



# Petróleo

*Prof. Marcos Villela Barcza*

# **Processos da Indústria Química**

## ***Prof. Marcos Villela Barcza***

### **PETRÓLEO**

#### **1- Introdução:**

O petróleo é uma matéria-prima essencial à vida moderna, sendo o componente básico de mais de 6.000 produtos. Gasolina, óleo diesel, querosene de aviação (QAV), gás de cozinha, solventes, lubrificantes, borrachas, plásticos, tecidos sintéticos e até mesmo energia elétrica são exemplos de produtos oriundos do petróleo. O petróleo é responsável ainda por cerca de 34% da energia utilizada no Brasil e por 45% de toda energia nos Estados Unidos.

A caracterização mais sumária do petróleo pode ser dada pela equação qualitativa abaixo:

$$\textbf{PETRÓLEO} = \textbf{MISTURA DE HIDROCARBONETOS (HC)} + \textbf{IMPUREZAS}$$

Ainda de forma simplificada, podemos definir petróleo (também chamado de óleo cru) como uma mistura complexa de hidrocarbonetos, contaminantes orgânicos e impurezas inorgânicas como água, sais e sedimentos.

Apesar de assemelhar-se a um produto líquido, o petróleo cru é uma emulsão constituída por componentes no estado líquido, no qual estão dispersos componentes gasosos e sólidos. Tem uma composição centesimal com pouca variação, à base de hidrocarbonetos de série homólogas. As diferenças em suas propriedades físicas são explicadas pela quantidade relativa de cada série e de cada componente individual. Os hidrocarbonetos formam cerca de 80% de sua composição. Complexos organometálicos e sais de ácidos orgânicos respondem pela constituição em elementos orgânicos. Gás sulfídrico ( $H_2S$ ) e enxofre elementar respondem pela maior parte de sua constituição em elementos inorgânicos. Os compostos que não são classificados como hidrocarbonetos concentram-se nas frações mais pesadas do petróleo. A Tabela 01 apresenta análise elementar média do petróleo.

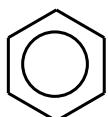
**Tabela 01** Análise elementar do cru típico (% em peso)

C	83 a 87%
H	11 a 14%
S	0,06 a 8%
N	0,11 a 1,7%
O	0,1 a 2%
Metais	<0,3%

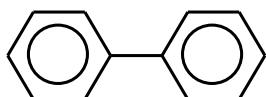
Os hidrocarbonetos são classificados como aromáticos, parafínicos, naftênicos e olefínicos de acordo com as formas de ligação dos seus átomos de carbono (Figura 01). Há no petróleo todas essas substâncias em proporções que variam de acordo com o tipo de petróleo.

**Figura 01** Exemplos de hidrocarbonetos.

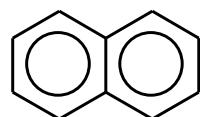
**AROMÁTICOS:**



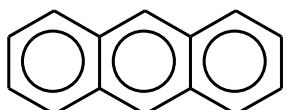
BENZENO



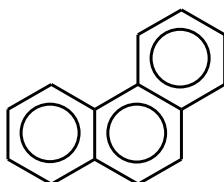
FENIL BENZENO



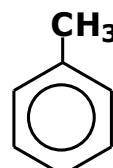
NAFTALENO



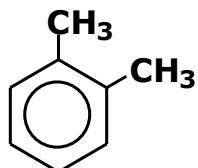
ANTRACENO



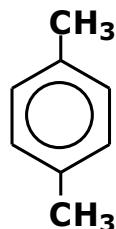
FENANTRENO



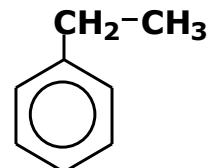
TOLUENO



*o*-XILENO



*p*-XILENO



ETIL BENZENO

**PARAFÍNICOS:**



METANO



ETANO



BUTANO  
E  
ISOBUTANO



PENTANO  
E  
ISOPENTANO

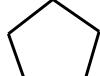
**NAFTÊNICOS:**



CICLOPROPANO



CICLOBUTANO



CICLOPENTANO



CICLOHEXANO

Há ainda uma quantidade de gases e sólidos dissolvidos ou dispersos na mistura líquida, composto principalmente por metano, etano e propano. Os sólidos são hidrocarbonetos que contém acima de 18 átomos de carbono além das resinas e asfaltenos que se decompõe antes de vaporizar.

Impurezas ou contaminantes são encontrados no petróleo, derivam de elementos como enxofre (sulfetos, dissulfetos, benzotiofenos e mercaptanas), oxigênio (ácidos naftênicos), nitrogênio (piridina e pirrol), e metais (**ferro**, zinco, cobre, chumbo, molibdênio, cobalto, arsênio, manganês, cromo, sódio, **níquel**

e vanádio). Outras impurezas inorgânicas importantes são água, sais, argila, areia e sedimentos.

Estes contaminantes trazem uma série de inconvenientes tanto durante o seu processamento quanto na utilização final de derivados:

- Estabilizam as emulsões (S e N);
- São termicamente estáveis (N);
- Afetam a acidez (O);
- Corrosão dos materiais (S, N e O);
- Contaminam os catalisadores (S, N e Metais);
- Tornam instáveis os produtos finais (N);
- Conferem cor e odor aos produtos finais (S, N e O);
- Geram poluentes: NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e CO<sub>x</sub>.

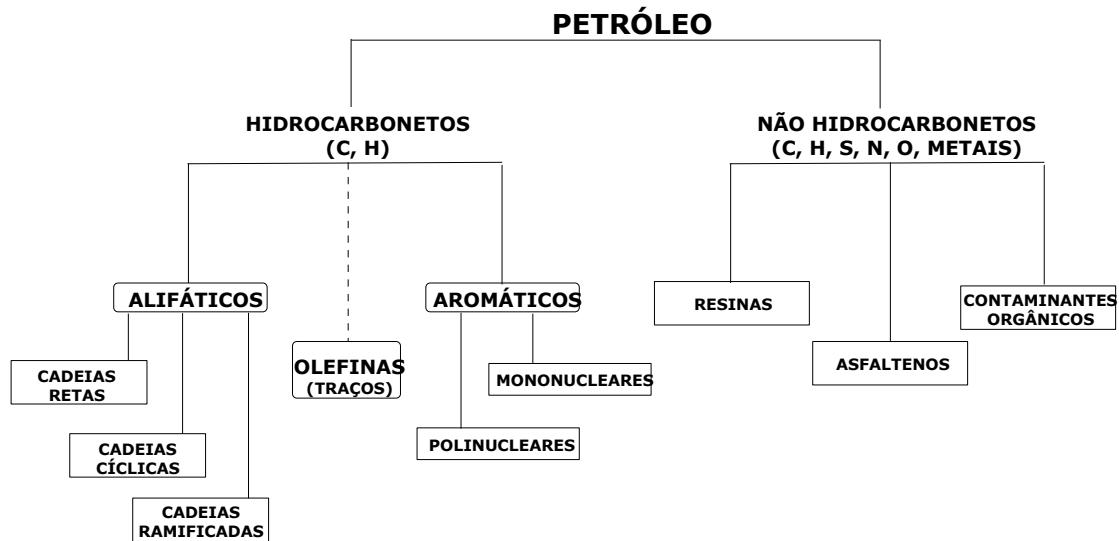
De uma maneira geral, todos os derivados também será ainda uma mistura que conterá compostos de todas estas classes. A quantidade de cada determinada classe de hidrocarboneto será requerida em várias proporções de acordo com as características que se deseja para o produto final enfocando a sua aplicação (Tabela 02).

**Tabela 02** Família de hidrocarbonetos e produtos finais

FAMÍLIA	PRODUTO
<b>PARAFÍNICOS</b>	QAV Diesel Lubrificantes Parafinas Gasolina
<b>NAFTÊNICOS</b>	Nafta Petroquímica Gasolina QAV Diesel Lubrificantes
<b>AROMÁTICOS</b>	Gasolina Solventes Asfalto Coque

Todos os tipos de petróleos contêm efetivamente os mesmos hidrocarbonetos, porém em diferentes quantidades. A quantidade relativa de cada classe do hidrocarboneto presente é muito variável de petróleo para petróleo. Como consequência, as características dos tipos de petróleo serão diferentes, de acordo com essas quantidades. No entanto, a quantidade relativa dos compostos individuais dentro de uma mesma classe de hidrocarbonetos apresenta pouca variação, sendo aproximadamente da mesma ordem de grandeza para diferentes tipos de petróleos.

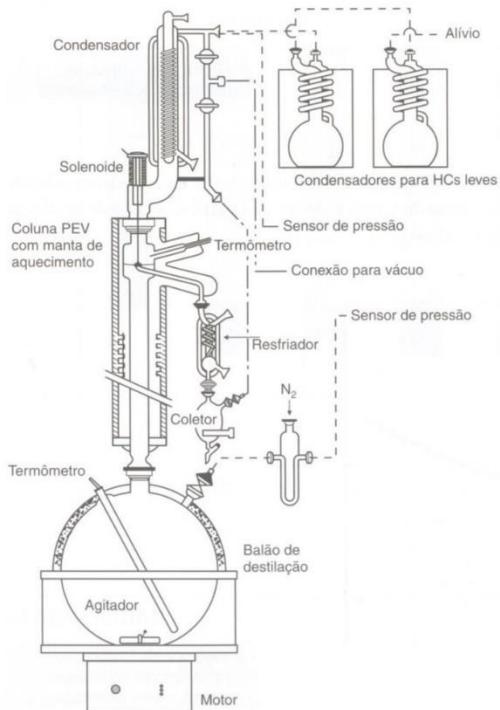
**Figura 02** Exemplos de hidrocarbonetos.



