

Tabela 13: Quociente Energia obtida/Energia empregada para produtos agrícolas em diferentes trabalhos. Adaptado de Cavalett (2008).

Produto	**Energia obtida/energia empregada**	**Referência**
Soja (USA)	4,15	Pimentel e Pimentel (1996)*
Soja	0,96 - 2,12	Venturi e Venturi (2003)*
Soja (Brasil)	7,24	Cavalett (2008)
Soja (USA)	2,56	Pimentel e Patzek (2005)*
Girassol (USA)	0,76	Pimentel e Patzek (2005)*
Etanol de cana (Brasil)	3,7	Oliveira et al. (2005)*
Etanol de milho (USA)	1,1	Oliveira et al. (2005)*
Etanol de cana (Brasil)	4,35	Bastianoni e Marchettini (1996)*
Etanol de cana (USA)	1,23 - 3,38	Bastianoni e Marchettini (1996)*
Etanol de Uva (Itália)	0,31	Bastianoni e Marchettini (1996)*
Etanol de cana (Brasil)	8,3	Macedo, Leal e Silva (2004)

*Referências citadas por Cavalett (2008).

Foram observadas diferenças significativas para alguns produtos nos mesmos países de estudo. As diferenças entre os valores estão relacionadas às várias considerações quanto às etapas de produção e processamento dos materiais, aos critérios de alocação de recursos, às eficiências adotadas para os equipamentos, à taxa de aplicação de fertilizantes, ao uso de agrotóxicos e outros insumos, às diferentes formas de cultivo, às condições climáticas e a outros fatores específicos.

Destas análises, têm-se para o presente trabalho duas conclusões: a primeira e mais importante refere-se ao fato de que o quociente $\frac{Energia\ Obtida\ (EO)}{Energia\ Empregada\ (EE)}$ deve ser maior que um para que se proponha a utilização da referida matéria-prima para petroquímicos, para combustíveis ou para qualquer outra aplicação que substitua o petróleo; caso contrário, ocorrerão mais emissões de carbono que nos processos fósseis.

A segunda conclusão é que a determinação do consumo energético não segue a mesma metodologia nos diferentes trabalhos estudados. Em consequência, é bastante provável que

alguns dados não sejam rigorosamente comparáveis. Seria interessante uma proposta que unificasse a metodologia de análise de ciclo de vida dos produtos como propõe a EPA (EPA, 2012) e, no caso de ausência de informações, o que é bastante comum, as aproximações seguissem as mesmas premissas.

O rendimento energético negativo para o óleo de girassol e o álcool de uva não indica a não produção dos mesmos, mas sim que eles não são bons substitutos para o petróleo. Sua utilização deve se destinar aos seus atuais usos nobres, como óleo para alimentação e vinhos. Esta observação provavelmente é válida para uma grande quantidade de produtos agroindustriais, mas convém ressaltar que o referido quociente energético varia de acordo com os fatores já especificados, tais como a região de produção e avanços tecnológicos. Tais fatores podem inverter o déficit energético para saldo, logo uma proposta de rota produtiva deveria comparar diversos tipos de biomassa e tomar a opção que apresentasse o maior saldo para respectiva região geográfica de análise.

Além disso, a partir das informações da Tabela 13 e do item 5.2 comparou-se o quociente de rendimento energético dos renováveis com o da cadeia do petróleo, onde este último levou grande vantagem sobre a maioria dos produtos renováveis apresentados. Cavalett (2008) fez a mesma comparação utilizando o quociente de rendimento energético no intervalo de 10-15 EO/EE, que está de acordo com os dados obtidos no item 5.2. Entretanto, vale lembrar que estes são valores médios, portanto é possível supor que campos de petróleo menos eficientes possam apresentar rendimento energético inferior à produção eficiente de algum recurso renovável como o etanol ou o óleo de soja. Outra informação interessante apresentada por Cavalett (2008) foi o quociente EO/EE = 8 para energia eólica, mesma ordem de grandeza do etanol e soja brasileiros.

6.3 Tecnologias disponíveis para a produção de petroquímicos baseados em fontes renováveis

Conforme discutido, o primeiro passo para a adoção de uma matéria-prima renovável em um novo processo é que o saldo energético em sua cadeia produtiva seja positivo. Após esta determinação há duas opções: utilizar esta energia diretamente em processos convencionais ou utilizá-la como matéria-prima em novo processo. Do ponto de vista da sustentabilidade, a escolha deve se basear no caminho de menor dispêndio energético. Para comparação com os processos petroquímicos tradicionais, procurou-se na literatura processos

alternativos que empregassem matéria-prima renovável. Foram encontradas sugestões de processos para este fim, mas com grau de maturidade ainda baixo, principalmente em relação aos processos disruptivos. Informações precisas sobre consumo energético ainda não estão disponíveis para a maioria deles, uma vez que são processos em desenvolvimento.

6.3.1 Processos disruptivos

A pesquisa realizada sobre as tecnologias inovadoras conduziu a quatro trabalhos importantes: o trabalho do Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (2010), o trabalho de Werpy e Petersen (2004), o trabalho de Bozell et al (2007) e o projeto Brew de Patel et al (2006). Nas buscas nos sites especializados de pesquisa acadêmica já mencionados, assim como em *websites* governamentais e de desenvolvimento sustentável tais estudos e seus autores foram as principais referências.

No trabalho do Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (2010) foi realizada consulta à literatura especializada da qual os autores selecionaram 42 projetos, mostrados no ANEXO E desta dissertação, identificados como relevantes e representativos para bioprocessos, bioprodutos e biocombustíveis. Foram considerados apenas projetos inovadores, não sendo consideradas as atuais produções agrícolas e de biocombustíveis como etanol e biodiesel, a não ser que apresentassem alguma inovação. A partir deste levantamento, resumiu-se no gráfico da Figura 44 a distribuição de projetos por tema, onde se percebe que a participação dos desenvolvimentos em química renovável representa cerca de 24% deles. Também foi possível identificar a representatividade dos projetos relacionados à tecnologia de etanol, onde se percebe a importância deste recurso no desenvolvimento da indústria química renovável.

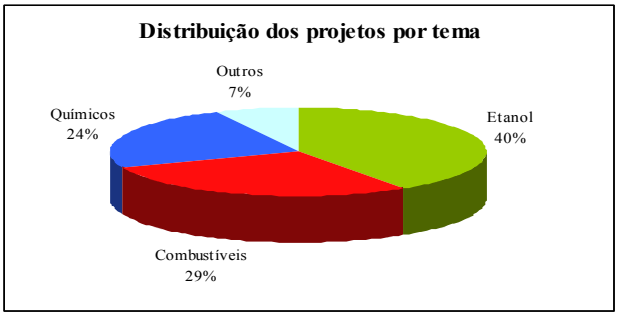


Figura 44: Distribuição dos projetos selecionados pelo CGEE por tema (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010).

Destaca-se que dos projetos relacionados diretamente à química renovável apenas quatro dos 42 baseiam-se em novos produtos, sendo um na família dos polihidróxialcanoatos

(PHA) e os outros três no ácido succínico. Ademais, foi possível medir a proporção dos projetos pela natureza da inovação no que se refere à melhoria e utilização de matéria-prima, ao desenvolvimento de bioprocessos e ao desenvolvimento de bioprodutos, onde se nota o maior enfoque dado às novas fontes de matérias-primas.

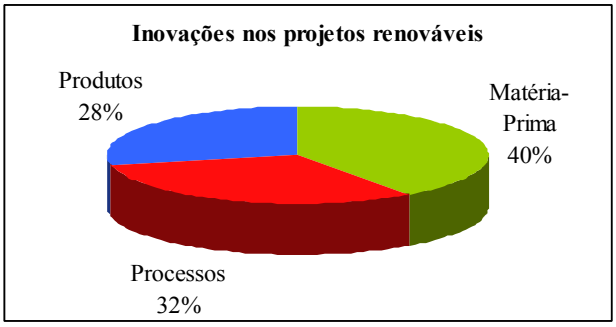


Figura 45: Distribuição dos projetos selecionados pelo CGEE pela natureza da inovação (CENTRO DE GESTAO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010).

Na Tabela 14 foram agrupados os projetos relacionados à produção renovável para uso químico e, em seguida, foi realizada uma atualização dos avanços obtidos.

Tabela 14: Projetos relacionados à química renovável, selecionados do trabalho do CGEE (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010).

Empresa	Projeto	Situação em 2009
ADM/Metabolix	Produção e comercialização de PHA	Piloto. Testes de comercialização. Produção de 50 kta a partir de 2009.
Anellotec	Gasolina, diesel e BTX por pirólise de biomassa	Pesquisa. Piloto 2 t/dia em desenvolvimento.
Bioamber	Produção de ácido succínico	Planta de 2 kta em construção na França.
Butamax(JV DuPont/BP)	Produção e distribuição de biocombustívieis	Produção de biobutanol.
Choren	Produção de líquidos via termoquímica: gaseificação + FT (BTL)	Piloto 1997. Demonstração em 2008: 15 kta de diesel.
DSM/ Roquette	Produção de ácido succínico	Planta de demonstração em final de construção na França. Anuncia planta comercial para 2011 ou 2012.
Enerkem	Metanol e derivados via termoquímica	Piloto desde 2003. Demonstração operacional: 1,3 milhões gal/a. Acordo de 25 anos para fornecimento. Planta comercial em construção, 10 milhões gal/a Edmonton. Planta 20 mi gal/a planejada no Mississipi.
Gevo	Produção de biobutanol	Biobutanol como combustível e plataforma para hidrocarbonetosprodutos químicos, polímeros.
Myriant	Ácido Succínico e outros produtos químicos	Produção em curso por *tolling*, pronto para comercialização. Associação como a Udhe para construção de planta comercial.
Ze-Gen	Tecnologia de gaseificação para produção de gás de síntese	Unidade de demonstração da tecnologia.

Em relação ao projeto da *joint venture* (JV) formada pelas empresas ADM e Metabolix, houve a comercialização total de cerca de 500 t. A JV foi desfeita no início de 2012, pois a comercialização levou mais tempo que o esperado e, segundo a ADM, os retornos eram muito incertos. A ADM decidiu utilizar sua unidade produtiva para outras oportunidades. Com o término da JV, a Metabolix vai diminuir seu negócio de bioplástico e procurar outras parcerias e novos modelos de negócio (GUZMAN, 2012c).

A Anellotech afirmou que seu processo pode facilmente produzir alto volume BTX e olefinas a partir de biomassa celulósica por meio de pirólise catalítica, apresentando vantagens em relação ao processo de gaseificação. Na pirólise catalítica a biomassa é convertida em hidrocarbonetos líquidos em um processo de única etapa em grande escala. O processo patenteado pode produzir até 50 L de BTX por tonelada de biomassa, quantidade que a Anellotech pretende aumentar para 320 L/t no futuro. Entretanto, a empresa ainda não está produzindo comercialmente, pois espera ter uma usina em pequena escala comercial, com uma capacidade de 30.000 m^3/ até o fim de 2014 (GUZMAN, 2011).

A BioAmber iniciou a produção de ácido succínico em sua unidade de Pomacle, na França, em janeiro de 2010, sendo esta instalação referência em escala, possuindo um fermentador de 350 m^3. Esta empresa firmou parcerias com a Mitsui & Co e com a Lanxess para a instalação até 2013 de outra unidade, em Sarnia - Canadá, com capacidade inicial de 17 kta do referido ácido. A produção esperada ao final do projeto é de 34 kta para o ácido succínico e de 23 kta para o 1,4-butanodiol. Além disso, estas empresas pretendem construir duas novas unidades adicionais na Tailândia e nos Estados Unidos ou no Brasil. Na Tailândia, espera-se construir uma planta de 65 kta de ácido succínico e uma planta de 50 kta de 1,4-butanodiol até 2014 (BIOAMBER, 2012).

Embora o projeto da Butamax tenha sido pensado para produção do biobutanol para substituição do etanol como combustível, ele foi agrupado neste trabalho junto aos projetos para produção química devido à versatilidade desta molécula e facilidade de conversão. A Butamax Advanced Biofuels é JV criada pela BP e DuPont. Ela combina a experiência da BP em tecnologia de combustíveis, desenvolvimento e infraestrutura com a liderança da DuPont em biotecnologia e está sediada em Wilmington, Delaware, EUA. Segundo informações no site da empresa, a produção está em fase de demonstração no Reino Unido e espera-se que a conclusão da primeira planta comercial ocorra até 2013 (BUTAMAX™ ADVANCED BIOFUELS LLC, 2012).

A CHOREN Industries é um licenciador de tecnologias de gaseificação de biomassa sólida e sólidos carbonáceos. A empresa é reconhecida por sua tecnologia, principalmente

pela patenteada Carbo-V, pelas soluções sustentáveis para os resíduos sólidos e gaseificação, além de sua gama completa de serviços para desenvolvimento de projetos e planejamento de unidades, incluindo serviços completos para montagem e comissionamento (CHOREN INDUSTRIES, 2012). Entretanto, a CHOREN entrou com pedido de falência em julho de 2011, devido a dificuldades financeiras na sua planta de demonstração em Freiberg, Alemanha. Desde então, não foi encontrado na literatura fato relevante em seus desenvolvimentos para química sustentável (GUZMAN, 2012b).

A cooperação entre a DSM e a Roquette, denominada Reverdia, iniciada em 2008, foi bem sucedida, e a planta de demonstração em Lestrem (França) de 300 t/ano foi colocada em funcionamento e opera em plena capacidade para produção de ácido succínico. Atualmente, está prevista a partida de uma planta comercial de 10 kta para produção de ácido succínico, em Cassano Spinola – Itália, no segundo semestre de 2012 (DSM, 2012).

A Enerkem continua operando com sucesso sua planta de demonstração em Westbury – Canadá, produzindo etanol a partir de resíduos urbanos. Sua planta comercial ainda está em construção em Edmonton – Canadá, e a planta de Mississippi continua em fase de planejamento. Como fato relevante, a empresa anunciou em fevereiro de 2012 uma JV com a GreenField Ethanol para construir e operar uma unidade de conversão a partir de 38.000 m^3/ano de resíduo urbano em Varennes, Canadá. O investimento do governo Canadense na parceria será de US$ 27 milhões (ENERKEM, 2012).

A Gevo está produzindo atualmente 83.000 m^3/ano de etanol e está partindo este ano sua produção de 68.000 m^3/ano de isobutanol em Luverne - EUA. Em seus recentes comunicados, informou que conseguiram utilizar com sucesso os fermentadores comerciais de 250 m^3 na produção deste álcool e operacionalizar sua logística (GEVO, 2012). Recentemente entrou numa disputa judicial com a Butamax devido aos conflitos entre as patentes de ambos. Segundo reportou a consultoria ICIS (GUZMAN, 2012a), a destinação do isobutanol da Gevo pode ser dada somente a dois clientes: à Sasol, para aplicações químicas, e à Força Aérea Americana, para testes. A Gevo pretende resolver este conflito o mais breve possível para não interferir em seus planos de comercialização da planta de Luverne, que deverá funcionar em plena capacidade até o final de 2013. Não obstante, a empresa pretende adaptar a usina de etanol de Redfield, Dakota do Sul, para produção de 150.000 m^3/ano de isobutanol (GUZMAN, 2012a).

A Myriant avançou em seus planos de construção de uma unidade produtora de ácido succínico, tendo sido agraciada com a doação de US$50 milhões do departamento de energia do governo americano para a construção de sua fábrica em Lake Providence, Louisiana. Esta

de capacidade de 13,6 kta está programada para entrar em operação no primeiro semestre de 2013 e, segundo informações constantes do seu *website*, a produção já estaria vendida, sendo que a empresa já planeja uma ampliação para 2014. Uma fotografia da construção desta unidade, que é a maior para este produto nos EUA, pode ser vista na Figura 46 (MYRIANT, 2012).

A Ze-Gen mantém sua unidade de demonstração de gaseificação em metal fundido, sendo que a instalação gerou mais de 4200 horas de experiência operacional. Entretanto, não foi colocada nenhuma unidade comercial em operação até a presente data. Em maio de 2011, a empresa anunciou a decisão de colocar o projeto em espera, a fim de alocar os recursos financeiros e humanos suficientes para desenvolvê-lo (ZE-GEN, 2012).

Figura 46: Fotografia da construção da unidade de ácido succínico da empresa Myriant na Louisiana (MYRIANT, 2012).

Não foi possível obter detalhes técnicos dos projetos supracitados, tais como balanço material e energético das plantas de demonstração e das unidades planejadas. Este fato inviabilizou uma comparação direta do dispêndio energético de tais tecnologias em comparação com as tradicionais.

No trabalho de Werpy e Petersen (2004), foram identificados doze *building blocks* chave, que poderiam ser produzidos a partir de açúcares, via conversões químicas ou biológicas e, ainda, poderiam ser subsequentemente convertidos a um número elevado de produtos químicos. O estudo partiu de uma análise de 30 potenciais candidatos e sua restrição se baseou no modelo petroquímico de blocos de construção, dados químicos, dados de mercado conhecidos, propriedades e desempenho dos candidatos em potencial. As moléculas escolhidas (Tabela 15) apresentaram vários grupos funcionais que teriam o potencial para serem transformadas em novas famílias de moléculas. No entanto, Werpy e Petersen (2004) não realizaram estudos concisos de balanço material ou energético para as novas rotas, pois seu objetivo foi apenas apontar caminhos para as tecnologias disruptivas. É importante

destacar que os produtos finais (polímeros, solventes, tensoativos, etc.) desta proposta nem sempre são os mesmos da rota petroquímica tradicional, mas produtos com desempenho equivalente, que poderiam substituir os atualmente utilizados.

Tabela 15: *Building blocks* propostos para as rotas tecnológicas disruptivas (WERPY; PETERSEN, 2004).

Building Blocks
Ácidos 1,4-succínico, fumárico e málico
Ácido 2,5-furano dicarboxílico
Ácido 3-hidroxipropiônico
Ácido aspártico
Ácido glutâmico
Ácido itacônico
Ácido levulínico
Ácido 3-hidroxibutirolatona
Glicerol
Sorbitol
Xilitol
Arabinol

Bozell et al (2007), por sua vez, estudaram a oportunidade de se utilizar a lignina como matéria-prima renovável. A importância deste estudo encontra-se no fato de que a lignina é um material natural precursor de hidrocarbonetos aromáticos, logo poderia ser o futuro precursor dos hidrocarbonetos BTX, seja utilizando-a em algum processo atual ou em outro mais eficiente. O estudo de Bozell et al (2007) baseou-se em três categorias de oportunidades:

- A de mais curto prazo, como utilização do material como combustível ou para gaseificação com a geração de gás de síntese ($CO + H_2$) seguida da síntese de Fischer Tropsh.

- A de médio prazo, onde descreve a possibilidade de sua transformação direta em macromoléculas, como resinas termofixas e fibras de carbono.

- A de longo prazo, que corresponderia à quebra da lignina em compostos aromáticos simples, para posterior utilização em substituição aos aromáticos de origem petroquímica.

Deve-se chamar a atenção para o fato de que a variação química deste composto é muito grande e depende do tipo de biomassa, portanto seu aproveitamento é muito mais difícil do que o dos açúcares e carboidratos. Entretanto, as futuras biorrefinarias poderão ter como subproduto grandes quantidades de lignina disponíveis, já que esta constitui cerca de 30% da biomassa. Bozell et al (2007) enfocam a disponibilidade atual para a tecnologia da

gaseificação e afirmam que, a curto e médio prazo, poderia ser uma alternativa para aproveitamento deste material pelas biorrefinarias.

Entretanto, a idéia de se aproveitar lignina para síntese de petroquímicos não é nova, a já citada patente de Huibers e Parkhurst (1983) descreve um processo para seu hidrocraqueamento para a produção de benzeno e fenol. Este se baseia em lignina particulada como matéria-prima, que é misturada com o óleo pesado de reciclo do processo e com hidrogênio em um reator de hidrocraqueamento catalítico (catalisadores propostos: óxido de ferro, cobalto, níquel, molibdênio ou combinação destes, suportados sobre alumina ou sílica). As condições operacionais descritas para o reator foram: 340-450°C e 35-175 kgf/cm^2 . O rendimento reportado foi de 20,2% em peso de fenol, 14,4%p em benzeno, 13,1%p em peso de óleo combustível e 29,1%p de gás combustível.

A patente também mostrou um indicativo do consumo energético do processo em termos do óleo combustível produzido: afirma que, se não forem fornecidos hidrogênio e energia de fontes externas, o rendimento em óleo combustível seria 10,9%p. Desta informação, se calcularmos o consumo de óleo combustível por tonelada de benzeno produzido, utilizando-se como referência seu poder calorífico de 40,61 GJ/t, o resultado obtido será de 6,2 MJ/t de benzeno produzido. Contudo, trata-se apenas um indicativo experimental, sem levar em consideração a energia despendida para a separação dos produtos e fatores de escala no aumento da capacidade, além da patente não esclarecer se nesta estimativa está considerada a energia necessária para a obtenção do hidrogênio. Deste modo, não se obteve um valor comparável com a energia gasta no método tradicional de produção de benzeno. É importante aduzir que, desde a elaboração desta patente, não se teve notícia da implantação de um projeto utilizando esta tecnologia.

Outra consideração relevante é que não está prontamente disponível na atual indústria petroquímica equipamento que permita processar ou co-processar este material, devido aos seus contaminantes e pela severidade operacional exigida. Dificilmente seria possível adaptar uma unidade de reforma catalítica para processá-lo, como já explicado. Adicionalmente, em um equipamento de hidrocraqueamento convencional, cuja finalidade é obter moléculas parafínicas para produção de diesel e querosene, uma carga aromática como esta poderia comprometer o processo de produção dos combustíveis, logo não seria passível de utilização. Devido a estes fatores, o ideal seria a concepção de equipamento dedicado a este tipo específico de hidrocraqueamento, como propõe Huibers e Parkhurst (1983).

No Projeto Brew de Patel et al (2006), a abordagem das tecnologias se baseou na conversão da biomassa às plataformas químicas através da biotecnologia, isto é, utilizando

fermentação ou conversão enzimática, com ou sem organismos geneticamente modificados. O projeto contemplou a seleção de 19 *building blocks,* mostrados na Tabela 16*,* e o estudo dos derivados de óleos e gorduras naturais de plantas geneticamente modificadas. Para cada produto foram discutidas as seguintes questões: opções biotecnológicas, nível de maturidade, *status* comercial, desafios e motivadores. Uma das análises realizadas em seu trabalho vai ao encontro do objetivo desta dissertação, que é a redução do uso de energia não renovável. Por meio de sua metodologia, o projeto mostra o consumo de energia não renovável para as plataformas químicas etanol, 1.3-propanodiol, butanol, ácido acético, ácido acrílico, ácido lático, ácido succínico, ácido adípico, ácido cítrico, caprolactama e lisina.

Tabela 16: *Building blocks* renováveis analisados no trabalho de Patel et al (2006).

Cadeia C2	**Cadeia C5**
Etanol	Xilose/arabinose
Ácido acético	Ácido Levulínico
	Furfural
Cadeia C3	
Ácido Lático	**Cadeia C6**
Glicerol	Sacarose/Glicose
Ácido hidroxipropiônico	Sorbitol
1,3-propanodiol	5- hidroximetil furfural
Ácido Acrílico	Ácido adípico
Cadeia C4	
Ácido Succínico	
Ácido Fumárico	
Ácido Aspártico	
1-butanol	
1,4-butanodiol	

Foram discutidos inúmeros desafios na implantação de processos biotecnológicos industriais, que até a presente data não foram resolvidos, tais como: qualidade e disponibilidade da matéria-prima; desenvolvimento, crescimento e manutenção dos microorganismos; e aumentos de escala. Entretanto, foi mostrado que já há um conjunto de bioprocessos em escala industrial para atendimento do mercado que superam 200 kta, dentre eles a produção de etanol, glicose, frutose, ácido *l*-glutâmico, sorbitol, ácido cítrico e lisina. Na Figura 47 é mostrado o avanço em número destes processos industriais.

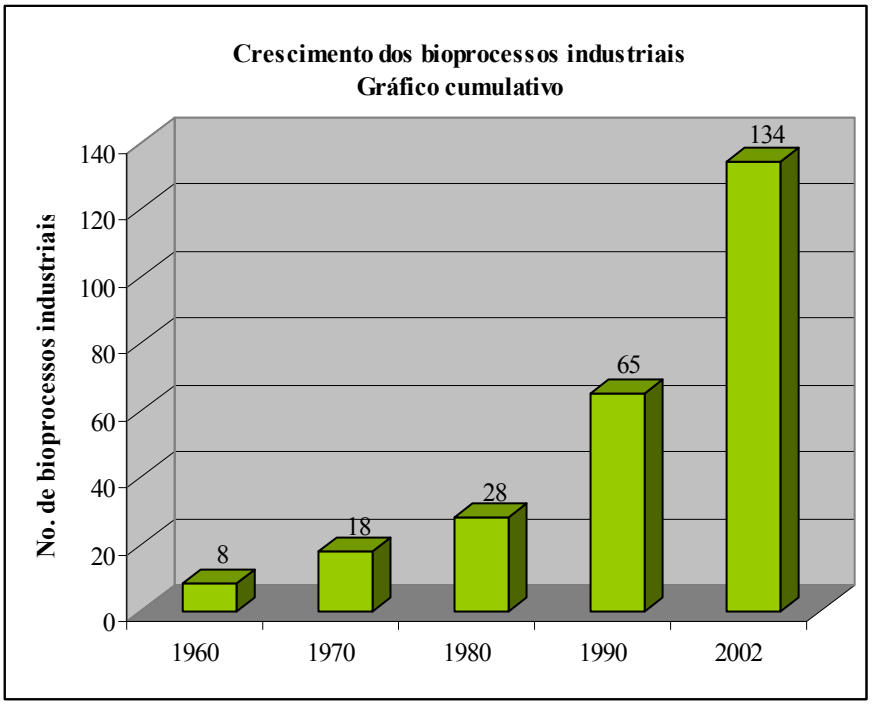


Figura 47: Número de processos que utilizam a biotransformação em escala industrial (PATEL et al, 2006).

Outro dado importante mostrado por Patel et al (2006) na Tabela 17 foi a produção anual de produtos renováveis que superam 20 kta, representando uma pequena parcela na produção química e petroquímica mundial e sendo a maior parte deles utilizada na produção de combustíveis, alimentos e fármacos.

Tabela 17: Produtos renováveis com escala mundial superior a 20 kta (PATEL et al, 2006).

Produtos químicos renováveis	Produção anual (kta)	cont.	
Etanol	32.000	Ácido lático	150
Glicose	5.000-20.000	Poliácido lático	140
Frutose	10.100	Ácido glucônico	100
Acetona	3.000	Vitamina C	80
Ácido *l*-glutâmico	1.500	Alquilpoliglicosídeos	50-70
1-butanol	1.200	*l*-sorbose	50
Sorbitol	1.100	Xantana	40
Ácido cítrico	1.000	*l*-treonina	30
l-Lisina	700	Vitamina B2	30
Ácido Acético	190	Ácido Málico	25

Para a análise do dispêndio energético, Patel et al (2006) utilizaram toda a cadeia produtiva dos renováveis, incluindo a recuperação energética dos resíduos de processo. Seu método analisa dois volumes de controle: o primeiro das fronteiras da agricultura e recursos

naturais até a saída da fábrica, e o segundo do mesmo ponto de partida até a disposição pós-consumo, mostrados no diagrama da Figura 48.

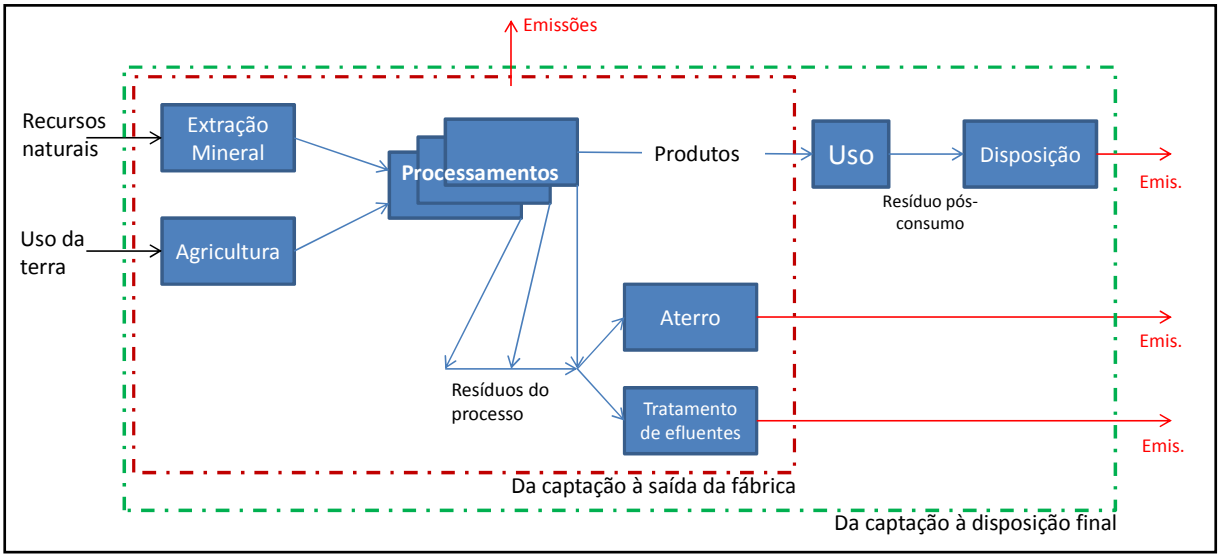


Figura 48: Volumes de controle da análise de ciclo de vida realizada por Patel et al (2006).

Do modo como foi realizada, esta análise contemplou uma estimativa do consumo energético global nos processos renováveis, sem demonstrar os índices técnicos de cada etapa, o que dificultou uma comparação processo a processo com a petroquímica tradicional. A desvantagem desta abordagem é que não permite comparação direta com processos convencionais e a sugestão de processos híbridos em um esforço convergente.

Em suma, seu foco foi a avaliação global dos produtos por ele escolhidos, segundo tecnologias disponíveis ou em desenvolvimento. Em alguns pontos, o autor assume potenciais de recuperação energética a partir dos resíduos, vulneráveis à disponibilidade tecnológica em escala e à sua viabilidade econômica. De todo modo, o trabalho constitui um importante referencial para indicação dos ganhos dos renováveis e permite uma comparação entre eles. A Tabela 18 mostra o consumo energético médio, segundo a metodologia de Patel et al (2006), de alguns produtos a partir de três tipos de matéria-prima. Para alguns destes produtos os autores fornecem mais de uma sugestão de bioprocesso para sua obtenção, com seu respectivo consumo energético sendo que, neste caso, os valores aqui apresentados foram calculados como a média destes índices. Chama-se a atenção para os valores negativos da cadeia do etanol, que representam o superávit energético da cadeia produtiva em 18,9 GJ/t.

Tabela 18: Dispêndio líquido de energia não renovável em processos renováveis para síntese química (da captação à saída da fábrica). Adaptado de Patel et al (2006).

Uso de energia não Renovável (GJ/t)			
	Milho	Ligno-celulose	Cana-de-açúcar
Etanol	22,9	4,1	-18,9
Ácido Acético	76,5	61,4	49,5
Ácido Acrílico	30,8	16,1	4,4
Ácido Lático	29,6	17,6	8,0
Ácido Succínico	41,1	30,3	22,3
Ácido Cítrico	64,7	39,3	32,7
Eteno	35,7	-2,6	-33,2
Poliácido Lático	50,9	35,5	23,3

A partir destes dados, cabem duas análises importantes, a primeira análise refere-se ao uso destes produtos como plataformas para síntese dos tradicionais básicos petroquímicos para, em seguida, serem convertidos nos tradicionais produtos de segunda geração. Neste aspecto, nota-se que os produtos da Tabela 18, à exceção do etanol e, com menor diferença, dos ácidos lático e acrílico, já consumiram uma quantidade elevada de energia em sua produção para que possam ser transformados nos básicos petroquímicos de forma competitiva energeticamente com a as fontes fósseis. Como exemplo, cita-se o ácido succínico, de quatro carbonos, que poderia ser reduzido a butadieno, mas, ao comparar a energia despendida na produção petroquímica do butadieno com a produção do ácido succínico, percebe-se que a produção deste é muito mais intensiva em energia, isto sem considerar a energia necessária para sua conversão a butadieno.

A segunda consideração importante a respeito dos dados de Patel et al (2006) refere-se à utilização dos produtos da Tabela 18 para fabricação de novos polímeros, como é o caso da utilização do ácido lático para síntese do poliácido lático (PLA). Neste caso, a comparação do dispêndio energético na produção do PLA deve ser em relação aos polímeros petroquímicos com uso equivalente. Patel et al (2006) citam que o PLA poderia ser utilizado em substituição ao poliestireno e ao polietileno de baixa densidade (PEBD), que consomem respectivamente cerca de 87 GJ/t e 78 GJ/t na sua produção. Este é um caminho interessante para a química renovável, mas deve-se lembrar que a substituição dos polímeros tradicionais pode levar muito tempo, uma vez que o desempenho dos biopolímeros pode não ser satisfatório, sua escala produtiva pode não ser suficiente para que supra as necessidades de demanda ou, ainda, pode haver resistência por parte da indústria de transformação.

6.3.2 Processos convergentes

A busca de informações sobre as tecnologias disponíveis para o processamento de renováveis visando à produção de básicos petroquímicos em escala conduziu àquelas tecnologias discutidas no capítulo 4 e aos processos alcoolquímicos, tendo sido encontrados poucos balanços energéticos destes processos utilizando matérias-primas não convencionais.

Tomando-se como base a Figura 16, pode-se pensar que os s*team crackers* construídos para trabalhar com gasóleo de vácuo poderiam processar óleos vegetais, contendo ácidos graxos com tamanho aproximado de até 20 átomos de carbono. Zámostny´, Belohlav e Smidrkal (2012) realizaram estudos em escala de laboratório acerca desta oportunidade e obtiveram conclusões positivas a respeito deste processamento. Os autores utilizaram cinco tipos de óleos vegetais, incluindo o óleo de soja e de palma, e obtiveram rendimentos em eteno acima de 30%, além de um perfil de produtos típico desta unidade. A maior dificuldade relatada relacionou-se à geração elevada de óxidos de carbono (CO_X), cerca de 15%, originários dos ácidos carboxílicos contidos nos ácidos graxos dos óleos. Outro ponto de atenção foi a severidade operacional, mais elevada que a de equipamentos que processam nafta, em que a temperatura de craqueamento foi de 800°C, o que indica um maior consumo energético. Embora não tenha sido explorado pelo trabalho de Zámostny´, Belohlav e Smidrkal (2012), pode-se inferir que o consumo energético se aproximaria daquele informado na Tabela 7 para processamento de gasóleos. Em consequência, pode-se dizer, em primeira análise, que se trataria de uma substituição de matéria-prima que geraria ineficiência, uma vez que é necessária a mesma energia para processamento, com rendimento pelo menos 15% menor.

Apesar da escassez de publicações do balanço energético no processamento de renováveis para fins químicos, encontraram-se informações suficientes acerca das rotas alcoolquímicas para uma análise mais criteriosa. Ademais, foi consenso em quase a totalidade dos trabalhos que o etanol é um dos precursores mais promissores para a promoção de mudanças na indústria química.

Como citado por Patel et al (2006), o etanol é uma interessante plataforma química porque já é produzido em grande escala por fermentação, sendo que menos de 10% da produção mundial ainda é obtida de origem fóssil. O processo fermentativo foi melhorado nas últimas décadas, apresentando alto desempenho para cana-de-açúcar e milho, e a tecnologia é considerada madura.

Outra grande vantagem do etanol em relação a diversos outros bioprodutos, candidatos à transformação em básicos petroquímicos, advém de sua molécula menos oxidada, logo exige menor quantidade de energia nesta conversão. De acordo com a Tabela 16, contendo os *building blocks* analisados por Patel et al (2006), observa-se que este álcool só não é menos oxidado que o *n*-butanol.

Por este motivo, recentemente, vem se desenvolvendo a tecnologia para produção de butanol via fermentação, similarmente ao que ocorre com o etanol. Entretanto, Pfromm et al (2010), ao compararem ambas as produções, concluíram que a produção de *n*-butanol através de fermentação não parece vantajosa em comparação ao bioetanol, nas condições atuais. O principal motivo é o baixo rendimento do *n*-butanol, que apresentou metade do rendimento do etanol por massa processada.

Além disso, já há tecnologia disponível para conversão de etanol em petroquímicos tradicionais, um conjunto de opções da cadeia de processos da denominada alcoolquímica envolve a produção de eteno, acetaldeído, ácido acético, butanol, etc, como mostrado na Figura 49.

Ademais, o uso do etanol nos processos alcoolquímicos está muito aquém da escala que pode atingir no caso da configuração de um cenário favorável a este recurso. No Brasil, por exemplo, o uso do etanol para fins químicos representa uma parcela muito pequena em relação à produção nacional, como mostrado no gráfico da Figura 50, na página seguinte.

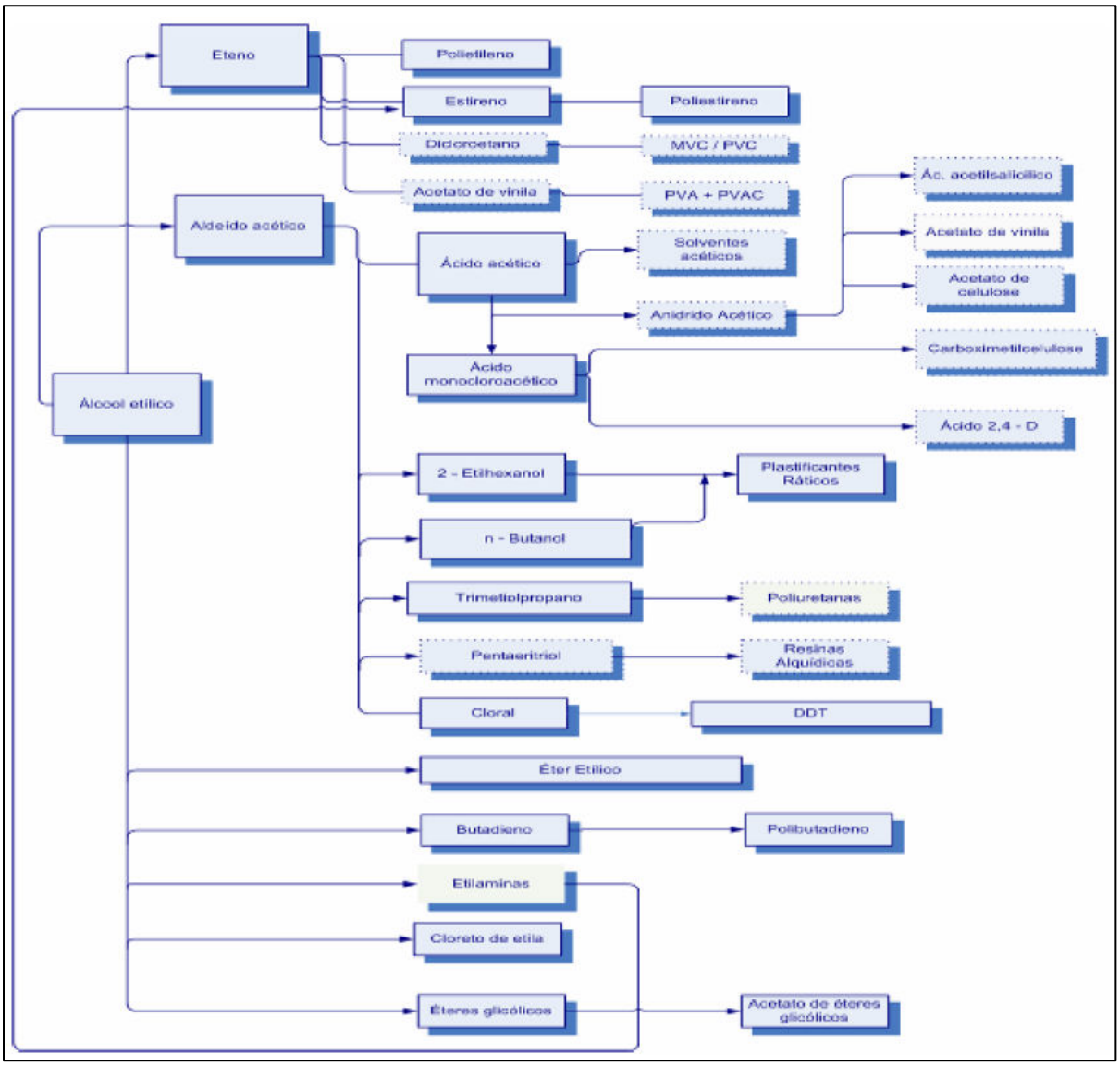


Figura 49: Matriz de produtos químicos derivados do etanol (ABIQUIM, 2007).