A Figura 02 mostra um resumo dos constituintes do petróleo e a sua classificação. O petróleo desta forma é composto por hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. As olefinas são compostos instáveis e praticamente não são encontrados no petróleo, porém durante o processamento, são gerados e fazem parte da constituição dos derivados. Além disto, há os não hidrocarbonetos que são os contaminantes.

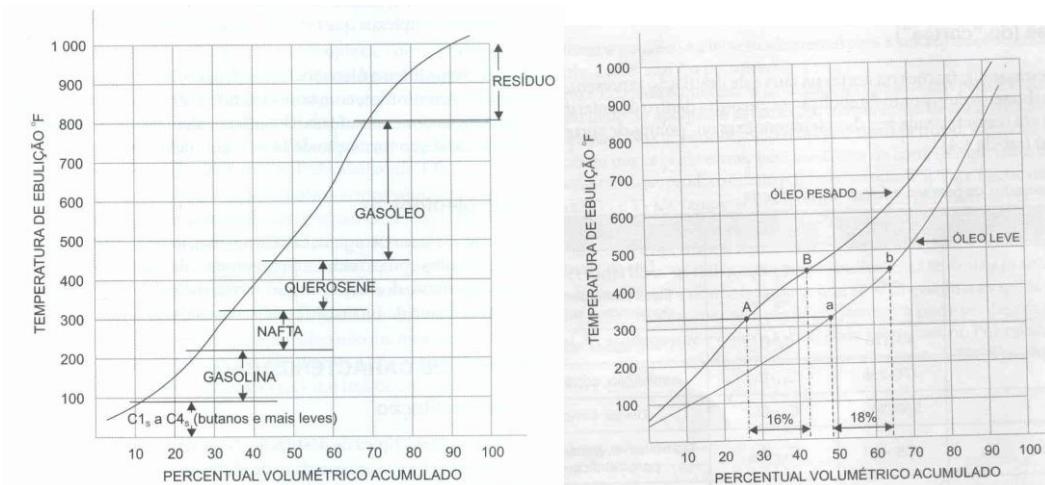
A forma mais simples de caracterizar o petróleo é quantificar os compostos de acordo com a faixa de temperatura em que estes entram em ebulação. Utilizando-se de processo de destilação fracionada de uma amostra é possível separar em *frações* ou *cortes*. Este ensaio é conhecido como *Destilação PEV* ou *Ponto de Ebulação Verdadeiro (PEV)* [Figura 03] e regulamentado por normas internacionais (ASTM).

**Figura 03** Destilação PEV.



Com isso, obtêm-se *curvas de destilação* características (Figura 04), que são gráficos de temperatura *versus* volume percentual de material evaporado. Determinam-se, assim, os tipos de hidrocarbonetos presentes na amostra analisada, em função das faixas de temperatura dos materiais destilados. A amostra poderá então ser classificada em termos de *cortes* ou *frações*.

**Figura 04** Exemplos de curvas de destilação de petróleo.



Frações ou cortes na curva de destilação representam os grupos de hidrocarbonetos cujo ponto de ebulição se encontra dentro de determinada faixa de temperatura, caracterizada por duas temperaturas ou "pontos de corte" (*cut points*).

Uma amostra de petróleo e mesmo suas frações podem ser ainda caracterizadas pelo grau de densidade API (<sup>o</sup>API), do *American Petroleum Institute*, definida por:

$${}^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{Densidade específica}} - 131,5$$

A densidade específica do material é calculada tendo-se como referência a água. Obviamente, quanto maior o valor de <sup>o</sup>API, mais leve é o composto. Dessa forma, uma amostra de petróleo pode ser classificada segundo o grau de densidade API, como segue:

API	<b>PETRÓLEO</b>
<15	Asfáltico
15-19	Extra-Pesado
19-27	Pesado
27-33	Médio
33-40	Leve
40-45	Extra-Leve
>45	Condensado

**MAIOR VALOR AGREGADO  
(US\$/ Barril)**

Segundo o teor de enxofre da amostra, tem-se a seguinte classificação para o óleo bruto:

- Petróleo Doce (*Sweet*): < 0,5 %;
- Petróleo Azedo (*Sour*): > 2,5 %.

Faixas intermediárias poderão ser classificadas como semi-doces ou semi-azedos.

E também, segundo a razão dos componentes químicos presentes no óleo, pode-se estabelecer a seguinte classificação:

- Óleos Parafínicos: Alta concentração de hidrocarbonetos parafínicos, comparada às de aromáticos e naftênicos;
- Óleos Naftênicos: Apresentam teores maiores de hidrocarbonetos naftênicos e aromáticos do que em amostras de óleos parafínicos;
- Óleos Asfálticos: Contêm uma quantidade relativamente grande de compostos aromáticos polinucleados, alta concentração de asfaltenos e menor teor relativo de parafinas.

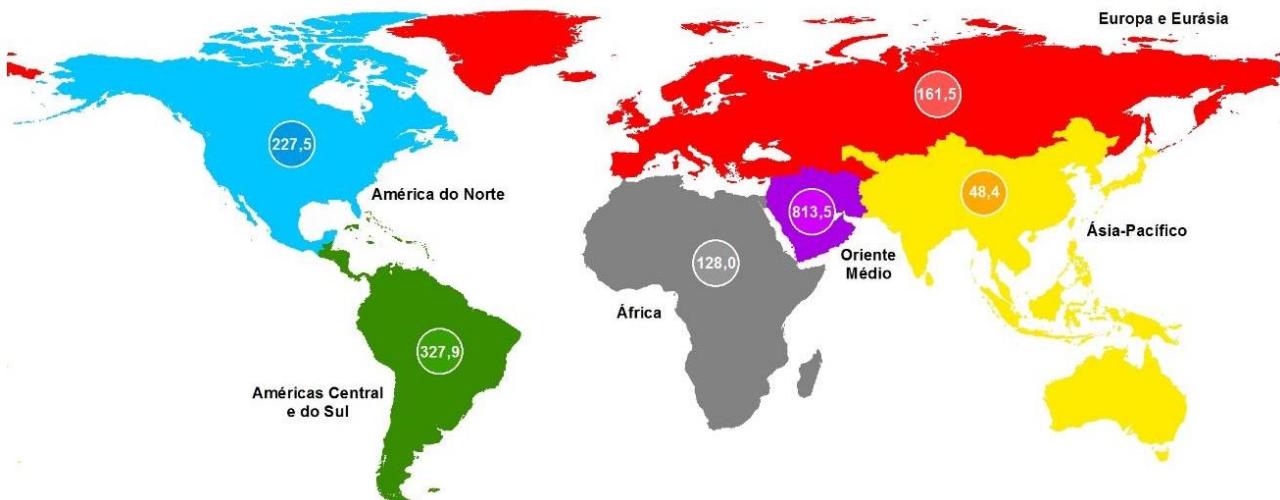
Outras grandezas também definem um tipo de óleo bruto. Entre elas, citam-se:

- TAN (Índice de acidez naftênica): expressa a quantidade de hidróxido de potássio (KOH), em miligramas, necessária para retirar a acidez de uma amostra de 1,0 g de óleo bruto.
- Teor de sal: Podendo ser expresso em miligramas de NaCl por litro de óleo, indica a quantidade de sal dissolvido na água presente no óleo em forma de emulsão;
- Ponto de fluidez: Indica a menor temperatura que permite que o óleo flua em determinadas condições de teste;
- Teor de cinzas: Estabelece a quantidade de constituintes metálicos no óleo após sua combustão completa.

## 2- Reservas de Petróleo e Gás natural:

Em 2016, as reservas provadas de petróleo no mundo atingiram a marca de 1,70 trilhão de barris mantendo-se no mesmo patamar de 2015, com um pequeno crescimento de 0,9% (Figura 05).

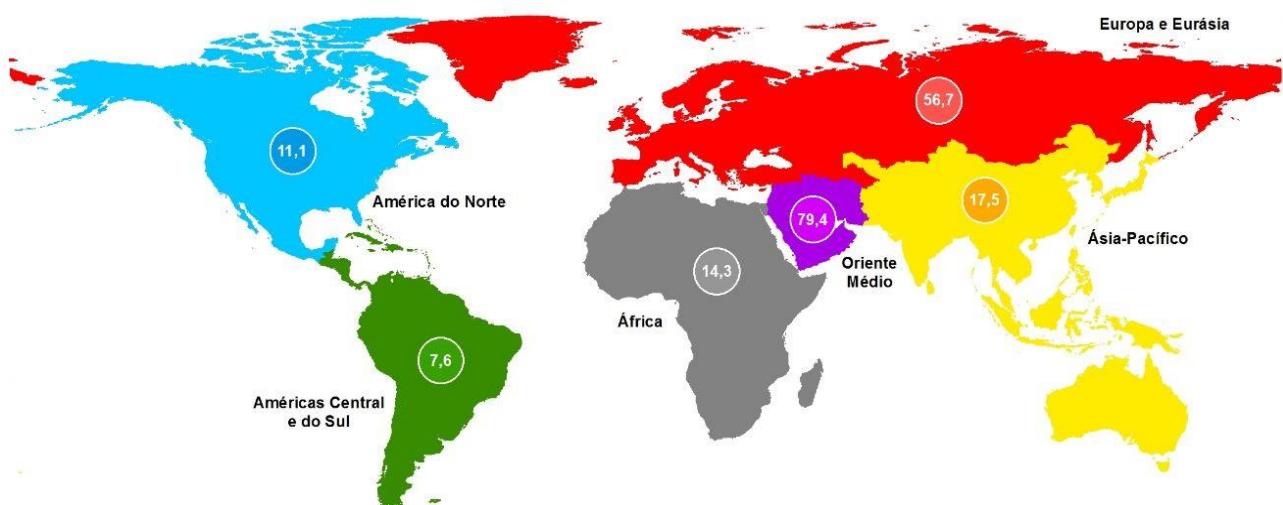
**Figura 05** Reservas provadas de petróleo por regiões geográficas (Trilhões de barris) – 2016.