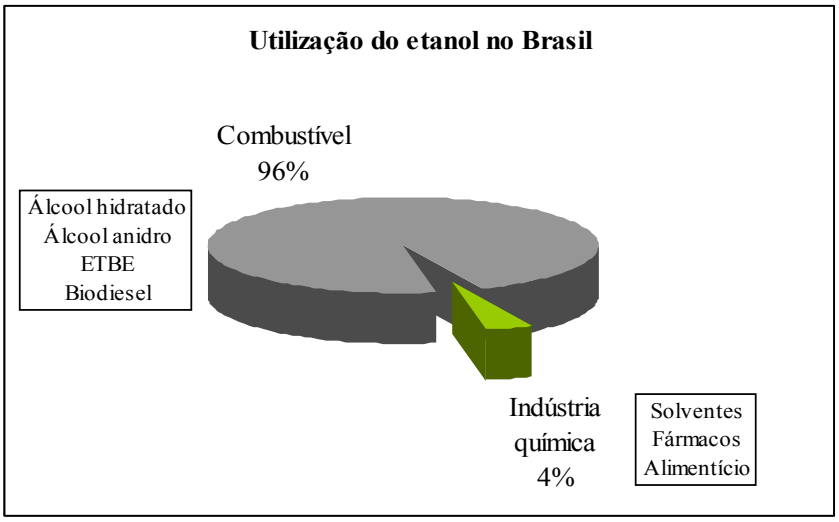


Figura 50: Segmentação de demanda do etanol no Brasil (LATIN AMERICAN PETROCHEMICALS & POLYMERS CONFERENCE, 2011).

Outra vantagem para o etanol é que há em alguns países área agrícola para sua expansão sem comprometimento da produção de alimentos. Este fato se configura numa boa oportunidade para que tais países desenvolvam esta atividade econômica, gerando renda e empregos. Este é o caso brasileiro, como se mostra no mapa da Figura 51 apresentado na Conferência Latino Americana de Petroquímica e Polímeros (LATIN AMERICAN PETROCHEMICALS & POLYMERS CONFERENCE, 2011), onde a fronteira para expansão do etanol é enorme, mostrando, ademais, que a demanda crescente por etanol teria condições de suprimento.

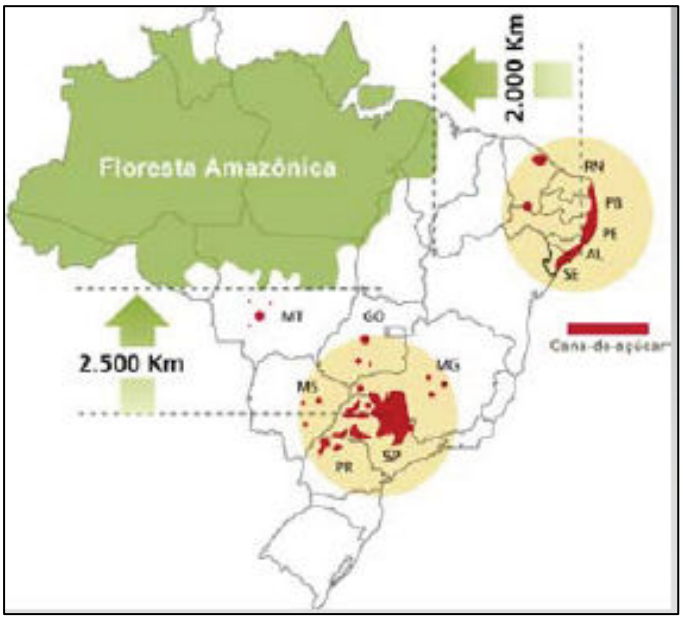


Figura 51: Localização da produção de cana-de-açúcar e área para expansão no Brasil (LATIN AMERICAN PETROCHEMICALS & POLYMERS CONFERENCE, 2011).

Devido à grande versatilidade do eteno como molécula precursora, pode-se ainda, por tecnologias convencionais, convertê-lo a propeno, buteno, butadieno, hexeno benzeno, etil benzeno, etc., o que corrobora o grande potencial do etanol como substituto da nafta ou do gás na petroquímica. Observa-se pelo gráfico da Figura 52 que o caso brasileiro da produção de eteno a partir de etanol, pioneiro no mundo, ainda é pouco representativo frente ao eteno fóssil, tendo grande espaço para crescimento.

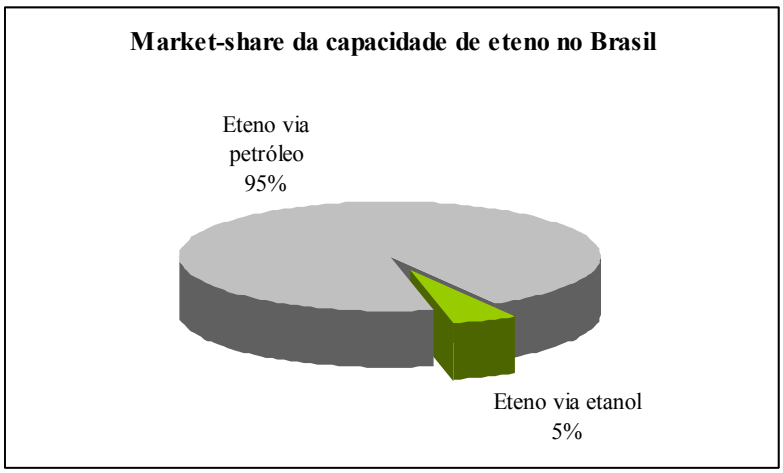


Figura 52: Distribuição da capacidade de eteno no Brasil por matéria-prima (LATIN AMERICAN PETROCHEMICALS & POLYMERS CONFERENCE, 2011).

6.3.2.1 Processo de desidratação do etanol

A tecnologia de desidratação do etanol é bem conhecida e relativamente simples. As primeiras unidades industriais surgiram a partir da década de 1960 e foram desativadas ao longo do tempo devido à volatilidade dos preços do etanol (SEIDL; BORSCHIVER; SANTOS; LEITE, 2012). Trata-se de um processo cuja capacidade típica atual varia de 5 a 200 kta. A reação química envolvida é de única etapa, endotérmica, e pode ser representada pela equação:

$$C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2O \quad \Delta H = +383\,\text{kcal/kg eteno}^{16} \quad (1)$$

A reação é reversível, com o equilíbrio favorecido para os produtos por temperaturas elevadas e baixas pressões.

As unidades industriais operam com reciclo do etanol não convertido. A conversão típica é de 99% e a seletividade de 97%. Trata-se de um processo catalítico, no qual se emprega alumina como catalisador em leito fixo. A Figura 53 e a Figura 54 mostram os fluxogramas de processo de desidratação do etanol, seu respectivo tratamento cáustico e seu sistema de purificação para obtenção do eteno.

[16] Os calores de reação foram calculados segundo a referência Smith e Van Ness (1980), a não ser quando especificada outra referência.

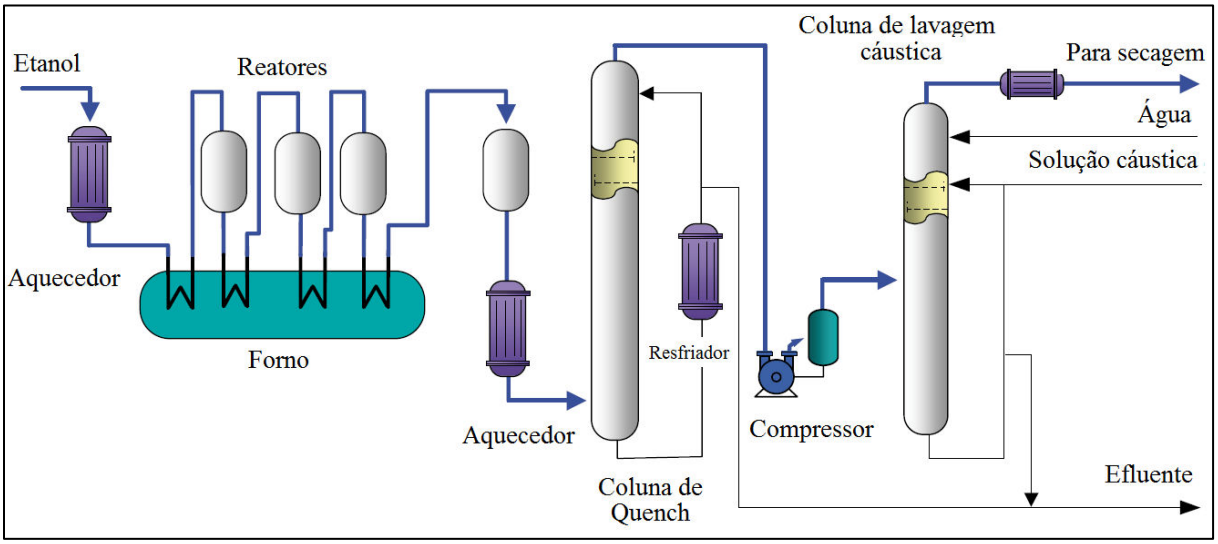


Figura 53: Fluxograma do processo de desidratação de etanol (CHEMATUR, 2012).

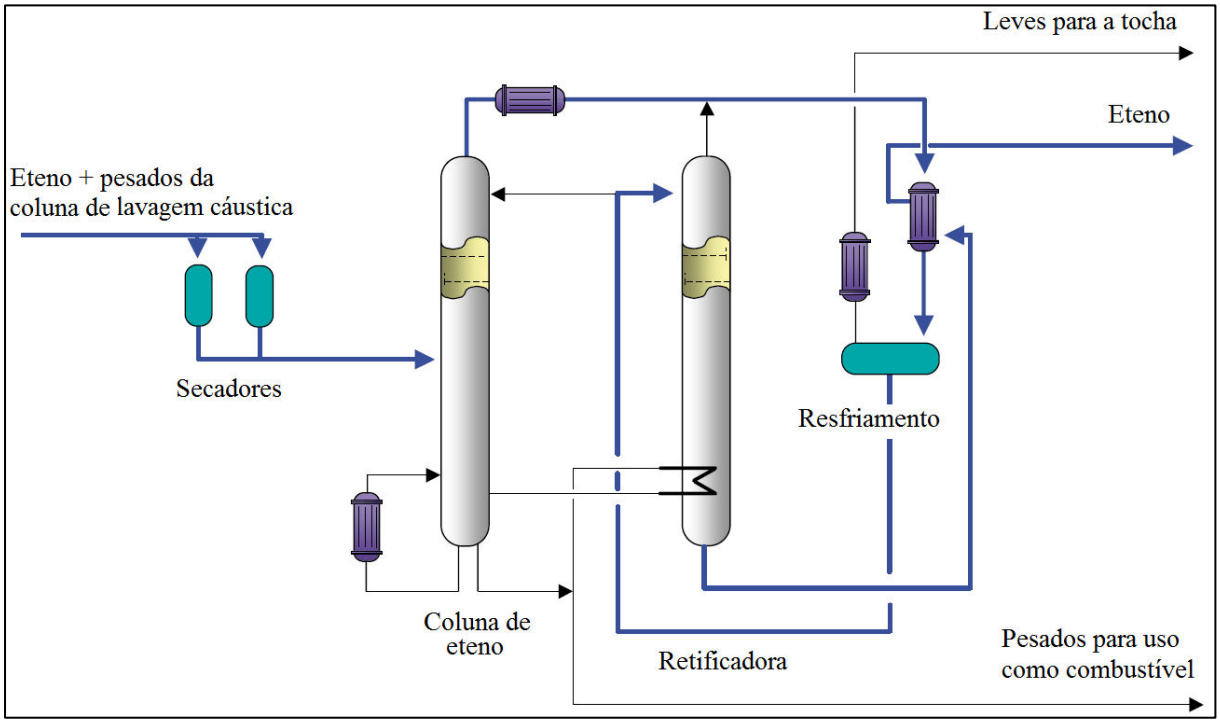


Figura 54: Seção de tratamento do eteno (CHEMATUR, 2012).

O consumo energético deste processo foi obtido a partir de dados de Ren (2009), que relatou 2 GJ/t, mesma ordem de grandeza que os processos descritos por alguns licenciadores, podendo variar de 2 a 5 GJ/t. Ademais, o principal consumo energético neste processo se deve à endotermicidade da reação. Apenas para que ocorra a desidratação do etanol, mostrada na equação (1), são necessários 1,6 GJ/t de eteno produzido, valor da mesma ordem de grandeza do consumo energético da planta.

Aproveitando-se de tecnologia existente, uma forma de se produzir eteno seria através da inserção do etanol no FCC petroquímico, já que se trata de um projeto que utiliza catalisador a base de alumina e opera nas condições de pressão e temperatura adequadas para a desidratação do etanol. Segundo Seidl, Borschiver, Santos e Leite (2012), em testes industriais realizados pela Petrobras, de acordo com a já citada patente PI0605675-0, foi obtida na unidade de FCC conversão de 95% de etanol em eteno, com baixa formação de coque. Como se nota, a conversão é próxima da obtida na unidade dedicada descrita acima.

Além disso, Seidl, Borschiver, Santos e Leite (2012) também descrevem que foi estudado pela mesma empresa o co-processamento de etanol e gasóleo de duas formas: alimentando-se o etanol na base do *riser*, antes do contato do catalisador com o gasóleo, e alimentando-se a mistura das matérias-primas. No primeiro modo de operação a seletividade a eteno é maior e há a formação de duas zonas reacionais, sendo uma de desidratação e outra de craqueamento, enquanto no segundo caso as reações de craqueamento e desidratação ocorrem simultaneamente na mesma região do equipamento, sendo gerada maior quantidade de etano.

Um dos possíveis problemas associados ao processamento de etanol no FCC é a insuficiente formação de coque na superfície do catalisador. Lembrando-se que a energia térmica para processamento da carga provém da queima deste coque durante a regeneração do catalisador, sua diminuição pode ocasionar o desbalanceamento energético do sistema e a necessidade de alimentação de combustível externo à unidade. Consequentemente, o ajuste na composição da alimentação do FCC deve permitir uma máxima quantidade de etanol sem que haja desequilíbrio no sistema, não sendo possível o sistema operar unicamente com etanol sem necessidade de alterações físicas.

6.3.2.2 Processos derivados de eteno renovável

Como mencionado, a partir do eteno obtido de rotas renováveis é possível a obtenção de outros básicos petroquímicos. Através dos processos de dimerização do eteno, metátese, e ciclotrimerização do eteno é possível obter propeno, butenos (destes, o butadieno) e benzeno (deste, o etilbenzeno e o paraxileno). Com estes precursores é possível fabricar os principais polímeros utilizados atualmente.

O processo de dimerização catalítica de eteno é um dos mais promissores processos para a produção de 1-buteno, primeiro da série das *linear alpha olefins* (LAO), intermediária para a síntese de diversas substâncias químicas e petroquímicas. Este processo utiliza um catalisador homogêneo à base de titânio de elevada atividade e seletividade. Por ser uma

reação de oligomerização, há formação de compostos oligoméricos com seis ou mais átomos de carbono. O reator de dimerização industrial de eteno opera em fase líquida nas condições de ponto de bolha. O eteno e o catalisador são alimentados continuamente no reator, que opera a cerca de 50 a 60°C em pressões de 20 a 30 atm, e o calor da reação exotérmica (2) é continuamente removido (ALHUMAIZI, 2000).

$$2\,C_2H_4 \rightleftharpoons C_4H_8 \quad \Delta H = -446.8\ \text{kcal / kg 1-buteno} \qquad (2)$$

A partir do eteno e do 1-buteno ou 2-buteno é possível utilizar o processo de metátese que promove a produção de propeno. A reação química envolvida é apresentada a seguir:

$$C_2H_4 + C_4H_8 \rightleftharpoons 2C_3H_6 \quad \Delta H = -64.5\ \text{kcal / kg propeno} \qquad (3)$$

Segundo Mol (2004), a metátese é uma das poucas reações orgânicas importantes descobertas nos últimos 40 anos, tendo sido descoberta por acaso por Banks e Bailey quando estudavam catalisadores suportados para substituição do HF no processo de alcoilação para geração de isooctano. Foi descoberto que buteno e eteno poderiam ser formados a partir de propeno em uma reação reversível.

Gartside et al (2008) descrevem a referida tecnologia, licenciada pela Lumus e denominada Olefins Conversion Technology (OCT), como industrialmente aceita, contando com 25 unidades instaladas. A unidade clássica utiliza a reação de metátese entre eteno e 2-buteno para formar duas moléculas de propeno, cujo fluxograma é mostrado na Figura 55. Carga fresca e reciclo de C_4 são misturados com eteno, alimentados em um absorvedor para remover as impurezas, tais como compostos oxigenados, mercaptanas e água, que podem estar presentes. A corrente é então vaporizada por aquecimento em um trocador de calor intermediário e segue para o forno de aquecimento antes de entrar no reator. No reator, de leito fixo, ocorre a reação de metátese. O efluente consiste em propeno, eteno e butenos não reagidos, bem como em uma pequena quantidade de componentes pesados, resultado de reações secundárias subsequentes de oligomerização.

O efluente é arrefecido no trocador intermediário e depois fracionado. Na primeira coluna de separação, o eteno não reagido é separado do propeno e dos componentes mais pesados. O produto de fundo é levado a uma segunda coluna de separação, onde o propeno é

separado dos pesados. Parte desta corrente contendo butenos não convertidos é reciclada para o reator, e parte é purgada.

A reação de metátese é energeticamente neutra, o que conduz a um baixo consumo energético na produção de propeno. Além disso, o processo gera propeno de alta pureza, uma vez que não é gerado propano.

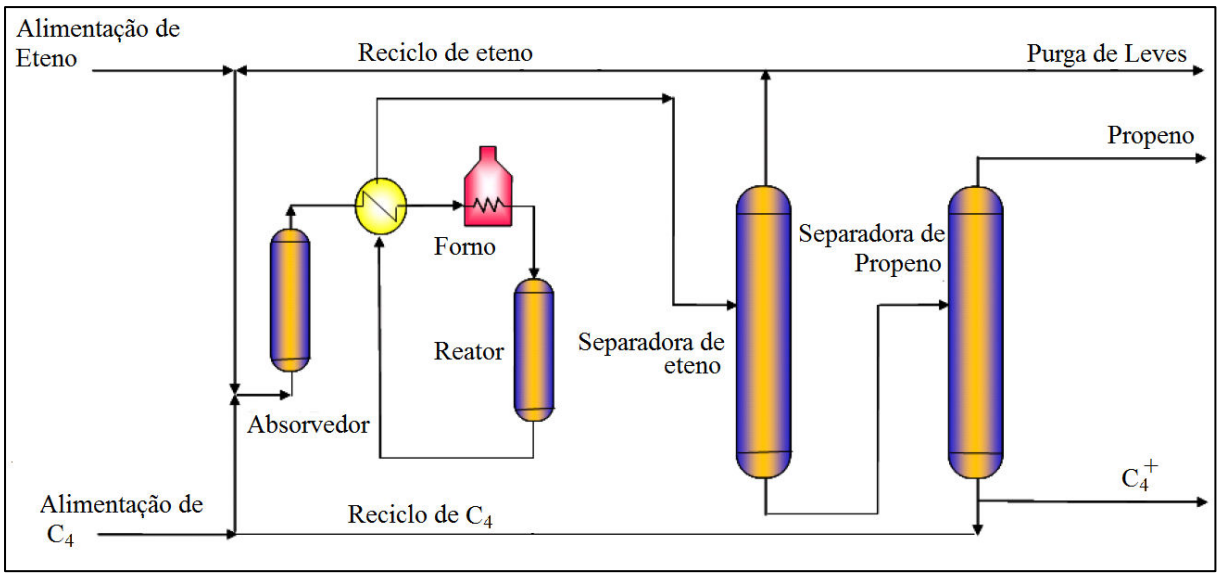


Figura 55: Fluxograma para produção de propeno pelo processo de metátese (GARTSIDE et al, 2008).

Como mencionado, a partir dos butenos é possível a obtenção de butadieno. Há várias rotas disponíveis para a sua obtenção. No trabalho de Ravaglia (2006) encontra-se um resumo dos principais processos de obtenção do butadieno. A autora descreve os processos tradicionais de obtenção a partir de butano e butenos, respectivamente processos de Catadiene e Oxi-desidrogenação. Como vantagem, este último é exotérmico, enquanto o de Catadiene possui duas etapas endotérmicas. No entanto, as condições operacionais do processo de Oxi-desidrogenação exigem alimentação com mistura de vapor superaquecido e oxigênio em excesso, o que torna o processo intensivo em energia.

O processo de oxi-desidrogenação foi utilizado com sucesso pelas empresas BP Chemicals, Petrotex, Phillips e Shell. Neste processo, uma mistura de *n*-butenos, ar e vapor passa por um leito catalítico a uma temperatura de 500 a 600°C e a baixas pressões, obtendo conversão e seletividade elevadas. A reação predominante é:

$$C_4H_8 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons C_4H_6 + H_2O \quad \Delta H = -582\ \text{kcal/kg butadieno} \qquad (4)$$

Para a produção de benzeno, é possível a utilização dos processos catalíticos de ciclotrimerização do eteno e ciclodimerização do propeno, representados pelas reações químicas (5) e (6). Tratam-se de processos não comerciais devido ao maior valor do eteno e do propeno em relação ao benzeno. Conforme demonstrado nos estudos de Bragin, Preobrazhenskii e Liberman (1974), foi encontrado o rendimento de 11,2% em benzeno a partir do eteno e o rendimento de 16,8% a partir do propeno. Por não ser industrialmente empregado, não se obteve uma estimativa de seu consumo energético, mas trata-se de uma reação exotérmica, o que sugere que o processo não tenha necessidade energética elevada.

$$3C_2H_4 \rightleftharpoons C_6H_6 + 3H_2 \quad \Delta H = -226{,}5 \quad \text{kcal/kg benzeno} \qquad (5)$$

$$2C_3H_6 \rightleftharpoons C_6H_6 + 3H_2 \quad \Delta H = -129 \quad \text{kcal/kg benzeno} \qquad (6)$$

Como mencionado, com exceção da ciclotrimerização e da ciclodimerização, os processos acima mencionados foram implantados com sucesso por várias empresas, e o domínio tecnológico existente é suficiente para a implantação e a operação de novas unidades. Através de informações de alguns licenciadores de tecnologia e de adaptações próprias pôde-se estimar o consumo energético destas unidades e, desta forma, ter subsídios para comparação com os processos convencionais. A Tabela 19 traz os dispêndios energéticos obtidos, assim como aquele estimado para desidratação do etanol por Ren (2009).

Tabela 19: Consumo energético na produção de olefinas a partir do etanol (elaboração própria, a partir de dados de Ren (2009) e SRI Consulting).

Processo	**Faixa de consumo energético (GJ/t)**
Desidratação do Etanol	2 a 5
Metátese	3 a 6
Dimerização de eteno	-3 a -1
Desidrogenação de *n* -butenos	25 a 30

Comparando-se os consumos energéticos dos processos descritos na Tabela 19 com os consumos energéticos mostrados na Tabela 5, observa-se que os primeiros apresentam vantagem, principalmente por serem processos catalíticos, com menor geração de co-produtos para separação e por ocorrerem a menores severidades. O diagrama da Figura 56 resume os

dispêndios energéticos médios na produção de eteno fóssil e renovável, mostrando que o processo de conversão da nafta petroquímica a eteno é mais dispendioso do que o de conversão de etanol em eteno.

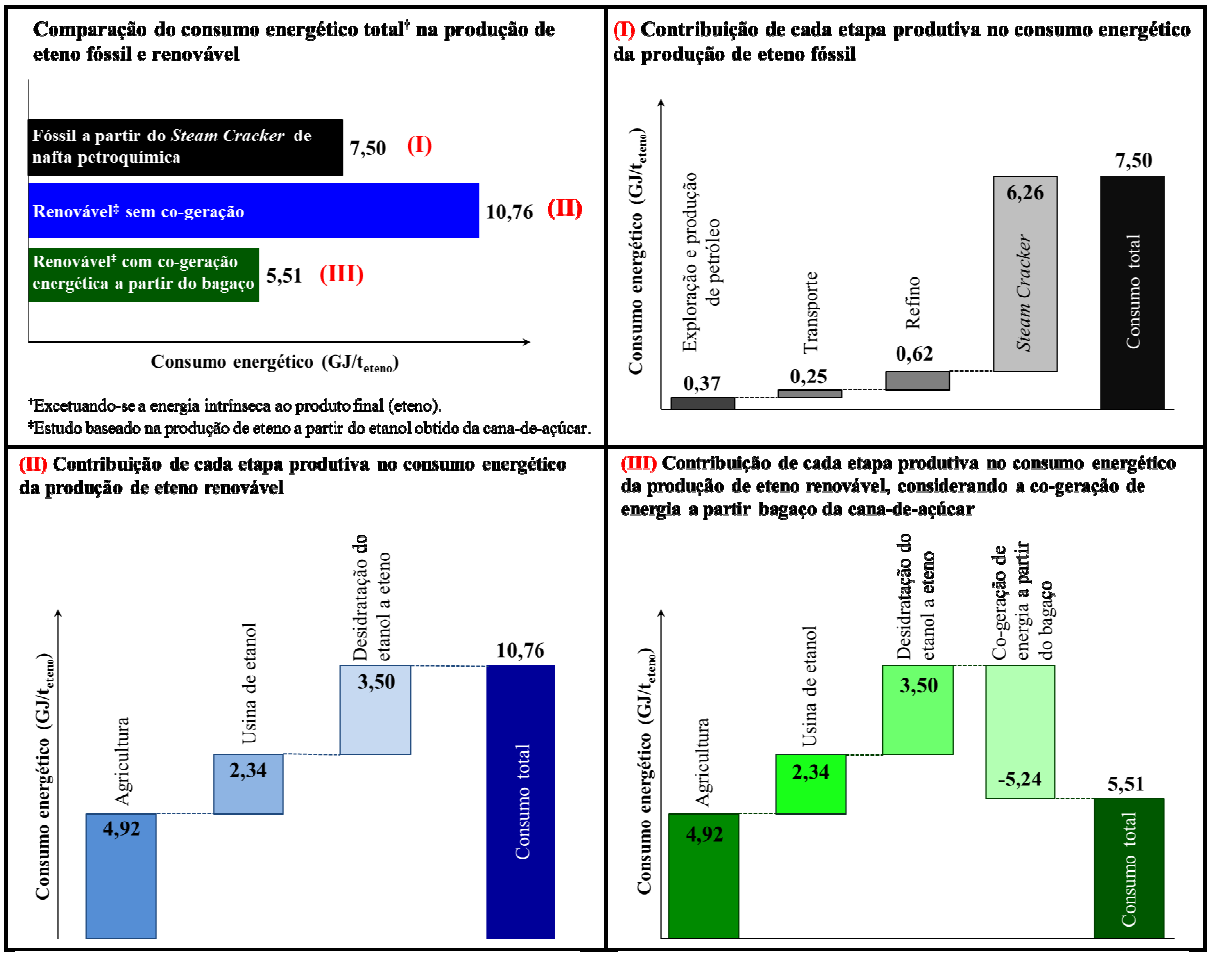


Figura 56: Comparação dos dispêndios energéticos médios nas etapas de produção de eteno fóssil e renovável (elaboração própria, a partir de dados de Macedo, Leal e Silva (2004) e Ren (2009)).

A vantagem energética do processo renovável baseia-se no saldo energético da cadeia inteira e na co-geração energética a partir dos resíduos da biomassa utilizada na produção.

É importante ressaltar que o bioetanol é uma fonte mais adequada que o petróleo como precursor de produtos químicos, principalmente devido à pureza com que é obtido e ao fato de haver processos catalíticos para sua conversão a outras moléculas de grande interesse.

O atual uso dado a este recurso como combustível para o ciclo Otto deveria ser revisto e, uma vez que o cenário energético mundial mostra que haverá necessidade de consumo de fósseis e renováveis num horizonte de 25 anos, a escolha do combustível utilizado para queima deve se basear na redução dos dispêndios energéticos globais.

Naturalmente, devido à competição empresarial e à competição entre as matérias-primas, isto pode não ocorrer imediatamente e/ou espontaneamente. Para isso, deveria ocorrer um posicionamento pró-ativo dos governos, como já ocorrido no Brasil anteriormente.

6.3.2.3 Experiência brasileira com o etanol e a alcoolquímica

O desenvolvimento da produção de etanol no Brasil se iniciou com o programa Pró-álcool em 1975, que consistiu na resposta do governo brasileiro ao primeiro choque do petróleo, que veio acompanhado de uma crise da indústria açucareira, devido à queda dos preços no mercado internacional de açúcar. Este programa brasileiro dividiu-se em duas fases, na primeira o governo forneceu aos produtores vários incentivos, dentre eles, a garantia de aquisição de todo álcool produzido pela paridade de 0,7334 L de etanol/kg de açúcar, o que tornava indiferente ao usineiro a produção de álcool ou de açúcar. Na segunda fase, coincidente com o segundo choque do petróleo, o governo fixou o preço do álcool ao consumidor em, no máximo, 65% do preço da gasolina, isentou o álcool do imposto único sobre combustíveis, reduziu em 50% o imposto sobre a propriedade de veículos automotores (IPVA) de veículos a álcool, dentre outros incentivos financeiros e fiscais (PERRONE, 2010).

Apesar das dificuldades ocorridas nas duas décadas seguintes após a implantação do referido programa governamental, como oscilações no preço do açúcar, desabastecimento nacional de álcool e exportação de gasolina em alguns períodos, houve aumento significativo da produtividade e redução nos custos de produção do etanol. Em 2008/2009, o etanol brasileiro foi o de mais baixo custo no mundo (PERRONE, 2010).

Segundo a ABIQUIM (2007), no Brasil foi desenvolvida a melhor tecnologia para produção de etanol em relação a outros países que também o produzem a partir da cultura de cana-de-açúcar. Os avanços ocorreram tanto industrialmente como no campo, onde, por exemplo, desenvolveram-se cerca de 150 tipos de variedades que são adaptadas às distintas condições geográficas brasileiras.

Ademais, foi relatado no trabalho da ABIQUIM (2007) que diversas das tecnologias para conversão química foram desenvolvidas ou aperfeiçoadas no Brasil, principalmente na época em que vigorou o Pró-álcool.

Estas observações históricas mostram que o incentivo governamental obteve êxito, pois adicionou à matriz energética brasileira um combustível alternativo, renovável, gerador de emprego e renda em sua cadeia, que poderia abastecer o país em momentos de instabilidade no mercado de petróleo.

Em relação à alcoolquímica, Barreto (2001) relatou que na década de 1960 a subsidiária brasileira Eletroteno da Cia. Solvay utilizava-se de etanol para fabricação de eteno e polietileno de alta densidade em sua planta de Ribeirão Pires-SP, e posteriormente para a fabricação do monômero de cloreto de vinila (MVC), utilizado na síntese do policloreto de vinila (PVC). Esta utilização findou poucos anos mais tarde com o fornecimento de eteno petroquímico da recém criada Petroquímica União (PQU), em Capuava. A Companhia Brasileira de Estireno (CBE), em Cubatão, também utilizou o etanol nos primeiros anos de sua operação para obtenção do eteno destinado à fabricação do etilbenzeno, substituindo-o também pelo eteno petroquímico, mais competitivo, da PQU.

Perrone (2010) lembra que a Cia. Salgema também produziu eteno a partir de etanol para fabricação de dicloroetano em Maceió, mas esta unidade teve sua matéria-prima substituída quando foi retirado o subsídio do etanol para a alcooquímica.

Após alguns anos, devido às crises do petróleo na década de 1970, segundo Perrone (2010), o programa brasileiro também patrocinou a indústria química, para a qual o etanol tinha o preço subsidiado, correspondendo a 35% do preço do eteno, pelo que empresas como a Salgema, a Elekeiroz, a Rhodia e a Coperbo utilizaram o etanol como matéria-prima em seus processos para fabricação de eteno, *n*-butanol, ácido acético e butadieno, respectivamente. No entanto, a perda do incentivo em 1988 tornou desinteressante a instalação de novas unidades baseadas em etanol. Perrone (2010) ainda explica que:

> A experiência brasileira mostrou que a produção de ácido acético, a partir do etanol, era competitiva com outras rotas petroquímicas, enquanto a fabricação de eteno, não. Isso se deve principalmente ao fato de o etanol ser um composto químico já parcialmente oxidado e sua transformação, em eteno, requer consumo adicional de energia e cerca de 40% da matéria-prima são perdidos para eliminação do oxigênio sob a forma de água (PERRONE, 2010, p. 141).

6.4 Questões sócio-ambientais envolvidas na produção de renováveis

Quando se analisa a competição entre as fontes renováveis e fósseis de matéria-prima são indissociáveis as questões sociais e ambientais. Ao longo deste trabalho, procurou-se defender a comparação energética entre os processos produtivos, pois acredita-se que este é o principal ponto de atenção, considerando-se um cenário onde não há recursos energéticos sustentáveis suficientes para atender à crescente demanda.

No entanto, devido à importância das referidas questões procurou-se identificar neste subcapítulo outros aspectos sobre os quais uma análise mais aprofundada poderia se apoiar e que não foram esgotados aqui.

Em um contexto de produção em escala de renováveis, merece especial atenção a necessidade de água, área agricultável, mão-de-obra e tratamento de resíduos. A utilização de água é um dos aspectos mais importantes na avaliação da sustentabilidade, pois é um recurso sujeito a escassez. O uso indiscriminado na agricultura para obtenção de *commodities* agrícolas poderia levá-lo a exaustão, de modo que a sustentabilidade defendida não seria obtida. Além disso, os processos industriais de transformação, sejam renováveis ou não, utilizam grande quantidade de água, principalmente para geração de vapor, resfriamento e, nos casos de produção biológica, como solvente de cultivo. Um balanço hídrico se faz necessário na análise do ciclo de vida para se compararem rotas produtivas concorrentes.

Em relação à área de produção agrícola de *commodities* renováveis, os grandes riscos para sociedade são a expansão da fronteira agrícola para regiões de florestas, reduzindo a biodiversidade, a utilização de terras utilizadas tradicionalmente para a produção de alimentos e a concentração indiscriminada de terra e renda. As áreas onde ocorrem as grandes monoculturas sofrem grande impacto, como degradação do solo, aumento da resistência das pragas e mudança climática local. A escolha da região e da monocultura desenvolvida deve priorizar o menor uso de área com a maior produtividade possível, respeitando-se as características regionais. O Brasil, por exemplo, apresenta grande disponibilidade de área agricultável, que pode ser aproveitada sem que ocorra a destruição de reservas florestais ou de regiões de produção de alimentos, o que não ocorre em alguns países. Este fato demonstra que, mesmo com uma mudança no setor produtivo, as desigualdades entre os países podem não ser reduzidas e os problemas sociais podem apenas ser transferidos.

É difícil imaginar um modelo de produção de matéria-prima renovável em escala sem associá-la à produção em latifúndios de monocultura. Se inevitável, este modelo deverá criar condições adequadas ao trabalho, capacitação dos trabalhadores e divisão de renda equilibrada, além de técnicas de plantio modernas com rotação de culturas, menor utilização de defensivos e eliminação da prática de queimadas.

Em relação à mão-de-obra, é bastante comum o trabalho itinerante, devido à própria característica da atividade agrícola, onde as fases são bem definidas e com ciclos de aumento e diminuição de trabalho. Quando a produção ocorre sem muitos recursos tecnológicos ou em terrenos onde a mecanização não é adaptável, trata-se de uma atividade onde o desgaste físico é elevado. O trabalhador é exposto a duras condições e com contrato de trabalho de curto prazo. Ainda que tenham seus direitos trabalhistas preservados, podem ser submetidos a contratação e demissão em curtos intervalos de tempo. Utilizando como exemplo o setor sucroalcooleiro, Espírito Santo e Almeida (2007) explicam que o trabalhador sofre muita

exigência de produtividade e que, ao longo das últimas três décadas, o cortador de cana teve sua meta de corte dobrada. Ainda segundo o mesmo artigo, o corte a facão reduz a expectativa média de vida do trabalhador em 10 anos.

Deve-se ter clara a ideia de que o aumento da disponibilidade de vagas de trabalho provenientes do aumento da produção agrícola não pode ser observado como benefício social se o mesmo não for acompanhado de condições dignas de trabalho e de certa estabilidade.

Acompanhado do devido planejamento e fiscalização dos direitos de trabalho, o incentivo da atividade agrícola para produção de etanol destinado à produção de produtos químicos ou de biocombustíveis pode ser mais interessante que o incentivo da atividade petrolífera do ponto de vista de criação de postos de trabalho e geração com distribuição de renda, uma vez que a primeira atividade é mais intensiva em mão-de-obra, como mostram Kanayama (2006), Worldwatch Institute e Center for American Progress (2006). Para países com limitação de recursos para investimento que contem com área para expansão agrícola, o desenvolvimento da agricultura para fins energéticos e industriais pode ser mais eficiente na resolução de problemas sociais do que a exploração de recursos fósseis, uma vez que é uma atividade de menor risco e de menor intensidade em capital e tecnologia.