O Oriente Médio, região que concentra a maior parte das reservas mundiais, registrou 1,3% de crescimento em suas reservas de petróleo, que atingiram 813,5 bilhões de barris (47,7% do total mundial). Dentre os países, a Venezuela seguiu como detentora do maior volume de reservas petrolíferas, com 300,9 bilhões de barris (17,6% do total mundial), após ter ultrapassado a Arábia Saudita em 2010. As reservas sauditas mantiveram-se estáveis, totalizando 266,5 bilhões de barris (15,6% do total mundial), o que situou a Arábia Saudita na segunda posição do ranking mundial de reservas provadas de petróleo.

Por fim, as reservas das Américas Central e do Sul tiveram decréscimo de 0,4%, somando 327,9 bilhões de barris (19,2% do total mundial). O Brasil ficou na 16ª posição no ranking mundial de reservas provadas de petróleo, com um volume de 12,6 bilhões de barris.

**Figura 06** Reservas provadas de gás natural por regiões geográficas (Trilhões de m<sup>3</sup>) – 2016.



Em 2016, a produção mundial de gás natural alcançou 3,6 trilhões de m<sup>3</sup>, após alta de 0,6% em relação a 2015 (Figura 06).

As Américas Central e do Sul registraram queda de 0,5% (+0,9 bilhão de m<sup>3</sup>), totalizando 178,9 bilhões de m<sup>3</sup> (5% do total mundial). O Brasil ocupou a 33<sup>a</sup> colocação do ranking das maiores reservas provadas de gás natural do mundo (377,4 Bilhões de m<sup>3</sup>).

O petróleo produzido no Brasil é composto por 65 correntes predominantes, dos asfálticos Hárpias e Fazenda Alegre (13,3ºAPI) ao Camapurim (57,5ºAPI).

A Tabela 03 apresenta a produção de petróleo e gás natural/associado no Brasil distribuído por estado (Janeiro/2018).

A produção de petróleo e gás natural/associado no Brasil foi oriunda de 7.946 poços, sendo 727 marítimos e 7.219 terrestres (Janeiro/2018).

O Grau API médio do petróleo brasileiro ficou no mês de Janeiro/2018 em 27,0ºAPI.

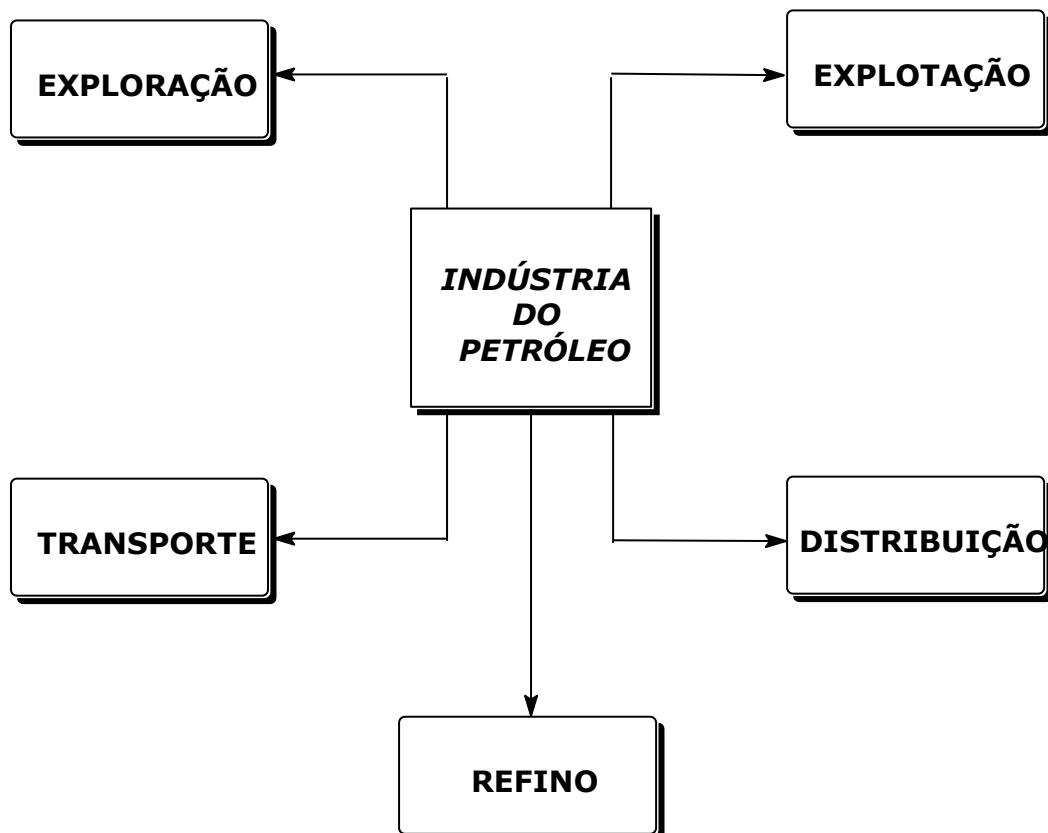
**Tabela 03** Produção de petróleo e gás natural/associado por estado (Janeiro/2018)

Estado	Petróleo (bbl/d)	Gás Natural (Mm <sup>3</sup> /d)	Produção Total (boe/d)	Nº Campos produtores
Rio de Janeiro	1.805.383	54.119	2.145.784	37
São Paulo	340.246	19.529	463.081	6
Espírito Santo	345.584	9.876	407.700	50
Amazonas	19.430	11.530	91.949	7
Bahia	31.474	6.607	73.031	83
Rio Grande do Norte	43.114	971	49.219	78
Maranhão	50	6.134	38.629	5
Sergipe	22.164	2.487	37.806	21
Alagoas	2.821	1.097	9.718	12
Ceará	4.927	72	5.377	6
<b>Total Geral</b>	<b>2.615.193</b>	<b>112.420</b>	<b>3.322.294</b>	<b>305</b>

### 3- Indústria do petróleo:

A indústria do petróleo é composta de cinco segmentos constitutivos básicos (Figura 09):

**Figura 09** Industria do petróleo.



A exploração envolve a observação das rochas e a reconstrução geológica de uma área, com o objetivo de identificar novas reservas petrolíferas. Os métodos comuns empregados para se explorar petróleo são o sísmico, o magnético, o gravimétrico e o aerofotométrico.

**Figura 10** Exploração sísmica em terra e mar.

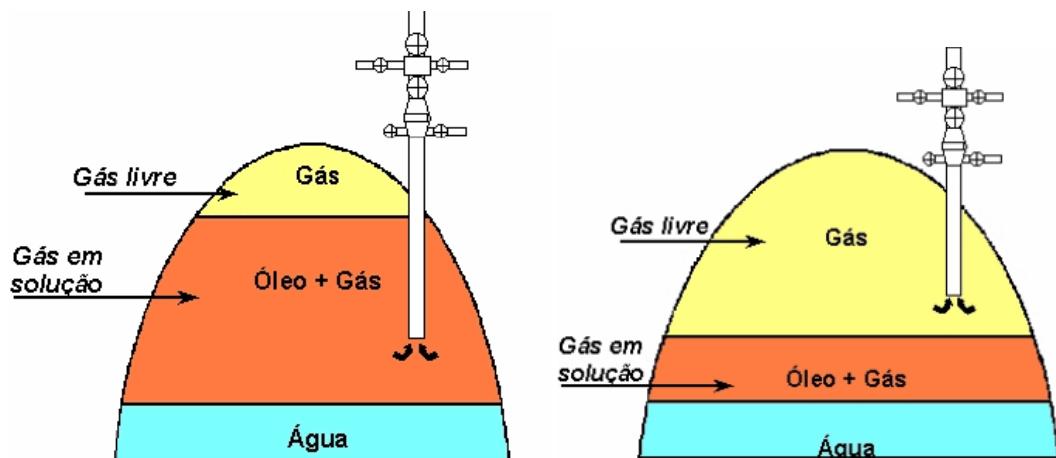


No método sísmico, avalia-se o tempo de propagação de ondas artificiais nas formações geológicas estudadas. Tais formações influenciam a intensidade e direção do campo magnético da terra, cujas variações podem ser medidas através de métodos magnéticos (Figura 10).

Outros recursos utilizados para a procura do petróleo são a aerofotogrametria que consiste em fotografias aéreas de uma determinada região, a magnetometria que estuda o campo magnético da terra e a gravimetria que estuda a ação da gravidade.