A geração de resíduos, problema inerente a qualquer processo produtivo, também ocorre na produção e processamento agrícola. Dentre os elementos geradores de poluição estão a pulverização de defensivos químicos, as queimadas e a destinação dos efluentes de processo da atividade industrial anexa. A produção da matéria-prima renovável deve devolver os elementos de que se utilizou nas mesmas condições de captação, caso contrário deve-se alocar em seu custo os tratamentos necessários. Em muitos casos, esta não é a prática usual, o que pode se tornar elemento crítico com a expansão da produção.

É claro que, ao se aumentarem as exigências sobre a produção, aumentam-se os custos e a competitividade de preço da matéria-prima renovável com a fóssil pode piorar. A respeito desta discussão caberia uma avaliação um pouco mais profunda sobre o atual modelo de capital e consumo, onde o desenvolvimento econômico é baseado no seu crescimento com maiores retiradas de recursos do planeta. É bastante intuitivo que, neste modelo, a produção de renováveis para petroquímica, combustíveis ou qualquer outra necessidade não resolverá o problema da escassez. Apesar de ser uma medida contributiva para a redução da dependência dos fósseis, a produção agrícola em grande escala também apresenta problemas.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das projeções apontadas pela bibliografia consultada, observou-se que as necessidades energéticas humanas seguirão aumentando caso não sejam tomadas medidas para redução de consumo, de acordo com o exposto nos subcapítulos 2.4 e 5.2, e que as ações baseadas no aumento da eficiência energética serão mais importantes para o aumento da sustentabilidade do que a simples substituição das fontes fósseis de matéria-prima e energia, conforme mostrado na Figura 35.

Além disso, como discutido no subcapítulo 2.6, no horizonte de longo prazo pode haver a elaboração de políticas de banimento de produtos não sustentáveis, impedindo-se a utilização de fontes fósseis como matéria-prima. Neste caso, as empresas possuidoras de tecnologias mais eficientes em termos de utilização de recursos poderão ter vantagem, em especial as mais econômicas energeticamente. O mesmo caso se observa se ocorrerem inovações que permitam a síntese de produtos por processos disruptivos. Embora estes processos não tenham atingido a maturidade necessária, isto poderia ocorrer no referido horizonte, e novos polímeros baseados em processos biotecnológicos poderiam desbancar, em termos de custos, os atualmente produzidos por fontes fósseis.

No subcapítulo 2.6 também foi discutida a possível reação do setor petrolífero em relação aos petroquímicos renováveis, vez que a indústria do petróleo teria capacidade de realizar investimentos a jusante de suas cadeias, integrando-se para inviabilizar as novas rotas produtivas. Ainda em relação ao setor petrolífero, a possibilidade de perda de mercado no setor energético, caso novas fontes ou maneiras de obtenção e utilização de energia fossem colocadas em prática, disponibilizaria excedentes deste recurso, que procuraria mercado como fonte de hidrocarbonetos para outros fins, dentre eles a transformação química.

Devido ao fato dos recursos energéticos serem elemento importante na indústria química, conforme mostrado na Tabela 1 e nas tabelas contendo o consumo energético de tecnologias convencionais mostradas no capítulo 4, e ao fato de que a energia utilizada na transformação é geradora de dióxido de carbono, acredita-se que sua quantificação seja o referencial mais importante para se avaliar o potencial de substituição da matéria-prima renovável.

Mostrou-se no subcapítulo 6.2 que o consumo energético nas produções agrícolas é bastante relevante na obtenção das matérias-primas renováveis e que deve ser analisado de forma criteriosa quando o foco de sua produção for a substituição de algum derivado do

petróleo. É necessária a determinação da energia líquida obtida no processo, que, em determinadas circunstâncias, pode ser negativa, ou seja, a energia empregada na produção pode ser superior à produzida.

Por meio da análise de alguns processos convencionais de produção dos petroquímicos básicos, realizada no capítulo 4 e no subcapítulo 6.3.2, foi possível verificar a possibilidade de sua utilização para processamento de matéria-prima renovável, concluindo-se que a utilização da unidade de FCC para desidratação de etanol parece ser uma prática vantajosa do ponto de vista do co-processamento com sua carga típica, situação em que não são necessárias alterações físicas ou novos investimentos para executá-la. Além disso, observou-se que o processamento de óleos vegetais no s*team cracker* é uma alternativa possível e poderia ser mais bem estudada. Como observado no subcapítulo 4.3, a reforma catalítica, contudo, não se mostrou adequada para processar cargas renováveis, já que se trata de um processo que necessita de cargas naftênicas e aromáticas, de difícil ocorrência na natureza em quantidade necessária à escala desta unidade. A lignina, que aparentemente seria forte candidata, não se mostrou adequada a este tipo de processamento, pois exige condições mais severas em sua transformação química. Neste caso, seria necessária a concepção de um equipamento de hidrocraqueamento catalítico específico, ainda não encontrado comercialmente.

Com relação ao processamento de etanol para a petroquímica, esclareceu-se no subcapítulo 6.3.2 que este produto é um dos mais promissores candidatos para substituir as matérias-primas tradicionais, principalmente devido às tecnologias de alto rendimento para sua produção, ao contrário do que ocorre com o biobutanol, e ao fato de ser um bioproduto menos oxidado do que outras opções, como o ácido lático e o ácido succínico. Ademais, os processos dedicados à sua transformação operam com catalisadores em condições mais brandas, e, consequentemente, a produção do eteno utiliza menos energia a partir deste recurso do que a partir da nafta. Entretanto, é necessário maior gasto de energia para produção do etanol do que para o processamento do petróleo para obtenção da nafta. Analisando-se toda a cadeia, o que torna vantajosa a produção a partir da cadeia do etanol é o seu saldo energético positivo.

Assumindo-se que a produção do etanol é necessária para complementar a matriz energética mundial e que, num horizonte de médio prazo, não concorre em mercado com o petróleo, ou seja, é complementar a ele, sua utilização poderia se destinar à produção química, deslocando os derivados de petróleo utilizados atualmente para esta finalidade para utilização como combustíveis.

Conforme abordado no subcapítulo 6.3.1, o estágio de maturidade das tecnologias disruptivas não permitiu comparar adequadamente seus dispêndios energéticos em relação aos processos tradicionais. Alguns indicadores fornecidos por Patel (2006) mostraram a superioridade do uso do etanol em detrimento de outros bioderivados. Mostraram ainda que a produção de alguns bioderivados, no estágio atual, pode ter consumo energético superior aos básicos petroquímicos tradicionais.

Devido à complexidade e às diferenças entre as cadeias produtivas estudadas neste trabalho, não se quantificou a influência de outros recursos necessários, como água, mão-de-obra, necessidade de terra, etc, como discorrido no subcapítulo 6.4, mas sabe-se que tais fatores podem ser relevantes para a escolha entre os processos. Uma abordagem interessante para esta análise seria quantificar estes insumos do ponto de vista da energia necessária para obtê-los, pois assim seria possível encontrar um único indicador para comparação entre processos concorrentes.

Discutiu-se também, no subcapítulo 2.4, que a melhor maneira de se obter a sustentabilidade seria a redução do consumo dos básicos petroquímicos, através da redução do consumo dos polímeros e da implementação de uma política de reciclagem séria. Neste sentido, mais importante que encontrar maneiras de se obter melhor eficiência energética seria o rompimento da associação entre desenvolvimento econômico e consumo, argumento reforçado no subcapítulo 6.4.

Por fim, como discutido no subcapítulo 6.3.2, o uso do etanol como matriz química poderia ser melhor explorado se associado a benefícios governamentais. Assim como o programa Pró-álcool patrocinou, nas décadas de 1970/1980, a produção deste recurso para consumo como combustível, talvez fosse interessante incentivo de mesma natureza para sua utilização no setor químico. Uma forma de compensação para esta atividade deveria ser elaborada, de modo que a queda nos preços do petróleo não inviabilizasse seu uso. O primeiro passo já foi dado com o recente anúncio do governo brasileiro de que estudará a elevação da carga tributária para produtos não sustentáveis (OLIVEIRA, 2012), mas sugere-se aqui uma política setorial mais ativa, que procure privilegiar a eficiência energética na produção dos produtos químicos.

7.1 Conclusão

Com base na verificação realizada no capítulo 3 de que os preços dos insumos utilizados nas cadeias fóssil e renovável apresentam flutuações de difícil previsão e que estas variações não ocorrem simultaneamente e/ou na mesma proporção nas duas cadeias, concluiu-se que seu emprego não é o melhor parâmetro para se planejar a química renovável no longo prazo. Além disso, os itens de custos fixos e variáveis das tecnologias raramente são encontrados na literatura aberta, e, quando o são, trazem apenas uma parte das extensas cadeias de processos, haja vista que estas informações constituem parte do segredo do negócio que garante vantagem competitiva da firma sobre as demais. Não obstante, a utilização dos preços como parâmetro comparativo não mostra o caminho mais sustentável, dado que não está atrelado ao seu impacto ambiental.

Adotando-se por critério a análise energética dos processos, concluiu-se, no capítulo 6, a partir das informações consultadas, que o uso de matéria-prima renovável na produção química pode consumir mais energia durante sua obtenção e processamento do que a produção a partir de derivados do petróleo. Fato este que se aplica aos *building blocks* obtidos tanto por tecnologias disruptivas como por tecnologias convergentes, principalmente porque um dos elos da cadeia produtiva, a agricultura, é bastante intensiva em energia, e também porque os bioprodutos já estão parcialmente oxidados e sua conversão aos básicos petroquímicos envolve sua redução química. Apesar de em alguns casos ocorrer superávit energético, como na cadeia produtiva do etanol, a utilização do bioproduto intermediário deve ser avaliada.

A análise de uma rota renovável deve ser separada em duas etapas: a da produção agropecuária e a da produção industrial química subsequente. Da primeira etapa pode-se obter o coeficiente EO/EE comparando-o com a da produção fóssil. Já a segunda etapa contempla a escolha do uso deste biomaterial, ou seja, se é mais vantajoso utilizá-lo como combustível diretamente ou em outros processos industriais.

Em relação ao etanol, constatou-se que sua conversão em eteno consome menos energia do que no processo de pirólise baseado em nafta petroquímica. Logo, seu uso como insumo químico é mais adequado do que como combustível. Poucos produtos estudados pela química renovável apresentam esta vantagem, o que mostrou que a destinação dada a eles deverá ser o desenvolvimento de novas biomoléculas, que competirão com os polímeros da atualidade, fato discutido no subcapítulo 6.3.1. Entretanto, devido à grande escala da indústria química e às elevadas exigências de desempenho em relação aos materiais poliméricos, este

caminho será mais demorado, sendo que o ácido succínico, o ácido lático, o PHA e o butanol são os produtos que poderão trazer benefícios em menor prazo.

7.2 Sugestões para trabalhos futuros

Sugere-se que em trabalhos futuros que explorem a produção química renovável seja utilizado, ainda que de forma estimada, o consumo energético previsto em sua cadeia produtiva inteira. Idealmente, deveria ser realizada uma análise do ciclo de vida do produto em estudo, comparando-a com aquele que se pretende substituir. Para a elaboração do ciclo de vida sugere-se utilizar critérios normatizados como, por exemplo, os sugeridos pela EPA (2012). Devem ser adotados critérios universais para o cálculo do ciclo de vida e do consumo energético para que os trabalhos de avaliação das rotas produtivas possam ser comparáveis.

Encontrou-se dificuldade na obtenção de dados sobre a agricultura e infraestrutura logística, fatores fundamentais para o cálculo do consumo energético nas cadeias produtivas. A elaboração de um banco de dados contendo informações regionalizadas sobre estes setores seria de grande auxílio para os estudos futuros.

Neste trabalho, não foram abordadas as tecnologias de pirólise rápida e de gaseificação de biomassa seguida da síntese de Fischer Tropsh para a produção de petroquímicos, que poderiam ser tema para trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

ABADIE, E. **Processos de refinação**. 2008. Apostila do Curso de Formação de Analistas de Comercialização e Logística da Universidade Corporativa Petrobras, Rio de Janeiro, 2008.

ABIQUIM. **Demanda de matérias-primas petroquímicas e provável origem até 2020**. 2007.

ABIQUIM. **Relatório Anual do SDI - 2008**. Mar. 2009.

ABIQUIM. **Pacto nacional da indústria química**. 2010. Disponível em <http://www.abiquim.org.br/pacto/Pacto_Nacional_Abiquim.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2012.

AITANI, A. M. **Propylene production**. Arábia Saudita: Taylor & Francis Group, 2006. Disponível em <http://193.146.160.29/gtb/sod/usu/$UBUG/repositorio/10300047_Aitani.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2012.

ALHUMAIZI, K.I. Stability analysis of the ethylene dimerization reactor for the selective production of butene-1. **Trans IChemE**, v. 78, parte A, p. 492-498, abr. 2000.

AL- KHATTAF, S. **Catalytic Cracking**. Disponível em <http://faculty.kfupm.edu.sa/CHE/skhattaf/courses.htm>. Acesso em: 10 jun. 2012.

ALLEN, C.; CLOUTH, S. **A guidebook to the Green Economy**: Issue 1: Green Economy, Green Growth, and Low-Carbon Development – history, definitions and a guide to recent publications. Estados Unidos: United Nations Division for Sustainable Development, ago. 2012. Disponível em <http://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/GE%20Guidebook.pdf>. Acesso em: 28 out. 2012.

AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL. **Shale Gas and New Petrochemicals Investment**: Benefits for the economy, jobs, and US manufacturing. Mar. 2011. Disponível em < http://www.americanchemistry.com/ACC-Shale-Report>. Acesso em 2 nov. 2012.

BARRETO, C. E. P. **A saga do petróleo brasileiro "A farra do boi".** São Paulo: Nobel, 2001.

BASF SE; ROMAN PROCHAZKA; STEFAN BITTERLICH; OTTO MACHHAMMER; STEPHAN DEUERLEIN; DIRK KLINGLER; EMMANOUIL PANTOUFLAS; ALOIS KINDLER; BERND ZOELS; JOACHIM WERTHER; ERNST-ULRICH HARTGE; PENG WANG; BERNHARD SCHULT; FRANK RIMOSCHAT; HEIKO ROHDE. Roman Prochazka; Stefan Bitterlich; Otto Machhammer; Stephan Deuerlein; Dirk Klingler; Emmanouil Pantouflas; Alois Kindler; Bernd Zoels; Joachim Werther; Ernst-Ulrich Hartge; Peng Wang; Bernhard Schult; Frank Rimoschat; Heiko Rohde. **Method for producing at least one low-molecular-weight aromatic valuable material from a lignin-containing starting material**. WO2011138357, 10 nov. 2011.

BRASKEM. **Transcrição da Teleconferência: resultados do 3T07**. 9 nov. 2007. Disponível em <http://www.braskem-ri.com.br/Download.aspx?Arquivo=3o5DyLL0ttUOdBu65cRlpA==>. Acesso em: 28 out. 2012.

BASTOS, V. D. Biopolímeros e polímeros de matérias-primas renováveis alternativos aos petroquímicos. **Revista do BNDES**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 28, p. 201-234, dez. 2007. Disponível em <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/revista/rev2807.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2012.

BASTOS, V. D. Desafios da petroquímica brasileira no cenário global. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 29, p. 321-358, mar. 2009. Disponível em <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/Set2909.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2012.

BASTIANONI, S.; MARCHETTINI, N. Ethanol production from biomass: Analysis of process efficiency and sustainability. Biomass and Bioenergy, v. 11, n. 5, p. 411-418, 1996 apud CAVALETT, O. **Análise do Ciclo de Vida da Soja**. 2008. 220 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos)-Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

BIOAMBER. **Manufacturing Facilities**. Disponível em <http://www.bio-amber.com/bioamber/en/company/manufacturing_facilities>. Acesso em: 14 ago. 2012.

BOZELL, J.J. et al. **Top Value-Added Chemicals from Biomass.** Volume II: Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin. EUA: Pacific Northwest National Laboratory, 2007. Disponível em <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/pnnl-16983.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2012.

BRAGIN, O. V.; PREOBRAZHENSKII, A. V.; LIBERMAN, A. L. Catalytic cyclotrimerization of ethylene to benzene. **Russian Chemical Bulletin**, v. 23, n. 12, p. 2654-2659, dez. 1974.

BUTAMAX™ ADVANCED BIOFUELS LLC. **Butamax™ Advanced Biofuels LLC fact sheet**. Disponível em <http://www.butamax.com/_assets/pdf/butamax_advanced_biofuels_llc_fact_sheet.pdf>. Acesso em: 14 ago. 2012.

CAMILO MACHADO JR; AFRANIO DAU MACHADO; CAMILO MACHADO. Camilo Machado. **Catalyst for thermal cracking of vegetable and mineral oils, plastics, rubbers and dehydration of castor oil**. WO 0168243, 20 set. 2001.

CAMPOS, K. C.; PIACENTI, C. A. **Agroenergia: a questão da volatilidade de preços e o efeito alavancagem dos produtos agrícolas**. 2007. Trabalho apresentado ao XLV Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, Londrina, 2007. Disponível em <http://www.sober.org.br/palestra/6/1151.pdf>. Acesso em: 11 jun. 2012.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. rev. e ampl. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CARSON, R. **Silent Spring**. EUA: Houghton Mifflin, 1962.

CAVALETT, O. **Análise do Ciclo de Vida da Soja**. 2008. 220 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos)-Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Química verde no Brasil: 2010-2030**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. Disponível em <http://www.cgee.org.br/publicacoes/quimica_verde.php>. Acesso em 14 ago. 2012.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Especialistas discutem o papel da Química verde no "futuro que queremos"**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2012. Disponível em <http://rio20.cgee.org.br/index.php?limitstart=5&lang=pt>. Acesso em 15 ago. 2012.

CHEMATUR ENGINEERING GROUP. **Ethylene from Ethanol**. Disponível em <http://www.weatherlyinc.com/sok/download/Ethylene_rev_0904.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2012.

CHINA PETROCHEMICAL CO LTD. Li Yang; Guan Minghua; Liu Jihua; Niu Shikun; Liu Tao; Li Shicai. **Method for preparing high-quality ethylene raw material with petroleum naphtha hydrogenation.** CN 101343557, 14 jan. 2009.

CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM**.** Li Chunyi; Tian Hua; Yang Chaohe; Ye Zhigang; Cai Sheng; Shan Honghong. **Method for producing light-end products, ethylene and propylene by processing animal plant oil by catalytic cracking method**. CN 101113364, 30 JAN. 2008.

CHOREN INDUSTRIES. Disponível em <http://energierohstoffzentrum.de/en/choren>. Acesso em 14 ago. 2012.

COELHO, M.A.Z. **Valorização de Resíduos Agroindustriais**. Notas da 2ª aula de curso de Pós Graduação do Departamento de Engenharia Bioquímica da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, [2009?]. Disponível em <http://www.eq.ufrj.br/biose/nukleo/aulas/Valorizacao/Valor%20Res%20Agroind_aula%2002.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2012.

CONOCOPHILLIPS COMPANY. Kening Gong; Alexandru Platon; Terry S. Cantu; Daren E. Daugaard. **Integrated FCC biomass pyrolysis/upgrading**. US 2012160741, 5 jul. 2012.

CORSINI, F. P. **Dinâmica e previsão de preços de commodities agrícolas com o filtro de Kalman**. 2008. 123 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Produção)-Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

COSTA, R.C. da. Mitigação de riscos e ampliação de retornos: aplicação dos conceitos de fronteira eficiente de Markowitz e de carteira alavancada ao setor sucroalcooleiro. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 29, p. 37-76, mar. 2009. Disponível em <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/Set2902.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2012.

DALE, M.; KRUMDIECK, S.; BODGER, P.. Net energy yield from production of conventional oil. **Energy Policy**, v. 39, n. 11, p. 7095-7102, nov. 2011.

DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS. Xie Peng; Liu Zhongmin; Li Mingzhi; Zhang Jinling; Jiang Shujie. **Catalyst for preparing low-carbon olefine by catalytic cracking using fluidized-bed and preparation method and use thereof.** CN 101337190, 7 jan. 2009.

DSM. **DSM and Roquette to open commercial scale bio-based succinic acid plant in 2012**. Disponível em <http://www.dsm.com/en_US/cworld/public/media/pages/press-releases/36_11_dsm_and_roquette_to_open_commercial_scale_bio_based_succinic_acid_plant_2012.jsp>. Acesso em 15 ago. 2012.

EIA. **Annual Energy Outlook 2012 Early Release Overview**. Estados Unidos: U.S. Energy Information Administration, 2012. Disponível em <http://www.eia.gov/forecasts/aeo/er/>. Acesso em: 10 jun. 2012.

ELY, R. N. **Avaliação prospectiva das rotas de bio-refinaria no Brasil, a partir do bagaço do cana-de-açúcar como matéria-prima básica**. 2009. 215 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético)-COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

ENERKEM. Disponível em <http://enerkem.com/en/newsroom/news-releases.html>. Acesso em 15 ago. 2012.

EPA. **Renewable fuels**: regulations & standards. 2012. Disponível em <http://www.epa.gov/otaq/fuels/renewablefuels/regulations.htm>. Acesso em 6 nov. 2012.

ESPÍRITO SANTO, Z. N. do; ALMEIDA, L.T. de. **Etanol: impactos sócio-ambientais de uma *commodity* em ascensão**. Artigo apresentado no VII Encontro da Sociedade Brasileira de Economia Ecológica, Fortaleza, nov. 2007. Disponível em: <http://www.ecoeco.org.br/conteudo/publicacoes/encontros/vii_en/mesa2/trabalhos/etanol_impactos_socio_ambientais.pdf>. Acesso em: 11 jun. 2012.

ESSOM. **Heating values of hydrogen and fuels**. Tabela disponibilizada no *website* da Essom, Tailândia, 2008. Disponível em <http://www.essom.com/backend/data-file/engineer/engin21_1.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2012.

EUROPE'S renewable energy capacity almost doubles in a decade. **BusinessGreen**, Inglaterra, 11 abr. 2011. Disponível em <http://www.businessgreen.com/bg/news/2042487/europes-renewable-energy-capacity-doubles-decade>. Acesso em: 10 jun. 2012.

FILIS, G.; DEGIANNAKIS, S.; FLOROS, C. Dynamic correlation between stock market and oil prices: the case of oil-importing and oil-exporting countries. **International Review of Financial Analysis**, v. 20, n. 3, p. 152–164, 2011.

FUNDAÇÃO GETULIO VARGAS. **Projeto de apoio à modernização e ao fortalecimento institucional do Tribunal de Contas da União – aperfeiçoamento do controle externo da regulação**. Produto 3. Estudo para fiscalização da regulação econômico-financeira do setor de refino da indústria do petróleo, Brasília, 2007. Disponível em <http://portal2.tcu.gov.br/portal/pls/portal/docs/2054562.PDF>. Acesso em: 10 jun. 2012.

GARTSIDE, R. J. et al. **Integrating CPT with existing OCT units**. Reino Unido: Digital Refining, 2008. Disponível em <http://www.digitalrefining.com/article/1000204>. Acesso em: 10 jun. 2012.

GEVO. Disponível em <http://www.gevo.com/our-business/production-sites/>. Acesso em 15 ago. 2012.

GOMES, G.; DVORSAK, P.; HEIL, T. Indústria petroquímica brasileira: situação atual e perspectivas. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 21, p. 75-104, mar. 2005. Disponível em <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Institucional/Publicacoes/Consulta_Expressa/Setor/Complexo_Petroquimico/200503_4.html>. Acesso em: 10 jun. 2012.

GOMES, G. L. **Análise da Integração Refino-Petroquímica - Oportunidades Econômicas, Estratégicas e Ambientais**. 2011. 335 f. Tese (Doutorado em Planejamento Energético)- COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

GUERRA, O. F. **Estudo da competitividade da indústria brasileira. Competitividade da indústria petroquímica**. Campinas: IE/UNICAMP - IEI/UFRJ - FDC - FUNCEX, 1993. Disponível em: <http://www.dominiopublico.gov.br/download/texto/ci000050.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2012.

GUZMAN, D. de. **Update: Gevo continues operation.** ICIS Green Chemicals, 14 jun. 2012. Disponível em <http://www.icis.com/blogs/green-chemicals/2012/06/gevo-continues-operation.html>. Acesso em 15 ago. 2012.

GUZMAN, D. de. **Bankrupt CHOREN sells tech to Linde**. ICIS Green Chemicals, 10 fev. 2012. Disponível em <http://www.icis.com/cgi-bin/mt/mt-search.cgi?search=choren&IncludeBlogs=148&limit=20>. Acesso em 15 ago. 2012.

GUZMAN, D. de. **Metabolix, ADM cut bioplastic ties**. ICIS Green Chemicals, 13 jan. 2012. Disponível em <http://www.icis.com/blogs/green-chemicals/2012/01/metabolix-adm-cut-bioplastic-t.html>. Acesso em 15 ago. 2012.

GUZMAN, D. de**. Introducing Anellotech. ICIS Green Chemicals**, 13 jan. 2011. Disponível em <http://www.icis.com/blogs/green-chemicals/2011/01/introducing-anellotech.html>. Acesso em 15 ago. 2012.

HEFEI POLYTECHNIC UNIVERSITY. Tianhu Zhu Chen. **Catalytic cracker of biomass tar.** CN 101029249, 5 set. 2007.

HUIBERS, D. T. A.; PARKHURST JR., H. J. **Lignin hydrocracking process to produce phenol and benzene**. United States Patent n. 4420644, 13 dez. 1983.

IEA. **Tracking industrial energy efficiency and CO_2 emissions**. Paris: IEA Publications, 2007. Disponível em <http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2007/tracking_emissions.pdf >. Acesso em: 10 jun. 2012.

INSTITUTO CARBONO BRASIL. **Pegada de Carbono**. Disponível em <http://www.institutocarbonobrasil.org.br/mercado_de_carbono/pegada_de_carbono>. Acesso em 15 ago. 2012.

INOCÊNCIO, R.G. **Programa de Capacitação em Petroquímica – Módulo III: Pirólise**. Parte II. Curso apresentado na Universidade Corporativa Petrobras em 8 jun. 2010, Rio de Janeiro, 2010.

INNOVATIVE ENERGY SOLUTIONS INC. Atul G. Kelkar; Prasad V. Bhat. **Thermo-catalytic cracking for conversion of higher hydrocarbons into lower hydrocarbons**. AU 2010263029, 19 jan. 2012.

IPIECA. **Saving energy in the oil and gas industry**. Londres: IPIECA, 2007. Disponível em <http://www.ipieca.org/system/files/publications/Saving_Energy.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2012.

ISHIBASHI, T. **Catalyst for the decomposition of lignin, method for the preparation of alcohols and organic acids, method for the preparation of lignin-decomposition products, catalyst for the decomposition of aromatic hydrocarbons, method for releasing hydrogen ions, as well as porphyrin.** US 2011189740, 4 ago. 2011.

JECHURA, J. **Delayed Coking**. Chapter 5. Material apresentado em aulas ministradas na Colorado School of Mines, Colorado, 2012. Disponível em <http://home.comcast.net/~jjechura/CHEN409/>. Acesso em: 11 jun. 2012.

KANAYAMA, P. H. Módulo 10: Geração de Empregos no Setor Energético. In: OFICINA DE PIR NO OESTE PAULISTA – TREINAMENTO TÉCNICO – DIMENSÃO SOCIAL, 3., 2006, Ilha Solteira. **Anais eletrônicos...** Ilha Solteira: USP, 2006. Disponível em <http://www.seeds.usp.br/pir/arquivos/treinamentos/treinamento_fapesp/social_10_kanayama.ppt#19>. Acesso em 15 ago. 2012.

KIOR INC; PAUL O'CONNOR; STEVE YANIK. Paul O'Connor; Steve Yanik. **Producing fuel and speciality chemicals from biomass containing triglycerides and cellulose**. WO 2010002886, 7 jan. 2010.

KUPPE, G. J. M. et al. Heats of combustion of selected crude oils and their SARA Fractions. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 47, n. 1, p. 38-42, jan. 2008.

LATIN AMERICAN PETROCHEMICALS & POLYMERS CONFERENCE , 2011, São Paulo. **Anais eletrônicos**... São Paulo: CMAI, 2011. 1 CD.

LATIN AMERICAN PETROCHEMICALS & POLYMERS CONFERENCE , 2012, São Paulo. **Anais eletrônicos**... São Paulo: IHS, 2012. 1 CD.

LEITE, L. F. Próximas Gerações de Biorrefinarias. IN: SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOCOMBUSTÍVEIS, 4., 2011, Rio de Janeiro. **Anais eletrônicos...** Rio de Janeiro: PETROBRAS/COMPERJ S.A., 2011.

LIMA NETO, E. P. de. **Perspectivas de reestruturação das indústrias da química e da energia: a via metanol.** 2009. 194 f. v. 1. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)-Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

LOPES, C. A.; BOUCH, G.; QUINTELA, M. **Capacitação em Petroquímica III – Mercado**. 28 out. 2010. Apresentação de Curso promovido pela Gas Energy e pela ABIQUIM, São Paulo, 2010.

MACEDO, I. de C. ; LEAL, M. R. L. V. ; SILVA, J. E. A. R. da. **Balanço das emissões de gases do efeito estufa na produção e no uso do etanol no Brasil**. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, 2004.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. rev. e ampl. São Paulo: Editora Blücher, 1999.

MANO, E. B.; PACHECO, E. B. A. V.; BONELLI, C. M. C. **Meio ambiente, poluição e reciclagem**. 1. ed. São Paulo: Editora Blücher, 2005.

MICHAELIS. **Moderno Dicionário da Língua Portuguesa**. Disponível em <http://michaelis.uol.com.br/moderno/portugues/index.php>. Acesso em 7 set. 2012.

MILES, D. C.; BRISTON, J. H. **Tecnologia dos polímeros**. Tradução: Caetano Belliboni. São Paulo: Polígono, Ed. da Universidade de São Paulo, 1975.

MOL, J. C. Industrial applications of olefin metathesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 213, n. 1, p. 39-45, abr. 2004.

MYRIANT. **Bio-Succinic Acid**: A Commercial Reality. Disponível em <http://www.myriant.com/platform/lake-providence-facility.cfm>. Acesso em 15 ago. 2012.

NUNES, P. B. **Caracterização logística do sistema agroindustrial da cana-de-açúcar no Centro-Sul do Brasil**. 2010. 252 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências Econômicas)-Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010

OLIVEIRA, A. B. de. **Análise prospectiva da utilização de uma usina como plataforma para uma biorefinaria**. 2010. 112 f. Dissertação (Mestrado)-Escola de Economia de São Paulo, Fundação Getúlio Vargas, São Paulo, 2010.

OLIVEIRA, E. Governo estuda elevar carga tributária de mercadorias não sustentáveis. **O Globo**, Rio de Janeiro, 6 jun. 2012. Disponível em <http://oglobo.globo.com/rio20/governo-estuda-elevar-carga-tributaria-de-mercadorias-nao-sustentaveis-5141178>. Acesso em: 10 jun. 2012.

PATEL, M. et al. **Medium and long-term opportunities and risks of the biotechnological production of bulk chemicals from renewable resources – The potential of white biotechnology**. 2006. Relatório final do Brew Project apresentado pela Ultrecht University, Holanda, 2006.

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

PEREIRA, R. A. **Análise dos Principais Processos Críticos para Produção de Insumos Petroquímicos e sua Evolução Tecnológica**. 2010. 146 f. Dissertação (Mestrado em Ciências)-Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

PETRÓLEO BRASILEIRO S/A – PETROBRAS. Fernando Baratelli Junior; Andrea de Rezende Pinho; Mauro Silva; Amílcar Pereira da Silva Neto. **Processo de craqueamento catalítico para produção de gasolina a partir de compostos fenólicos de origem vegetal**. BR n. PI 0705225-1, 18 out. 2007.

PETRÓLEO BRASILEIRO S/A – PETROBRAS. Andrea de Rezende Pinho; Julio Amilcar Ramos Cabral; Luiz Fernando Leite. **Processo para conversão de etanol e hidrocarbonetos em uma unidade de craqueamento catalítico fluido**. BR n. PI 0605675-0, 29 dez. 2006.

PETRÓLEO BRASILEIRO S/A – PETROBRAS. Andrea de Rezende Pinho; Mauro Silva; Amílcar Pereira da Silva Neto; Julio Amilcar Ramos Cabral. **Processo de craqueamento catalítico para produção de diesel a partir de óleos vegetais**. BR n. PI 0502577-0, 7 jul. 2005.

PFROMM, P.H. et al. Bio-butanol vs. bio-ethanol: A technical and economic assessment for corn and switchgrass fermented by yeast or *Clostridium acetobutylicum*. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 4, p. 515-524, abr. 2010.

PIQUET, R. **A Cadeia Produtiva do Petróleo no Brasil e no Norte Fluminense.** 2011. Trabalho apresentado no III Encontro de Geografia ocorrido em nov. 2011, Campos dos Goytacazes, 2011. Disponível em <http://www.essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/ENGEO/article/viewFile/1652/837>. Acesso em: 11 jun. 2012.

PINTO JUNIOR, H. Q.; NUNES, L. dos S. Dos choques petrolíferos à atual estrutura de formação dos preços do petróleo. **Revista Brasileira de Energia**, v. 8, n. 1, 2001.

POMPEO, S. J. S. **Comprar, vender, participar ou fazer: a integração vertical como fonte de vantagens competitivas na indústria petroquímica**. 2009. 205 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Econômicas)-Instituto de Economia,Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

PORTER, M. E. **Estratégia Competitiva: técnicas para análise de indústrias e da concorrência.** Tradução: Elizabeth Maria de Pinho Braga. 2. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2004.

PORTER, M. E. **Vantagem competitiva: criando e sustentando um desempenho superior.** Tradução: Elizabeth Maria de Pinho Braga. 34. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 1989.

RAVAGLIA, P. C. **Estudo preliminar de reativação de unidade de produção de butadieno a partir de etanol**. 2006. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química)-Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

REISCH, M. S. From Coal Tar to Crafting a Wealth of Diversity. **Chemical and Engineering News**, Estados Unidos, 12 jan. 1998. Disponível em <http://pubs.acs.org/cen/hotarticles/cenear/980112/coal.html>. Acesso em: 11 jun. 2012.

REN, T. **Petrochemicals from oil, natural gas, coal and biomass: energy use, economics and innovation.** 2009. 219 f. Tese (Doutorado)-Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation, Utrecht University, Holanda, 2009. Disponível em <http://igitur-archive.library.uu.nl/dissertations/2009-0212-200641/ren.pdf>. Acesso em: 11 jun. 2012.

REN, T.; PATEL, M.; BLOK, K. Olefins from conventional and heavy feedstocks: energy use in steam cracking and alternative processes. 2004. **Energy**, v. 31, n. 4, p. 425-451, mar. 2006.

SADEGHBEIGI, R. **Fluid Catalytic Cracking Handbook**. 2. ed. Houston: Gulf Publishing Co., 2000. Disponível em <http://www.hoahocngaynay.com/vi/kho-tu-lieu/doc_download/48-fluid-catalytic-cracking-handbook.html>. Acesso em: 11 jun. 2012.

SEIDL, P. R.; BORSCHIVER, S.; SANTOS, P. C. dos; LEITE, L. F. **Integração Refino-Petroquímica: tendência e impactos.** Rio de Janeiro: Publit Soluções Editoriais, 2012.

SILVA, C. M. de S. e. **Estratégia de preços da Petrobras no mercado de combustíveis brasileiro pós-liberalização e instrumentos de amortecimento de variações internacionais**. 2003. 110 f. Dissertação (Mestrado em Economia)-Instituto de Economia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de janeiro, 2003.

SILVA, F. F. da. **Mercado petroquímico**. Palestra sobre mercado petroquímico realizada na Universidade Corporativa Petrobras em mar. 2009, Rio de Janeiro, 2009.

SILVA, G. de S. e. **Novos instrumentos de financiamento do agronegócio brasileiro e uma análise das alternativas de investimentos para o CDA/WA**. 2006. 242 f. Dissertação (Mestrado em Ciências)-Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H. C. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 3. ed. Tradução de Horácio Macedo. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, 1980.

SNU R&AMP DB FOUNDATION. In Kyu Song; Hai Woong Park ; Sun Young Park. **Novel metal catalyst supported on cation-exchanged heteropolyacid for lignin compounds decomposition and decomposition method of lignin compounds using said catalyst**. KR 101101179, 3 jan. 2012.

STUMPF, S. O. **Desenvolvimento de um modelo para projeções de preços de polietilenos no mercado petroquímico brasileiro**. 2006. 102 f. Dissertação (Mestrado em Administração), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

SZKLO, A.; SCHAEFFER, R. Alternative energy sources or integrated alternative energy systems? Oil as a modern lance of Peleus for the energy transition. **Energy**, v. 31, n. 14, p. 2513-2522, nov. 2006 apud ELY, R. N. **Avaliação prospectiva das rotas de bio-refinaria no Brasil, a partir do bagaço do cana-de-açúcar como matéria-prima básica**. 2009. 215 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético)-COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

TOSOH CORPORATION. Wataru Kobayashi; Yasushi Hara. **Method for producing aromatic compound from lignin**. JP 2011127022, 30 jun. 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO. Cesar Augusto Moraes de Abreu; Fernando Gazelli Sales. **Processo catalítico heterogêneo contínuo para a produção de aldeídos aromáticos obtidos a partir do licor negro lignínico do bagaço de cana-de-açúcar**. BR n. PI 0403445-7, 23 jul. 2004.

UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA. Deng Li; Fu Yao; Guo Qingxiang; Zhao Yan. **Catalytic thermal cracking method for lignin**. CN 101824330, 8 set. 2010.

UNIVERSITY OF UTAH RESEARCH FOUNDATION. Wlodzimierz W. Zmierczak; Jan D. Miller. **Processos para conversão catalítica de lignina para biocombustíveis líquidos e biocombustíveis**. BR n. PI 0711520-2, 8 nov. 2007

UOP LLC; TERRY L. MARKER. Terry L. Marker. **Production of olefins from biorenewable feedstocks**. WO2008041992, 10 abr. 2008.

VANNER, R. **Energy use in offshore oil and gas production: trends and drivers for efficiency from 1975 to 2025**. 2005. Trabalho realizado no Policy Studies Institute, Reino Unido, 2005. Disponível em <http://www.psi.org.uk/pdf/Energy%20Working%20Paper%20-%20June%202005.pdf>. Acesso em: 11 jun. 2012.

VIEIRA, A.T. et al. Os princípios da química verde e suas aplicações na produção de biodiesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 4., 2007, Varginha. **Anais eletrônicos...** Varginha: UFLA, 2007. Disponível em <http://oleo.ufla.br/anais_04/artigos/pdfs/a4191.pdf>. Acesso em: 11 jun. 2012.

VYZK USTAV ANORGANICKU CHEMIE. Jiri Kolena; David Kubicka; Jaromir Lederer; Gustav Eebor. **Process for preparing mixture of ethylene and propylene from renewable resources.** CZ 302708, 14 set. 2011.

ZÁMOSTNÝ, P.; BELOHLAV, Z.; SMIDRKAL, J. Production of olefins via steam cracking of vegetable oils. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 59, p. 47–51, fev. 2012.

Ze-Gen. **Projects**. Disponível em <http://www.ze-gen.com/#projects>. Acesso em 15 ago. 2012.