O petróleo é encontrado em equilíbrio com excesso de gás natural (gás associado ou livre), água e impurezas, e contém certa quantidade de gás dissolvido (gás em solução) e água emulsionada. A quantidade relativa dessas fases determina o tipo de reservatório (Figura 11 a e b).

**Figura 11** (a) Reservatório produtor de óleo. (b) Reservatório produtor de gás.



Durante a exploração, são empregadas técnicas de desenvolvimento e produção da reserva após comprovação de sua existência. O poço é então perfurado e preparado para produção, caracterizando a fase de completação.

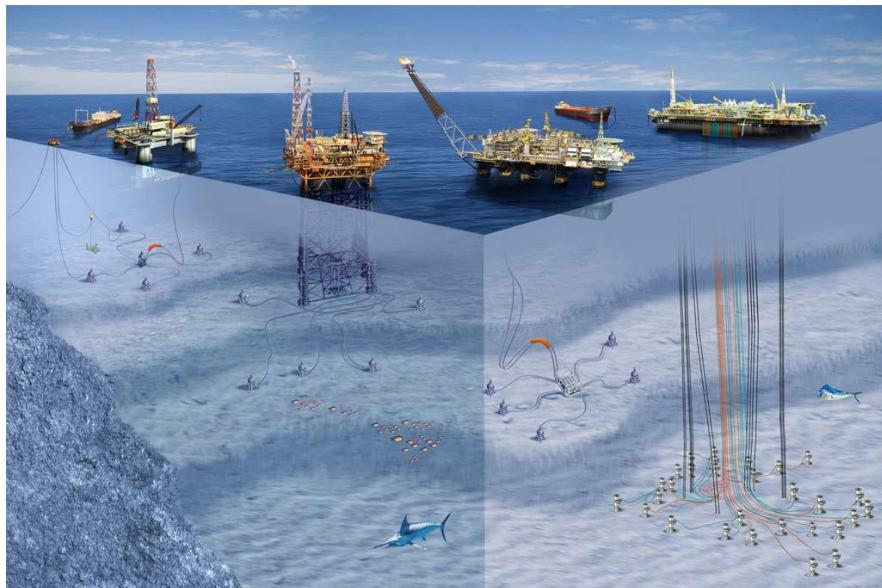
Em reservas terrestres (**on shore**), dependendo das condições físicas do poço, a produção é feita através de bombeamento mecânico (Figura 12), injeção de gás ou injeção de água.

**Figura 12** Bombeamento mecânico de petróleo em terra.



Em reservas marítimas (**off shore**), por sua vez, a produção poderá ser feita em plataformas fixas, plataformas auto-eleváveis (em águas rasas: aproximadamente 90 m) ou plataformas semi-submersíveis e auxiliadas por navios-sonda. Em determinados casos, pode haver integração entre esses métodos e adaptações (Figura 13).

**Figura 13** Tipos de plataformas para bombeamento de petróleo em mar.



A produção é então enviada (transporte) por navios-tanques, oleodutos ou gasodutos aos terminais e refinarias de óleo ou gás. Há uma extensa rede de dutos que interligam campos petrolíferos, terminais marítimos e terrestres, bases de distribuição, entre outros. A malha de transporte no país é formada por cerca de 15.000 km de dutos, 53 terminais (10 Marítimos, 3 fluviais, 29 terrestres e 11 terminais em portos de terceiros) e um sistema de armazenamento com capacidade para 450 milhões m<sup>3</sup> de produtos. O sistema de transporte se completa com a frota com cerca de 120 navios-tanques, dos quais 64 são próprios, representando uma capacidade de 7 milhões de toneladas de porte bruto.

É um sistema integrado que faz a movimentação dos produtos de petróleo dos campos de produção para as refinarias, quando se trata de petróleo produzido no país, ou a transferência do petróleo importado descarregado nos terminais marítimos para as unidades de refino. Depois de processados nas refinarias, os derivados passam também pela rede de transporte em direção aos centros consumidores e aos terminais marítimos, onde são embarcados para distribuição em todo o país.

O gás natural é transferido dos campos de produção para as plantas de gás natural, onde, depois de processado para retirada das frações pesadas, é enviado aos grandes consumidores industriais e rede de distribuição domiciliar.

Os dutos são o meio mais seguro e econômico para transportar grandes volumes de petróleo, gás natural e derivados a grande distância.

O refino do petróleo compreende uma série de operações físicas e químicas interligadas entre si que garantem o aproveitamento pleno de seu potencial energético através da geração dos cortes, ou produtos fracionados derivados, de composição e propriedades físico-químicas determinadas. Refinar petróleo é, portanto, separar suas frações e processá-las, transformando-o em produtos de grande utilidade.

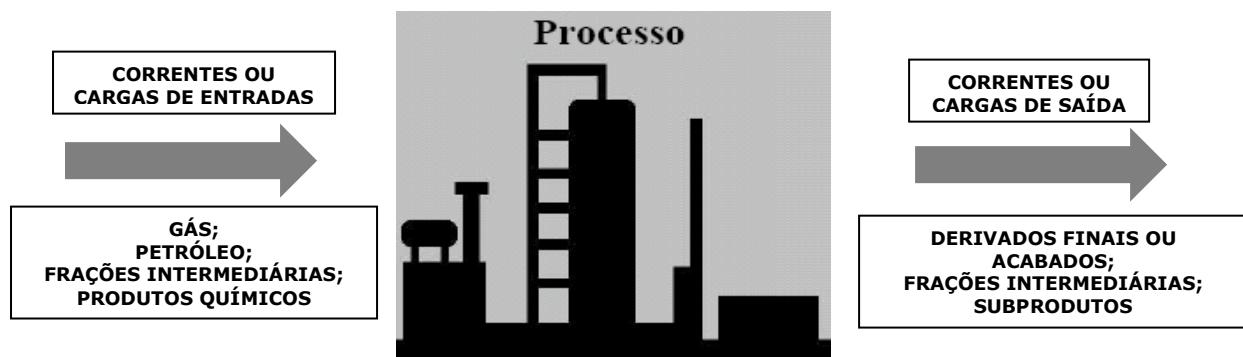
Na instalação de uma refinaria, diversos fatores técnicos são obedecidos, destacando-se sua localização, as necessidades de um mercado e o tipo de petróleo a ser processado. A refinaria pode, por exemplo, estar próxima a uma região onde haja grande consumo de derivados e/ou próxima a áreas produtoras de petróleo.

Os produtos finais das refinarias são finalmente encaminhados às distribuidoras, que os comercializarão (distribuição).

Uma refinaria é constituída de diversos arranjos de unidades de processamento em que são compatibilizadas as características dos vários tipos de petróleo que nela são processados, com o objetivo de suprir derivados em quantidade e qualidade especificadas. A forma como essas unidades são organizadas e operadas dentro da refinaria define seu esquema de refino.

Os processos de refino são dinâmicos e estão sujeitos a alterações em função principalmente de uma constante evolução tecnológica.

**Figura 14** Entradas e saídas no refino do petróleo.



A sequência de processos (Figura 14) é estabelecida de tal forma que um ou mais fluidos, que constituem as correntes ou cargas de entrada, são transformados em outros fluidos, que formam as correntes ou cargas de saídas do processo.

Os objetivos básicos de uma refinaria de petróleo são:

- Produção de combustíveis e matérias-primas petroquímicas;
- Produção de lubrificantes básicos e parafinas.

Em função da maior necessidade de obtenção de frações que originem GLP, gasolina, diesel, querosene, óleo combustível e correlatos, na maior parte dos casos encontram-se refinarias que se dedicam primordialmente ao primeiro objetivo listado.

Apesar de as frações básicas, lubrificantes e parafinas apresentarem maior valor agregado que os combustíveis, tornando este tipo de refino uma atividade altamente rentável, os investimentos necessários para tal são muito maiores. Assim, pode-se ter o caso de conjuntos ou unidades especialmente dedicadas à geração de lubrificantes e parafinas dentro de uma refinaria para produção de combustíveis.

Com a evolução do processo de refino no mundo e a entrada de cargas mais pesadas, deixou-se de utilizar exclusivamente torres de destilação atmosférica, em favor de tecnologias que agregassem maior valor ao petróleo e atendessem demandas por combustíveis específicos.

Entretanto, segundo localizações dos centros refinadores (próximos aos núcleos consumidores), eventuais possibilidades de compra de cargas pelo menor custo de transporte e perfis de consumo dos derivados, observa-se a improbabilidade de haver refinarias iguais no mundo.

Os esquemas de refino são estabelecidos em função dos tipos de processos necessários, os quais são classificados segundo quatro grupos principais:

- Processos de separação;
- Processos de conversão;
- Processos de tratamento;
- Processos auxiliares.

#### - Processos de separação:

São processos de natureza física que têm por objetivo desmembrar o petróleo em suas frações básicas ou processar uma fração previamente produzida a fim de retirar desta um grupo específico de componentes. O agente de separação é físico e opera sob a ação de energia, na forma de temperatura ou pressão, ou massa, na forma de relações de solubilidade com solventes.

As características dos processos de separação são tais que seus produtos, quando misturados, reconstituem a carga original, uma vez que a natureza das moléculas não é alterada.

Os principais processos de separação utilizados em refinarias são:

- Destilação atmosférica;
- Destilação a vácuo;
- Desasfaltação a propano;
- Desaromatização a furfural;
- Desparafinação a MIBC;
- Desoleificação a MIBC;
- Extração de aromáticos;
- Adsorção de parafinas lineares.

### - Processos de conversão:

São processos de natureza química que têm por objetivo modificar a composição molecular de uma fração com o intuito de valorizá-la economicamente. Através de reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular, essa fração pode ou não ser transformada em outra(s) de natureza química distinta. Ocorrem com ação conjugada de temperatura e pressão nas reações, podendo haver ainda a presença de catalisadores, caracterizando processos catalíticos ou não-catalíticos (térmicos).

As características dos processos de conversão são tais que seus produtos, quando misturados, não reconstituem de forma alguma a carga original, uma vez que a natureza das moléculas é profundamente alterada.

Sua rentabilidade é elevada, principalmente devido ao fato que frações de baixo valor comercial (gasóleos e resíduos) são transformadas em outras de maior valor (GLP, naftas, querosene e diesel).

Os principais processos de conversão utilizados são:

- Processos térmicos:
    - Craqueamento térmico;
    - Viscorredução;
    - Coqueamento retardado.
  - Processos catalíticos:
    - Craqueamento catalítico;
    - Hidrocraqueamento catalítico;
    - Hidrocraqueamento catalítico brando;
    - Alcoilação ou alquilação catalítica;
    - Reforma catalítica.
- The diagram consists of two vertical curly braces. The left brace covers the first two items (Processos térmicos and Processos catalíticos) and is labeled 'PROCESSOS DE DESINTEGRAÇÃO'. The right brace covers the last three items (Craqueamento catalítico, Hidrocraqueamento catalítico, and Reforma catalítica) and is labeled 'PROCESSOS DE SÍNTSE E REARRANJO'.

### - Processos de tratamento:

Muitas vezes as frações obtidas nos processos de separação e conversão contêm impurezas presentes em sua composição na forma de compostos de enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais que lhes conferem propriedades indesejáveis como corrosividade, acidez, odor desagradável, alteração de cor e formação de substâncias poluentes. Os processos de tratamento ou de acabamento, de natureza química, são, portanto, empregados com o objetivo de melhorar a qualidade dos produtos através da redução dessas impurezas, sem causar profundas modificações nas frações. Quando utilizados em frações leves, como GLP, gases e naftas, os processos de tratamento não requerem condições operacionais severas nem grandes investimentos (processos convencionais). Os agentes responsáveis pelo tratamento podem ser hidróxidos de metais alcalinos ou etanolaminas, por exemplo.

Quando utilizadas em frações médias (querosene e diesel) ou pesadas (gasóleos, lubrificantes, resíduos), processos de tratamento convencionais são ineficazes e novos processos utilizados necessitam de condições operacionais

mais severas e maiores investimentos. Nesse caso, o agente responsável pela eliminação de impurezas é, geralmente, o hidrogênio (hidroprocessamento), atuando na presença de um catalisador. Este processo é conhecido por hidrotratamento ou hidroacabamento e promove uma acentuada melhoria na qualidade dos produtos.

Quanto ao grau de remoção do teor de enxofre da carga, os processos de tratamento são divididos em duas classes:

- Processos de adoçamento: usados para transformar compostos agressivos de enxofre [S, H<sub>2</sub>S, R-SH (Mercaptanas)] em outros menos nocivos [R-S-R (Sulfetos) e R-SS-R (Dissulfetos)], sem retirá-los do produto;
- Processos de dessulfurização: usados na remoção efetiva dos compostos de enxofre.

São exemplos de processos de tratamento:

- Tratamento Cáustico;
- Tratamento Merox;
- Tratamento Bender;
- Tratamento DEA;
- Hidrotratamento (HDT).

#### - Processos auxiliares:

Os processos auxiliares existem com o objetivo de fornecer insumos para possibilitar a operação ou efetuar o tratamento de rejeitos dos outros tipos de processo já citados. Dois processos básicos são realizados:

- Geração de hidrogênio, como matéria-prima para as unidades de hidroprocessamento;
- Recuperação de enxofre, produzido a partir da combustão de gases ricos em H<sub>2</sub>S.

Cita-se ainda a manipulação de insumos que constituem as utilidades em uma refinaria, tais como vapor, água, energia elétrica, ar comprimido, distribuição de gás e óleo combustível, tratamento de efluentes, etc. Nesse caso, não se trata de uma unidade de processo propriamente dita, mas as utilidades são imprescindíveis a seu funcionamento.

#### 4- Processamento de gás natural:

O gás natural pode ser encontrado em estado livre, formando uma capa de gás sobre uma pequena quantidade de óleo presente no reservatório. Tanto na forma associado (ao petróleo) ou em estado livre, o gás natural é conhecido como gás úmido, devido a presença de hidrocarbonetos com mais de 3 átomos de carbono, que irão gerar o gás liquefeito de petróleo (GLP) e uma nafta leve, conhecida como gasolina natural. Em função de seu maior valor agregado, tais hidrocarbonetos são conhecidos como a riqueza do gás natural. Para ser comercializado, o gás úmido precisa passar por uma unidade de processamento,

cujas as características dependerão da composição e da vazão desse gás e do mercado a ser atendido.

Assim, o objetivo das unidades de processamento de gás natural (UPGN) é recuperar, na forma líquida, o GLP e a gasolina natural e especificar o gás natural seco para os seus diversos usos:

- GI: gás industrial ( $C_3$  e  $C_4$ ) – caldeira industrial;
- GR: gás residencial ( $C_3$  e  $C_4$ ) – aquecimento de chuveiros, acendimento de fogões, sauna, lavadoras, secadoras, etc;
- GLP: gás liquefeito de petróleo ( $C_3$  e  $C_4$ ) – gás de coccção;
- GNV: gás natural veicular ( $C_1$ ) – combustível veicular;
- GN: gasolina natural (ou nafta leve) ( $C_{5+}$ ) – petroquímica

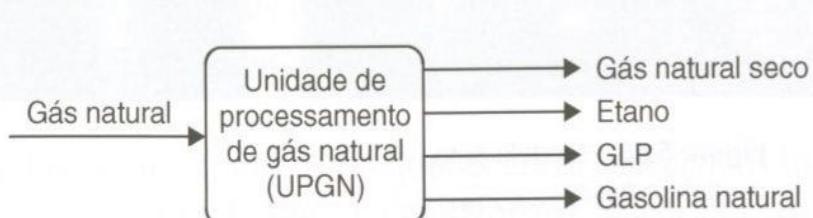
Um esquema simplificado de uma UPGN está representado na Figura 15:

**Figura 15** Entradas e saídas típicas de uma UPGN.



A fim de atender o mercado petroquímico, é possível produzir uma corrente rica em etano para utilização como carga para a produção de eteno, conforme Figura 16

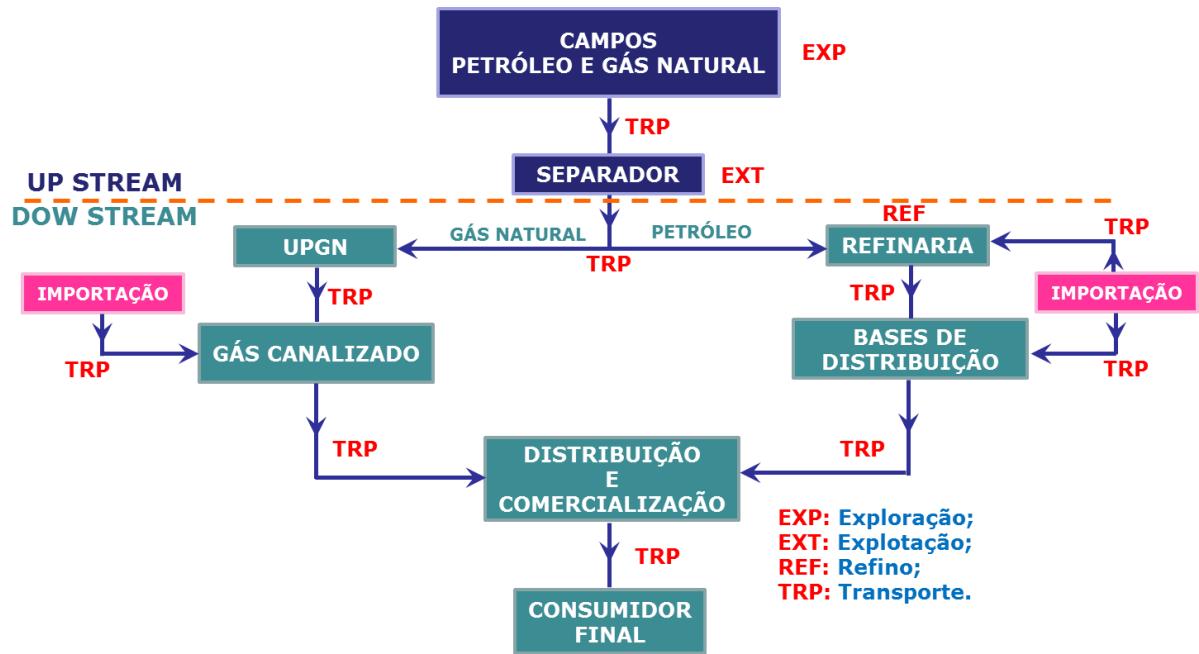
**Figura 16** Esquema de uma UPGN produzindo etano.



As recuperações das frações líquidas presentes no gás natural dependem do tipo de processamento realizado e da riqueza do gás, podendo alcançar valores próximos de 100%, no caso de butanos e mais pesados, 90% a 95% para o propano e até 80% para o etano.