WERPY, T. e PETERSEN, G. **Top value added chemicals from biomass. Volume I — Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas**. 2004. Trabalho produzido no Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) e no National Renewable Energy Laboratory (NREL), Estados Unidos, 2004. Disponível em <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf>. Acesso em: 11 jun. 2012.

WONGTSCHOWSKI, P. **Indústria Química: Riscos e Oportunidades**. 2 ed. rev. e amp. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2002.

WORLDWATCH INSTITUTE; CENTER FOR AMERICAN PROGRESS**. American Energy**. 2006. Disponível em <http://images1.americanprogress.org/il80web20037/americanenergynow/AmericanEnergy.pdf>. Acesso em 15 ago. 2012.

ANEXO A - OS DOZE PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE

1. Prevenção: é mais barato evitar a formação de resíduos tóxicos do que tratá-los ou depois que eles são produzidos. Um dos grandes objetivos é transformar resíduos em matéria útil para sociedade;

2. Eficiência atômica: as metodologias sintéticas devem ser desenvolvidas de modo a incorporar o maior número possível de átomos dos reagentes no produto final;

3. Síntese segura: deve-se desenvolver metodologias sintéticas que utilizam e geram substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente;

4. Desenvolvimento de produtos seguros: deve-se buscar o desenvolvimento de produtos que após realizarem a função desejada não causem danos ao ambiente;

5. Uso de solventes e auxiliares seguros: a utilização de substâncias auxiliares como solventes, agentes de purificação e secantes precisa ser evitada ao máximo; quando inevitável a sua utilização, estas substâncias devem ser inócuas ou facilmente reutilizadas;

6. Busca de eficiência de energia: os impactos ambientais e econômicos causados pela geração da energia utilizada em um processo químico precisam ser considerados. É necessário o desenvolvimento de processos que ocorram à temperatura e pressão ambiente;

7. Uso de fontes de matérias-primas renováveis: o uso de biomassa como matéria-prima deve ser priorizado no desenvolvimento de novas tecnologias e processos;

8. Evitar a formação de derivados: processos que envolvem intermediários com grupos bloqueadores, proteção/desproteção, ou qualquer modificação temporária da molécula por processos físicos e/ou químicos devem ser evitados;

9. Catálise: o uso de catalisadores (tão seletivos quanto possível) deve ser escolhido em substituição aos reagentes estequiométricos;

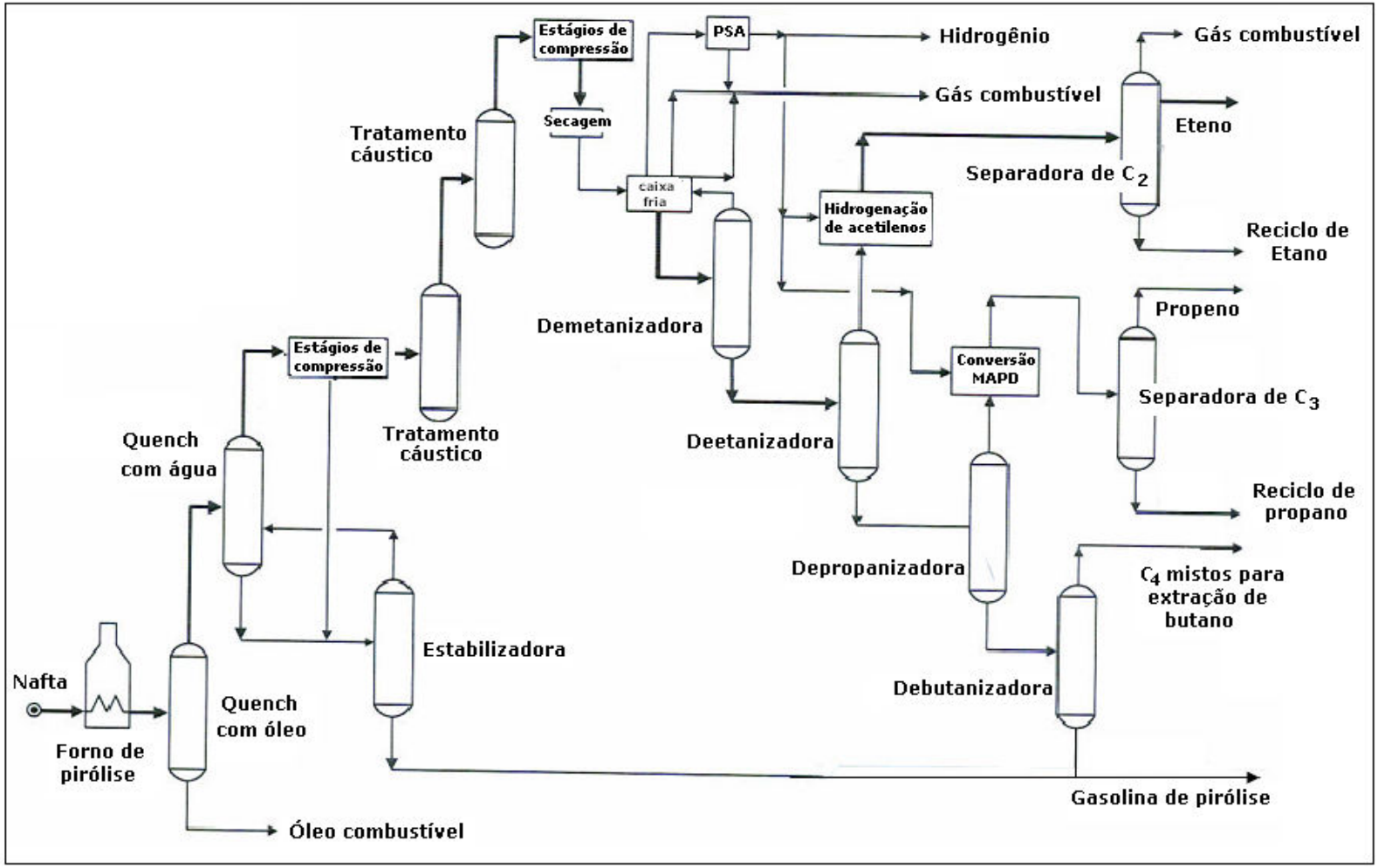
10. Produtos degradáveis: os produtos químicos precisam ser projetados para a biocompatibilidade. Após sua utilização não deve permanecer no ambiente, degradando-se em produtos inócuos;

11. Análise em tempo real para a prevenção da poluição: o monitoramento e controle em tempo real, deverão ser viabilizados;

12. Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes: a escolha das substâncias, bem como sua utilização em um processo químico, deve procurar a minimização do risco de acidentes, como vazamentos, incêndios e explosões (ANASTAS; WARNER apud VIEIRA, 2007).

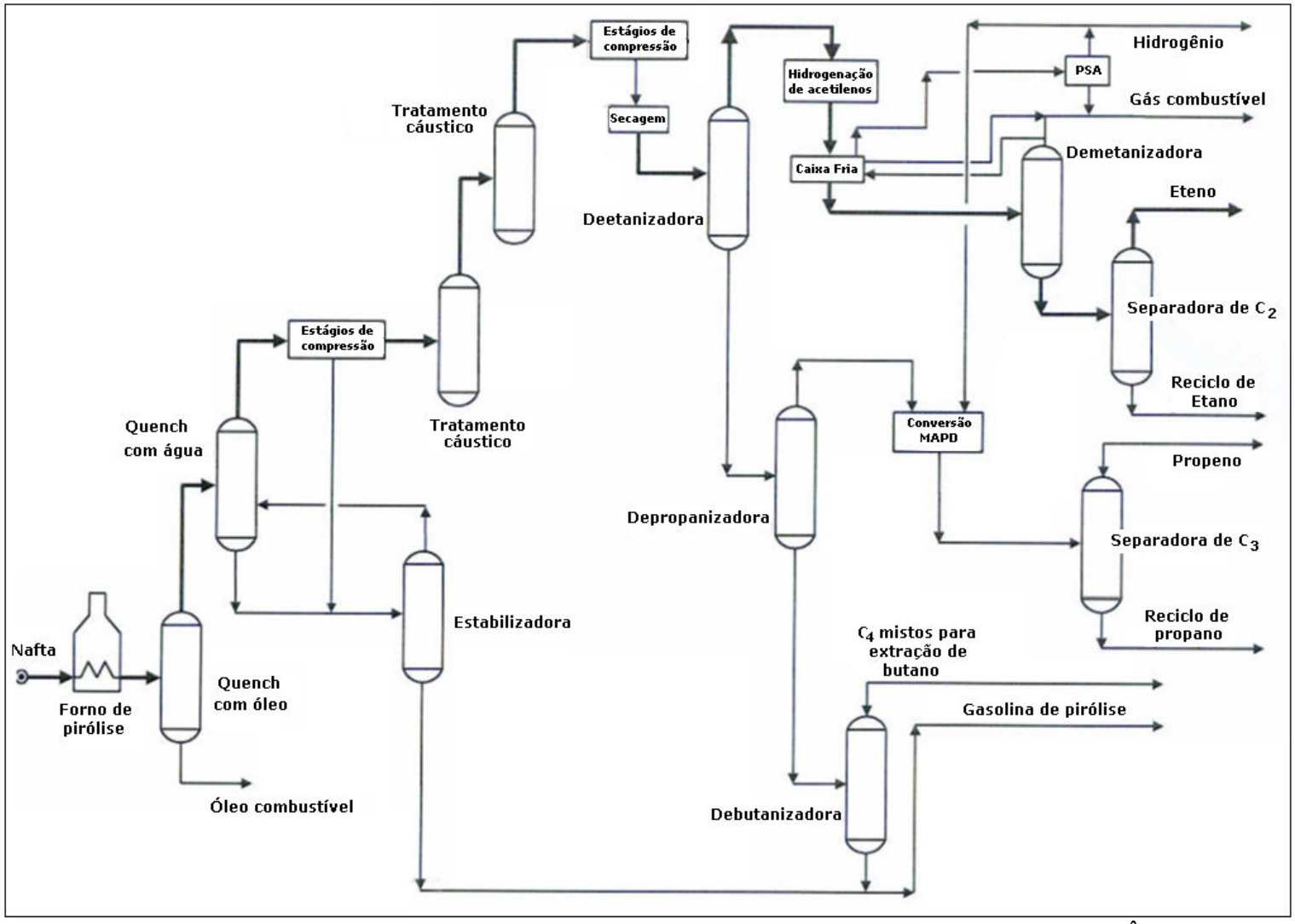
ANEXO B – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UNIDADES DE PIRÓLISE SEGUNDO A SEÇÃO DE SEPARAÇÃO.

Front-end demethanizer: separação inicial de metano.



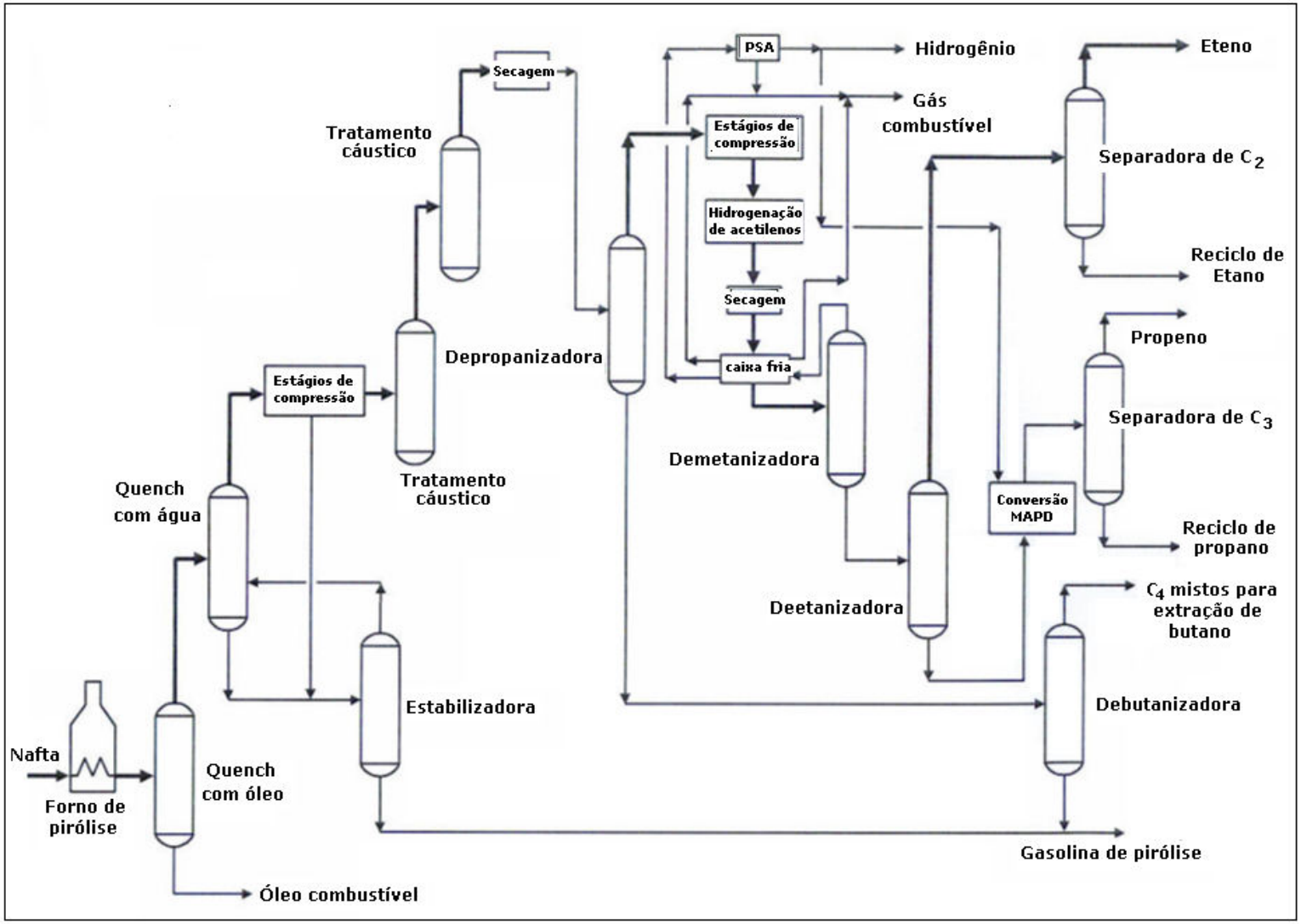
(INOCÊNCIO, 2010)

Front-end deethanizer: separação inicial de etano e "mais leves".



(INOCÊNCIO, 2010)

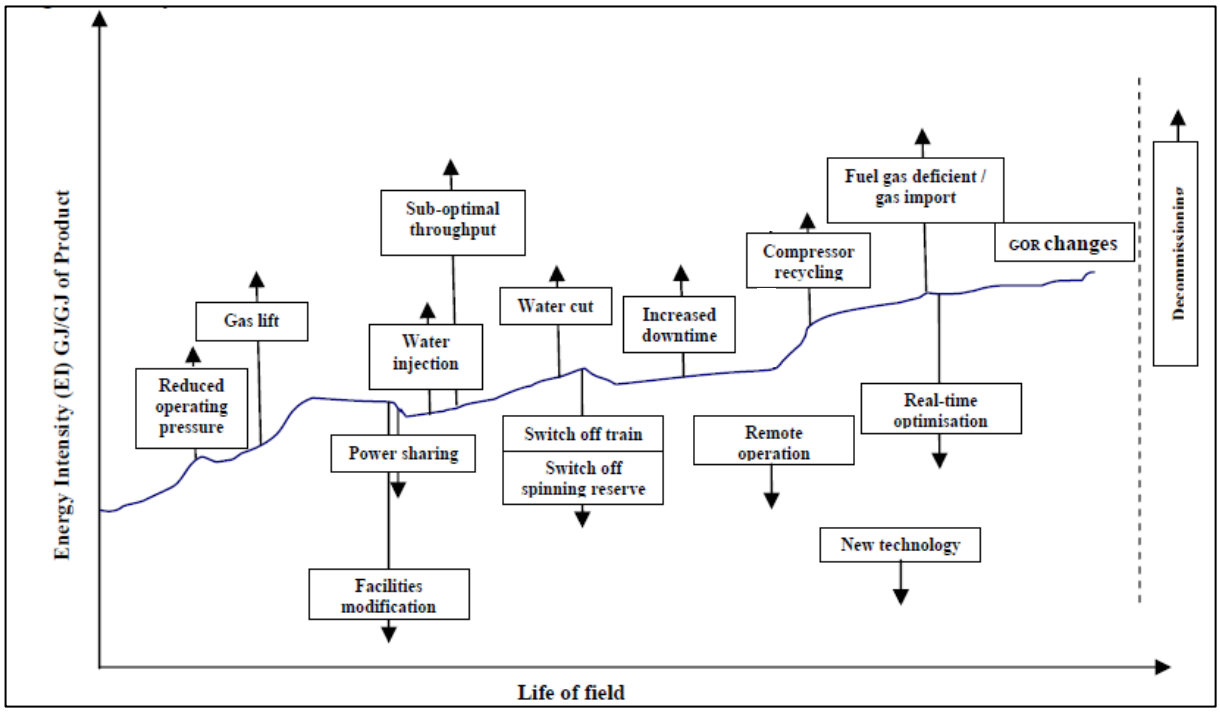
Front-end depropanizer: separação inicial de propano e “mais leves”.