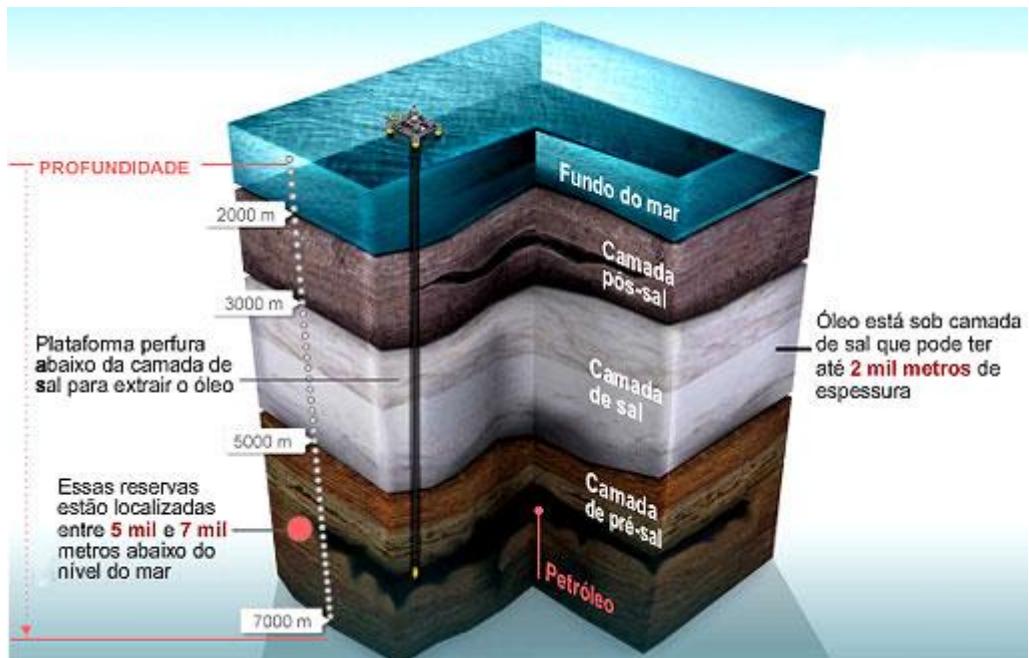
Finalizando, os segmentos básicos da indústria do petróleo estão interligados conforme mostrado na Figura 17.

**Figura 17** Segmentos básicos da indústria do petróleo.



## 5- Pré-Sal:

O termo pré-sal é uma definição geológica que se refere a um conjunto de rochas localizadas nas porções marinhas de grande parte do litoral brasileiro, com potencial para a geração e acúmulo de petróleo. Esses reservatórios podem ser encontrados de forma similar no Golfo do México e na costa oeste africana.

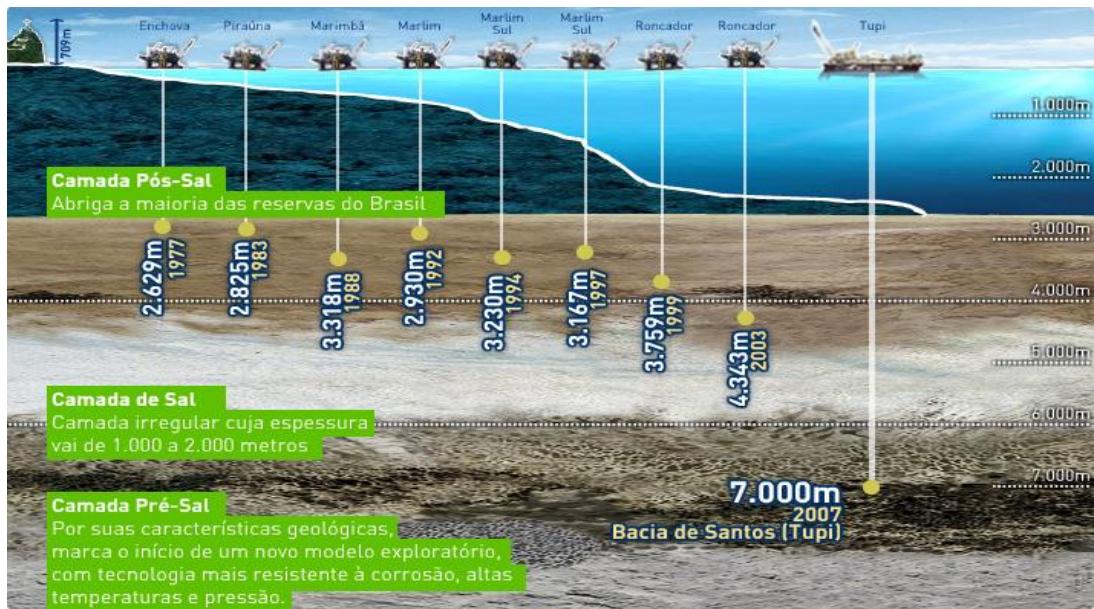


As maiores descobertas de petróleo, no pré-sal, encontram-se em uma faixa de 800 km localizada entre os estados de Santa Catarina e Espírito Santo, com volumes expressivos de óleo leve.



Na Bacia de Santos, por exemplo, o óleo já identificado no pré-sal tem uma densidade de 28,5° API, baixa acidez e baixo teor de enxofre; características de

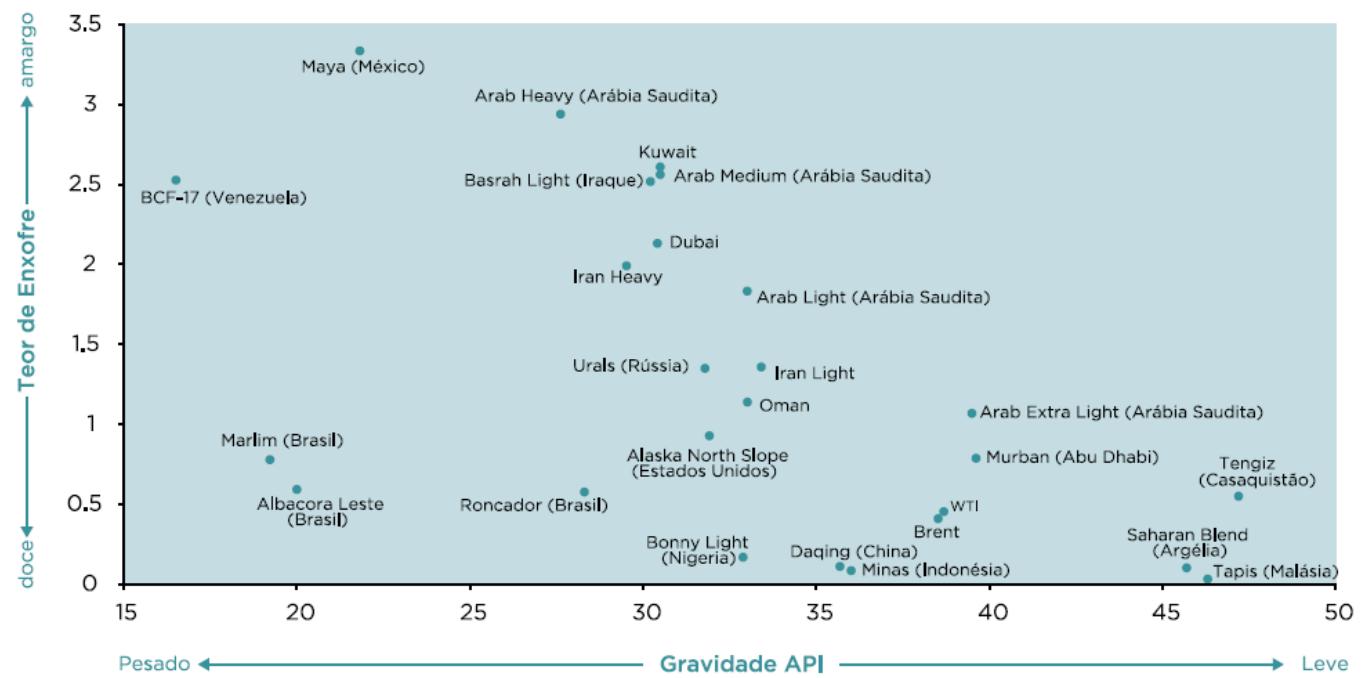
um petróleo de alta qualidade e maior valor de mercado.



## **6- Mercado Internacional do Petróleo:**

#### - Óleos Marcadores (*Marker Crudes*):

As características físicas do petróleo são determinantes em sua comercialização no mercado internacional. Como não se configura como uma *commodity* homogênea, a indústria e os agentes de transações consideram algumas correntes, denominadas óleos marcadores ou *marker crudes*, como referenciais de valor. Seria complexo transacionar petróleos com distintos níveis de grau API e impurezas, principalmente teor de enxofre:



Dos vários tipos de petróleo, os mais representativos no mercado e escolhidos como óleos marcadores são:

- **Brent**: produzido no Mar do Norte, petróleo de alta qualidade, caracterizado por ser leve ( $38^{\circ}$ API) e doce (0,37% S);

- **Petróleo Intermediário do Texas [West Texas Intermediate (WTI)]**: petróleo de maior qualidade que o Brent, também leve (40ºAPI) e doce (0,40% S), produzido no Texas, maior estado produtor dos Estados Unidos e, em composição com o extraído no Golfo do México;

- **Dubai-Oman**: cesta de petróleos pesados (Dubai e Oman), 31 e 37° API respectivamente, e sulfuroso, entre 1 e 2% de S;

- **Alaska North Slope (ANS)**: também produzido nos Estados Unidos (norte do Alasca), petróleo leve ( $32^{\circ}$  API) e baixo teor de enxofre - doce (0,96% de S).

#### - Precificação do petróleo:

A especificação de adotada atualmente teve início a partir de 1988, utilizando como referência os óleos marcadores (*marker crudes*). Até então, o petróleo de referência era o Arabian Light e seu preço era fixado pela OPEP.

A partir do final da década de 1980, a diversificação da oferta introduziu outros petróleos de referência, em função de sua localização em áreas relevantes de produção, como West Texas Intermediate- WTI, Brent, Alaska North Slope (ANS), Dubai-Oman, que surgiram nos mercados spot e de futuros, sendo, por isso, considerados "preços de mercado".

Nesse regime, os mercados do petróleo Brent (no Reino Unido) e West Texas Intermediate (nos Estados Unidos) prevaleceram como referência para todos os outros petróleos brutos. O mercado do Brent é referência direta ou indireta para cerca de 70% do comércio internacional de petróleo. Mesmo o petróleo produzido no Oriente Médio utiliza o Brent como preço de referência para exportações destinadas à Bacia do Atlântico. O petróleo Dubai-Oman é referência para a maior parte das exportações de petróleo do Oriente Médio para a Ásia e Bacia do Pacífico.

Os principais locais de transações comerciais de petróleo no mundo são as Bolsas de Mercadorias de Londres (

A base do sistema atual é dada pela fórmula de preço, que permite integrar o diferencial (características, diferenças de qualidade e de rendimento no refino) dos diversos petróleos existentes:

$$P_p = P_r \pm D$$

O preço de um petróleo qualquer ( $P_p$ ) tem como componente central o preço do petróleo de referência ( $P_r$ ) – seja WTI ou Brent ou Dubai-Oman – acrescido ou diminuído de um fator de ajuste ou diferencial (D), periodicamente revisto pelo país produtor em função das condições de mercado.

O petróleo que dispõe de um prêmio por sua qualidade recebe, de fato, uma **renda de qualidade**, valor que excede a remuneração dos fatores que permitiram sua produção e que resulta da valorização atribuída pelo mercado.

Da mesma forma, o petróleo que se encontra próximo de um grande centro de consumo dispõe de uma **renda de posição**. O petróleo que se encontra em condições mais favoráveis de produção, por exemplo, petróleo em águas rasas comparado ao petróleo em águas ultraprofundas, dispõe de uma **renda tecnológica**. Em matéria de qualidade do petróleo, a evolução recente das reservas e da produção indica uma tendência à oferta de petróleos mais pesados e com teor de enxofre do petróleo mais elevado.

O país produtor estabelece livremente o diferencial, levando em conta os diferenciais aplicados por seus concorrentes mais próximos, que oferecem petróleo com características, qualidade, localidade e rendimento de refino comparáveis. Exemplo disso é dado pela intensa concorrência entre os petróleos Arabian Light (33º API) e Iranian Light (33,4º API) com destino ao mercado asiático.

Desse modo, os outros tipos de petróleo são precificados por sua qualidade em relação ao petróleo (Brent, WTI ou Dubai-Oman) que lhes servem de referência, dispondo de um prêmio (caso sua densidade e teor de enxofre sejam inferiores) ou de um desconto (caso sua densidade e teor de enxofre sejam superiores). Mas a maior intervenção é dada pelas variações que ocorrem no preço de referência ao qual o petróleo é indexado.

O petróleo e seus derivados são as principais commodities negociadas mundialmente. Na atualidade, as principais Bolsas de Mercadorias que negociam contratos de petróleo e seus derivados são a Bolsa de Mercadorias de Nova

Iorque (NYMEX), a Bolsa Intercontinental (ICE-NYSE – Nova Iorque), ambas adotam o petróleo WTI como padrão de precificação, a Bolsa de Mercadorias de Tóquio (TOCOM), também usa o tipo WTI como padrão. Na Europa, a principal bolsa de mercadorias é a Bolsa de Mercadorias de Londres, padrão adotado é o petróleo tipo Brent.

Os gráficos abaixo mostram os históricos das cotações dos petróleos Brent e WTI desde maio de 2017:

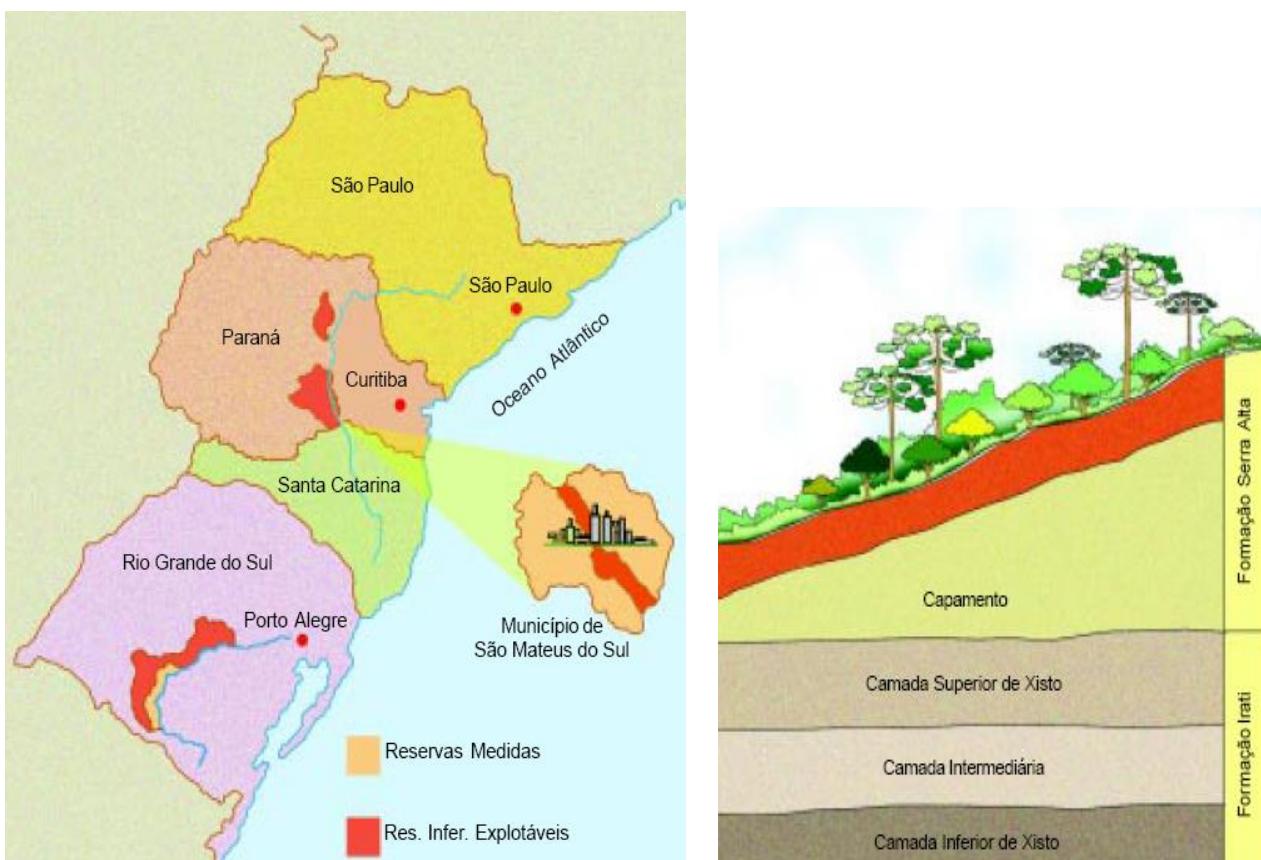


## 7- **Xisto e gás de xisto (shale Gas):**

Este tema apresenta, de forma sintética, as atividades relacionadas ao xisto dos tipos *betuminoso* e *argiloso* que têm interface com a indústria do petróleo.

O **xisto betuminoso** é uma rocha sedimentar rica em matéria orgânica (querogênio). Quando submetido a temperaturas elevadas, decompõe-se em óleo, água, gás e um resíduo sólido contendo carbono. Assim, através de sua transformação, é possível produzir uma série de subprodutos que podem ser aproveitados pelos mais diversos segmentos industriais.