(INOCÊNCIO, 2010)

ANEXO C - FATORES QUE ALTERAM O CONSUMO ENERGÉTICO NOS CAMPOS DE PETRÓLEO *OFFSHORE* AO LONGO DE SUA EXPLORAÇÃO

Fatores que modificam o consumo energético na produção *offshore* de petróleo (VANNER, 2005):



A forma da curva que mostra o aumento do consumo energético é meramente didática. Abaixo, pode-se observar o trecho, transcrito da obra de Vanner (2005), que explica os fatores de modificação no consumo energético:

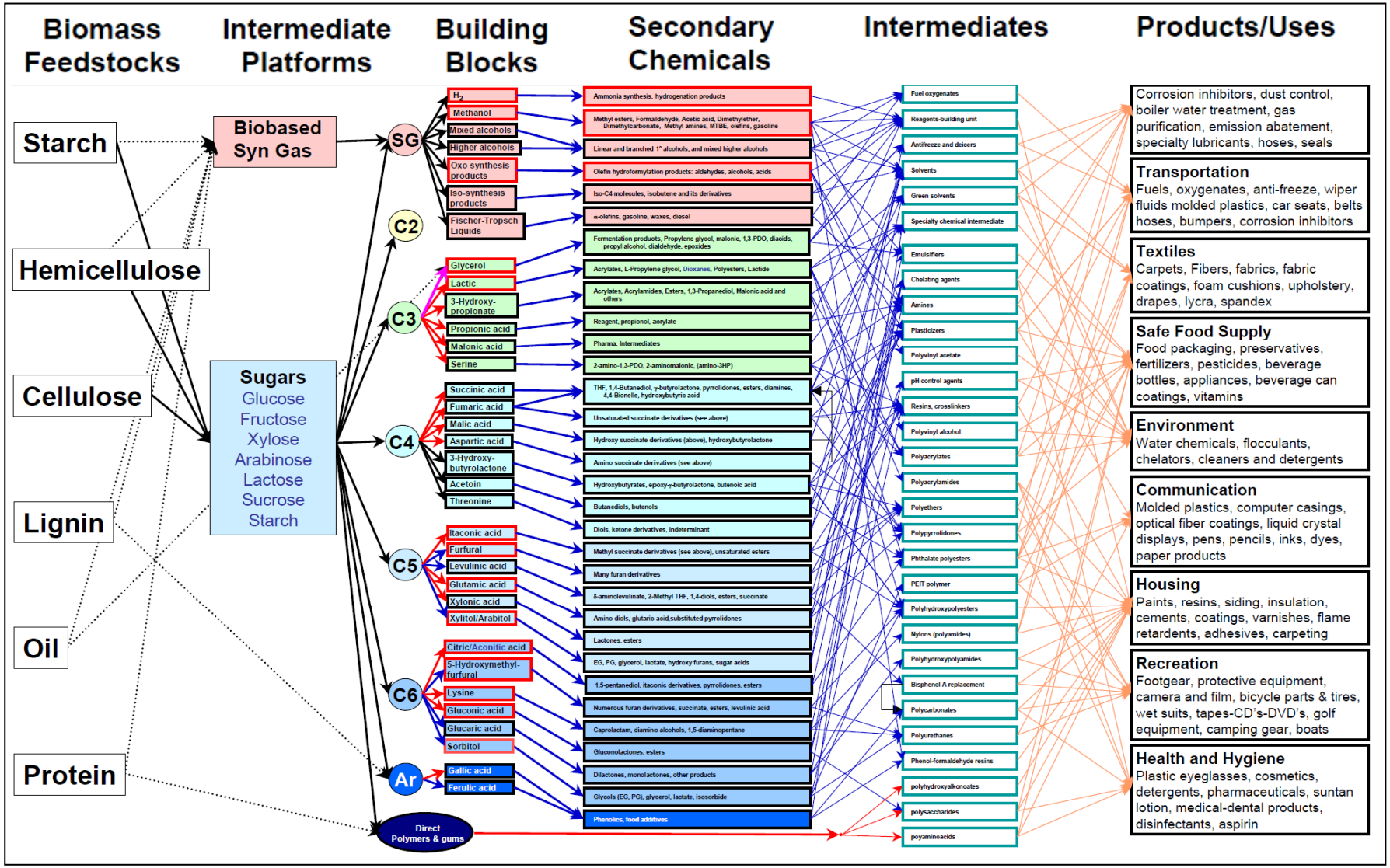
- ↑ **Reduced operating pressure** – Declining reservoir pressure during the life of a field requires increasing energy to lift fluids from the reservoir, and maintain export pressures. This tends to be more evident in gas fields.
- ↑ **Gas lift** – Injection of produced gas reduces the density, and therefore the hydrostatic pressure of the fluid column, which in turn assists in the production of fluids. This requires compressors to compress the injection gas.
- → **Facility modification** – Periodic modifications to a facility, (not necessarily an energy efficiency measure) which changes the demand for energy.
- ↓ **Power sharing** – Sharing of power between facilities or installations in a mini grid to reduce the requirement for spinning reserve and operate at a more efficient point within their operating envelope.
- ↓ **Switch off spinning reserve** –Spinning reserve refers to a turbine staying online for no purpose other than to safeguard production in the event of another turbine tripping out. If plant stability can be increased to a sufficient level, then the additional turbine can be shut down, and thus reduce energy consumption.
- ↓ **Switch off train / spinning reserve** – Declining production volumes permits the switching off of a processing train or turbine leading to a step change in energy consumption.
- ↑ **Water injection** – The injection of water provides production pressure support and therefore maintains higher levels of production, but these water injection pumps consume energy (see Table 2.2). There is some limited potential for the re-injecting produced water into production (rather than non-pressure support wells), and therefore reduce the overall energy consumption.

- ↑ **Water cut** – The re-emergence of water (produced water) with the produced oil and gas. The source of produced water can either be water from the reservoir and its aquifers, or the re-emergence of injected water. The increasing volume of produced water requires to additional energy to process, and usually a decrease in volumes oil being produced.
- ↑ **Compressor recycling** – Declining gas production volumes may require the recycling of gas back through compressors to enable them to continue to stay within their operating envelope. This is necessary for both the safety and reliability of the compressors.
- ↑ **Increased downtime** – Downtime due to system trips or extended planned maintenance leads to reduced production and greater energy use during downtime During downtime less total energy will be used, but since there will be no or limited production then the EUP will be much higher. There may need to be a switch to diesel fuel during downtime which is more carbon intensive.
- → **Gas deficiency** – When a field becomes deficient in fuel gas it either imports gas or electricity if an appropriate connector is available to neighbouring field, switch to more expensive diesel fuel, or consider early decommissioning. Early decommissioning would lead to a reduction in EULP as late life production is often very energy intensive.
- ↓ **Real time optimisation** – Allowing the operator access to real time data showing energy consumption within the plant allows for greater optimisation of the process, and leads to a subsequent reduction in energy use.
- ↓ **GOR changes** – Over the life of a field the ratio of oil to gas production will likely increase. Gas production typically requires more energy due to the need for compression for export.

(VANNER, 2005, p.8)

Observação: as setas fornecem a direção de alteração do consumo energético: para cima, aumento; para baixo, diminuição; e para o lado, sem alteração.

ANEXO D - FONTES RENOVÁVEIS PARA PRODUÇÃO DE PETROQUÍMICOS



(WERPY; PETERSEN, 2004)

ANEXO E - PROJETOS SELECIONADOS EM BIOCOMBUSTÍVEIS E BIOPRODUTOS PELA CGEE (2010).

Empresa	Projeto	Background	Parcerias	Fontes	Natureza da inovação			
					Matéria-prima	Processo	Produto	Estágio
Abengoa	Etanol de lignocelulose, rota bioquímica.	Tecnologia para infraestrutura, meio ambiente e energia, desde 1982. Produtora de etanol de 1ª geração e biodiesel.	Dyadic para enzimas; custo atual 2,1 $/gal; pretende reduzir a 0,30 em 4 anos.	Vendas em 2008: 3,1 mi euros.	Matérias-primas lignocelulósicas.	Hidrólise enzimática		Fase piloto em 2007; demonstração em 2009; Planeja planta comercial em 2012. Pretende licenciar tecnologia.
ADM/Metabolix	PHA.	Agroindústria; biotecnologia. Metabolix (1992) tem mais de 130 patentes em PHA.	Joint venture criada em 2004.					Piloto. Testes de comercialização. Produção de 50.0000 t/a a partir de 2009.
Allelyx	Produtividade de cana-de-açúcar.	Biotecnologia e engenharia genética.	Votorantim Novos negócios. Adquirida pela Monsanto.		Cana-de-açúcar com maior teor de sacarose.			
Algenol	Etanol a partir de algas.		Dow.	US DOE e Dow.	Algas.			Planta piloto a ser construída em site da Dow (US$ 50 mi). Visualiza utilização do etanol para eteno.
Amyris	Isoprenóides para substituir diesel a partir de cana-de-açúcar.	Biotecnologia; biotecnologia sintética. Fundada em 2003. Biotecnologia aplicada à saúde humana.	Crystalsev.	US$ 110 mi equity (2008). Kleiner Perkins, Khosla, TPG, Votorantim.				Unidades no Brasil. Piloto (2009); demo (2009); teste de uso do combustível. Início de construção de planta comercial com operação em 2011. Conversão de usina de etanol para produzir capex.
Anellotec	Gasolina, diesel e BTX por pirólise de biomassa.	Start up criada em 2009.			Resíduos florestais.			Pesquisa. Piloto 2t/dia em desenvolvimento.

(CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010)

Empresa	Projeto	Background	Parcerias	Fontes	Natureza da inovação			
					Matéria-prima	Processo	Produto	Estágio
Arbogen		Biotecnologia; engenharia genética.			Melhor produtividade (eucalipto, pinus, álamo).			
Aurora	Biodiesel de algas open-pond system.			US$ 20 mi (2008). Oak Investment, Noventi, Gabriel Venture.	Algas. Processo de seleção e breeding não transgênico.			Produção piloto Há mais de 2 anos. Meta: 6.000 gal/acre; custo de biodiesel: US$1,30/gal.
Bioamber	Ácido succínico.	Joint veture lançada em 2008: DNP Green Technology (biotech, EUA) e ARD (centro de P&D das cooperativas agrícolas de Champagne Ardene, França).		US$ 27 mi ARD para construção da planta.			Ácido succínico	Planta 2.000 t/a em construção na França
Bluefire	Produção de etanol a partir de materiais celulósicos por hidrólise ácida.	Fundada em 2006.	Solazyme.	Quercus Trust 20%.	$40 MM DOE para unidade Mississippi	Resíduos urbanos (green waste)		Tecnologia spresentada como pronta para utilização em escala comercial. Construção de unidades em planejamento Target: custo $1.60/gal; projeta abaixo de $1/gal em escalas maiores
Butamax(JV DuPont/BP)	Produção de butanol por fermentação de açúcares.	Joint veture criada em 2006.	Produção e distribuição de combustíveis (BP).	Biotecnologia e engenharia de processos (DuPont).	BP	DuPont	Fermentacao de açúcares	Biobutanol (superior ao etanol)
Cana Vialis	Aumento de produtividade da cana de açúcar.	Biotecnologia.	Votorantim; adquirida pela Monsanto.		Melhor produtividade da cana			
Cellana	Biodiesel a partir de algas.		JV Shell e HR Petroleum.		Algas			Piloto.
Ceres	Aumento de produtividade de plantas.	Biotecnologia, engenharia genética.			Melhor produtividade (switchgrass, cana e sorgo)			
Choren	Produção de líquidos via termoquímica: gaseificação + FT (BTL).	Fundada em 1990.	Shell, Daimler, Volkswagen. Shell se retirou em novembro 2009.		Resíduos e sobras de madeira.	Gaseificacao de biomassa para FT.		Piloto 1997. Demo (2008): 15.000 t/a diesel.

(CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010)

Empresa	Projeto	Background	Parcerias	Fontes	Natureza da inovação			
					Matéria-prima	Processo	Produto	Estágio
Codexis	Biocatálise para produtos industriais e farmacêuticos.	Biocatálise inicialmente para produtos farmacêuticos. Fundada em 2002.	Shell, BioOne, Chevron, CMA, Maxigen, Pequot, Pfizer			Biocatálise	Combustíveis drop in	Acordo com Shell para comercializar combustíveis Aplicação da tecnologia em captura de carbono
Coskata	Etanol por fermentação de gás de síntese.	*Start up* para bioenergia criada em 2006.	Khosla	GM		Gaseificação de biomassa (plasma ou outro) Fermentação do gás de síntese.		Piloto. Demo 2009: 200 mil l/a com 3 diferentes tipos de bioreator e 2 diferentes processos de gaseificação em teste Meta: 100 gal/t de biomassa, custos 1$/gal Pretende licenciar tecnologia.
DSM Roquette	Ácido succínico.	DSM química e biotecnologia Roquette: química de produtos agrícolas; amido e derivados.					Ácido succínico.	Planta demonsrtração em final de construção na França Anuncia planta comercial para 2011 ou 2012.
DuPont Danisco	Etanol por hidrólise enzimática com soluções integradas da matéria prima ao produto final.	*Joint venture* formada em 2008. Danisco é parte da Genencor.		Investimentos realizados pelos participantes estimados em US$ 100 mi nos últimos 10 anos nas tecnologias da *joint venture*.				Demo em conclusão: 250 mil gal/a. Comercial em 2012 Licenciar depois de ter 2 comerciais operando Escala 100 mi gal/a competitiva com petróleo a US$ 100 em 2016.
Enerkem	Metanol e derivados (etanol) via termoquímica.	*Start up* para bioenergia a partir de pesquisa em gaseificação fundada em 2000, Canadá.	Rho Ventures, Braemar Energy Ventures, BDR Capital.		Flexível, mas projetos atuais com lixo urbano (MSW), matéria prima a preço negativo 20 tipos de matéria prima testados em piloto	Gaseificação	Metanol como básico para etanol e outros	Piloto desde 2003 (3.600 horas) Demo operacional (com postes descartados) 1,3 mi gal/a Acordo de 25 anos para fornecimento MSW Planta comercial em construção, 10 mi gal/a Edmonton Planta 20 mi gal/a planejada Mississipi
Envergent Ensyn/UOP	Bioóleo para fueljet a partir de pirólise.	*Joint venture* UOP e Ensyn (Canadá).	Resíduos agrícolas e florestais	pirólise	Combust. *Drop in*	Ensyn tem piloto para bio-óleo de até 100 t/d e fornece tecnologia de pirólise	Envergent Ensyn/UOP	Bio-óleo para fueljet a partir de pirólise

(CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010)

Empresa	Projeto	Background	Parcerias	Fontes	Natureza da inovação			
					Matéria-prima	Processo	Produto	Estágio
Fulcrum	Etanol a partir de resíduos urbanos (MSW Via termoquímica	Criada em 2007.	US Renewable Groups, Rustic Canyon Partners.	Gaseificação de MSW por plasma e síntese de etanol a partir do gás de síntese.	Planejamneto de planta 90,000 t/a MSW em 10.5 mi gal/a de etanol; construção começa 2010. Contrato de fornecimento MSW Target: custo < US$ 1/gal .	Fulcrum .	Etanol a partir de resíduos urbanos (MSW Via termo-química.	2007
Gevo	Produção de biobutanol pela fermentação de açúcares derivados de materiais celulósicos.	Khosla, Burrill & Company, Malaysian Life Science Fund, Total.	Biobutanol como combustível e plataforma para hidrocarbonetos produtos químicos, polímeros.	Demo em operação: 1mi gal/a Pretende adquirir plantas de etanol para retrofit	Gevo	Produção de biobutanol pela fermentação de açúcares derivados de materiais celulósicos	Khosla, Burrill & Company, Malaysian Life Science Fund, Total.	Biobutanol como combustível e plataforma para hidrocarbonetosprodutos químicos, polímeros.
GreenHouse	Produção de etanol em escala doméstica a partir de bebidas descartadas.				Cervejas e refrigerantes vencidos.			Modelo de negócio: equipamento em comodato e cobrança pelo consumo de matéria prima fornecida pela empresa. Escala
Iogen	Produção de etanol a partir de resíduos agrícolas via bioquímica.	Criada nos anos 70. Produção de enzimas.	Shell (50%)	Total: 300 mi US$ Shell Volkswagen Goldman Sachs PetroCanada Canadá.	Resíduos agrícolas	Hidrólise enzimática		Piloto Demo desde 2004; 2,5 milhões l/ano; custou 60 mi$ Produção 2009: 480 mil litros Relata dificuldades ao passar para demo. Planta comercial 90 mi l/a, local e fornecedores definidos Estágio: Feasability study
KiOR	Bioóleo por catálise	Criada em 2007.	Khosla Bioecon (*start up*)		Resíduos agrícolas		Combus-tíveis *drop in*	Pesquisa em laboratório.

(CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010)

Empresa	Projeto	Background	Parcerias	Fontes	Natureza da inovação			
					Matéria-prima	Processo	Produto	Estágio
LS9	Combustí-veis drop in e produtos químicos de alto valor	Biotecnologia.	Flagship, Khosla, Lightspeed, Chevron.			Fermentação microbiana.	Combus-tíveis *drop in*	Combustíveis atendem especificações ASTM e ANP Demo em construção. Procter &Gamble: apoio no desenvolvimento de produtos químicos de alto valor.
Martek	Biodiesel a partir dos açúcares de algas	Biotecnologia. Algas. Vendas US$ 350 mi em 2008 para alimentos infantis (DHA)		BP US$ 10 mi			Combus-tíveis *drop in*	Pesquisa Market acha que obstácula é custo e não tecnologia.
Mascoma	Etanol a partir de lignocelulose, hidrólise enzimática direta	Biotecnologia. Fundada em 2005.	GM, Marathon, Flagship, Khosla, Atlas, General Catalyst, Kleiner Perkins, Vantage Point	State of Michigan para planta		Bioprocesso consolidado de celulose a etanol		Demo, processo consolidado ainda será transferido para planta demo
Mendel	Sementes de miscanthus	Biotecnologia. Fundada em 1997. Começou em bioenergia em 2006.	BP				Sementes de alta produtivi-dade	Piloto e demo da 1ª geração de sementes
Myriant	Ácido succínico e outros produtos químicos	Biotecnologia aplicada a bioprodutos. Criada em 2009 para explorar os bioprodutos de Bioenergy.					Ácido succínico	Produção em curso por tolling, pronto para comercialização Associação com Udhe para constrrução de planta comercial.
Novozymes	Enzimas para hidrólise e fermentação	Enzimas, líder mundial. Vendas 2008: US$ 1,6.					Enzimas para produção de etanol.	Nova geração de enzimas em 2010 14% vendas em P&D.
Poet	Grande produtor de etanol Desenvolve etanol da espiga como matéria prima							Piloto 20 mil gal/a Logística de colheita Considerado produtor eficiente 1ª geração. Anuncia planta etanol celulósico (25 mi gal/a) para 2011.

(CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010)

Empresa	Projeto	Background	Parcerias	Fontes	Natureza da inovação			
					Matéria-prima	Processo	Produto	Estágio
Qteros	Conversão one step celulose em etanol por Cllostridium.			US$ 25 mi de Valero, BP, Venrock, Battery Ventures e Soros.		Qmicrobe (Clostridi-um) para converter celulose a etanol.		Piloto em construção de capacidade não divulgada e operando em 2010. Pretende licenciar tecnologia.
Range Fuels	Etanol e metanol pela via termoquímica.	Fundada em 2006. Khosla Ventures.		US$ 250 mi, sendo: 76 grant DOE, 80 garantia USDA e 100 série B.	Madeira.	Liquefação e conversão syngas a etanol.		Piloto operacional Planta em construção (fase 1) e operando em 2010 100mi gal/a etanol.
Sapphire	Algas: tecnologia para uso de CO2, cultivo, colheita e refino.	Biologia sintética. Criada em 2007.		ARCH Venture Partners, Wellcome Trust, Venrock e Cascade Investment	Algas.		Green crude a ser refinado, drop in.	Piloto 230 patentes na cadeia alga a combustível Aprovado ASTM e testes em aeronaves comerciais Demo em 3 anos.
Solazyme	Biodiesel e jetfuel a partir de algas; produtos farmacêuticos e cosmocêuticos.			US$ 57 mi de diversos investidores VC US$ 0,8 mi California Energy Commision.	Algas.	Cultivo de algas sem luz e CO_2, usando materiais celulósicos.		Selecionada pelo Dep of Defense para testes em uso militar.
Synthetic Genomics	Algas produzindo combustível tipo diesel drop in .	Biologia sintética. Fundada por Craig Venger Desde 2005 em algas.		US$ 300 mi Exxon.	Algas.		Diesel drop in.	Pesquisa.
Vercipia	Etanol a partir de materiais celulósicos	Joint venture em 2009. Verenium e BP.						Planta de 36 mi gal/a na Florida
Verenium	Etanol via bioquímica a partir bagaço de cana Desenvolve field to pumps.	Enzimas. Criada em 2007 pela fusão de Celunol e Diversa. Vendas 2008: US$ 70 mi.			Bagaço e outros celulósicos	Processo bioquímico.		Piloto operacional Demo em construção (1,4 mi gal/a) JV com BP (Vercipia) para produzir etanol celulósico 250 patentes publicadas 350 patentes depositadas

(CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010)

Empresa	Projeto	Background	Parcerias	Fontes	Natureza da inovação			
					Matéria-prima	Processo	Produto	Estágio
Virent	Conversão química de açúcares em combustíveis.	Química. Criada em 2002.	Shell Cargill, Honda, Venture Investors, Advantage Capital.			Conversão química de açúcares em combustí-veis	Combust drop in gasolina, diesel, jetfuel.	Demo 10 mil gal/a biogasolina em construção Projeto de planta comercial de biogasolina Target: competitivo com barril a US$ 60-70.
Ze - Gen	Tecnologia de gaseificação para produção de gás de síntese.				Flexível, atualmente resíduos de construção.	Gaseificação em metal fundido.		Unidade de demonstração da tecnologia.

(CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010)