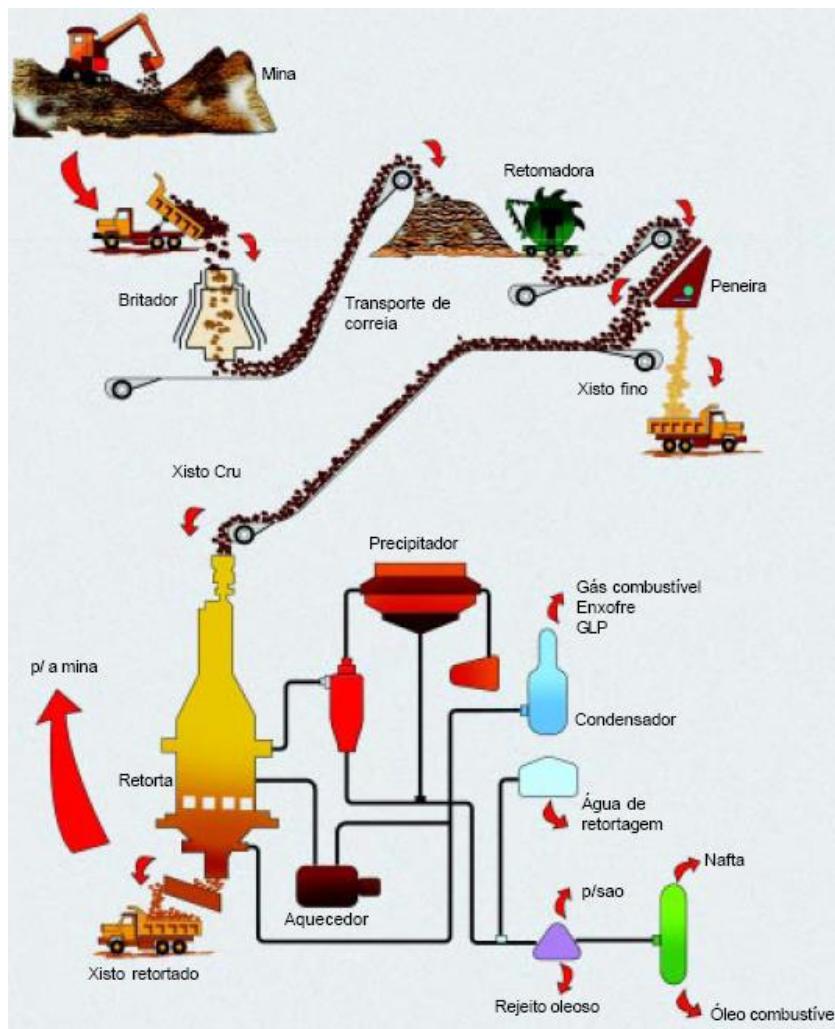
A Petrobras, única empresa a utilizar o xisto betuminoso para fins energéticos no Brasil, concentra suas operações na jazida localizada em São Mateus do Sul, no Estado do Paraná (Figura 15), onde está instalada sua Unidade de Operações de Industrialização do Xisto (SIX).



**Figura 15** Formação Iriti - Ocorrência de xisto betuminoso no Brasil.

O processo de tecnologia nacional, desenvolvido pela Petrobrás, conhecido como PETROSIX, completou-se em dezembro de 1991, quando entrou em operação o Módulo Industrial (MI), em plena escala. Em 2012 o volume de xisto bruto processado foi de 1,73 milhão de toneladas.

A principal característica da tecnologia desenvolvida pela Petrobras é a simplicidade operacional (Figura 16). Depois de minerado a céu aberto, o xisto vai para um britador, que reduz as pedras a tamanhos que variam de 6 a 70 milímetros. Então, estas pedras são levadas a uma retorta, onde são pirolisadas (cozidas) a uma temperatura de aproximadamente 500°C, de forma a liberar a matéria orgânica que contém sob a forma de óleo e gás.



**Figura 16** Fluxograma do Processo PETROSIX.

O calor para a pirólise é fornecido por uma corrente gasosa de elevada temperatura, que entra na zona de retortagem e se mistura com uma segunda corrente, injetada pela base da retorta, para recuperar o calor do xisto já retortado. Nas zonas de aquecimento e secagem, a massa gasosa ascendente cede calor ao xisto e se resfria, resultando na condensação dos vapores de óleo sob a forma de gotículas, transportadas para fora da retorta pelos gases.

Estes, com as gotículas de óleo passam por dois outros equipamentos (cyclone e precipitador eletrostático), onde são coletados o óleo pesado e as partículas sólidas arrastadas na etapa anterior. O gás limpo de neblina de óleo (ou seja, das gotículas de óleo pesado condensadas durante a retortagem) passa por um compressor e se divide em três correntes: uma retorna para o fundo da retorta, outra também volta à retorta após ser aquecida em um forno, e a terceira, denominada gás produto, vai para um condensador onde o óleo leve é recuperado. Depois de retirado o óleo leve, o gás é encaminhado à unidade de tratamento de gás para a produção de gás combustível de xisto e para a recuperação do GLX (gás liquefeito de xisto), mais conhecido como gás de cozinha, e do enxofre.

Da transformação do xisto, na SIX, são obtidos os seguintes derivados:

- Gás de xisto;
- GLX (GLP);

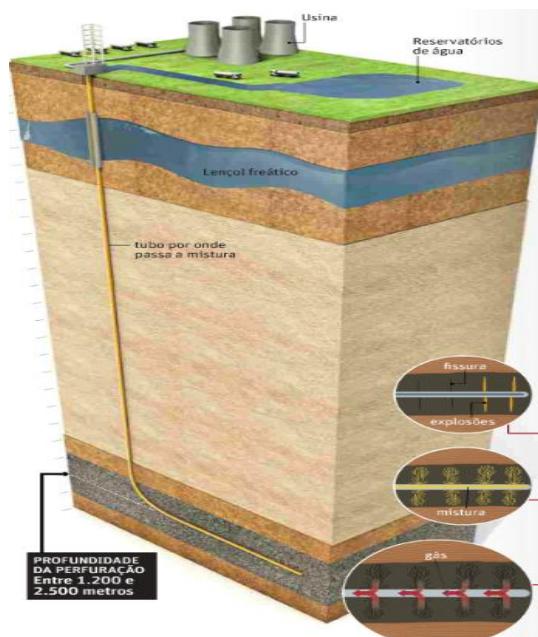
- Nafta;
- Óleo combustível;
- Enxofre.

A nafta é enviada a REPAR (Refinaria Presidente Getúlio Vargas – Araucária – Pr), onde é incorporada a produção de derivados.

O **gás de xisto ou shale gas**, também conhecido como *gás de folhelho*, é um gás natural que fica aprisionado em rochas de baixa permeabilidade (xisto argiloso). O gás migra com facilidade das rochas onde foi formado para os reservatórios. São encontrados em camadas entre 1.200 a 2.500 m.

Atualmente, China possui a maior reserva mundial de xisto, seguido da Argentina e Argélia. O Brasil (10º) contém em seu território reservas estimadas em 1,9 bilhão de barris equivalente de óleo.

Sua exploração (Figura 17) por fraturamento hidráulico (*hydraulic fracturing*) consiste inicialmente na perfuração vertical até encontrar a camada de xisto argiloso. Quando existe um lençol freático é colocada uma proteção extra para que a água não seja contaminada. Após, a perfuração é feita horizontalmente; o segredo para a produção de um grande volume de gás é atingir uma extensa área do reservatório. A seguir, são provocadas pequenas explosões que criam microfissuras nas rochas. Uma mistura de água, areia, produtos químicos é aplicada em alta pressão aumentando as rachaduras. São necessários estoque de cerca de 15 milhões de litros de água, mantido em reservatórios ou caminhões-pipa. Com as rachaduras, o gás preso nas rochas é liberado, e segue para a superfície.



**Figura 17** Fluxograma da exploração por fragmentação do gás de xisto (shale gas).

**Anexo 01**  
**Correntes de petróleo e caracterizações (2018)**

Bacia sedimentar	Unidades da Federação	Corrente de petróleo	Densidade (Grau API)	Teor de S (% peso)	Produção (m³)
<b>Brasil</b>			<b>27,0</b>	<b>0,50</b>	
Solimões	Amazonas	Urucu	45,60	0,05	1.526.371
Parnaíba	Maranhão	Gavião Real	56,20	0,09	712
Ceará Potiguar	Ceará	Ceará Mar Fazenda Belém	28,10 14,10	0,49 0,95	302.192 84.778
Potiguar	Rio Grande do Norte	Araçari Cardeal Colibri Galo de Campina Irerê João de Barro Periquito Pescada RGN Mistura Rolinha Sabiá Bico de Osso Sabiá da Mata	34,30 27,60 33,80 21,10 27,00 42,10 34,30 53,70 26,70 22,50 26,70 26,10	0,08 0,26 0,16 0,10 0,32 0,06 0,04 0,01 0,45 0,04 0,44 0,05	1.668 23.196 759 10.960 557 801 1.153 12.319 3.221.013 168 17.117 23.641
Alagoas	Alagoas	Alagoano Tabuleiro	39,80 30,10	0,06 0,32	168.128 94.673
Sergipe	Sergipe	Harpia Piranema Sergipano Terra Sergipano Mar Tartaruga Tigre	13,30 41,90 24,80 38,40 40,90 33,80	0,56 0,17 0,42 0,113 0,03 0,33	33 354.484 1.457.466 120.095 1.160 624
Recôncavo	Bahia	Bahiano Mistura Canário Fazenda Santo Estevão Lagoa do Paulo Norte Uirapuru	36,50 28,44 35,30 34,60 37,40	0,06 0,10 0,07 0,09 0,05	2.264.352 2.939 18.285 7.490 1.096
Espírito Santo	Espírito Santo	Baleia Azul Camarupim Espírito Santo Fazenda Alegre Golfinho Peroá Campos	29,30 57,50 19,70 13,30 28,80 53,10 Cachalote Jubarte Ostra	0,32 0,03 0,35 0,34 0,13 0,01 22,10 23,20 17,80	3.396.072 14.151 2.521.860 256.547 1.156.202 17.113 3.189.524 11.055.739 912.975
Campos	Rio de Janeiro	Albacora Albacora Leste Barracuda Bijupirá Cabiúnas Mistura Caratinga Espadarte Fraude Marlim Marlim Leste Marlim Sul Papa Terra Polvo Peregrino Roncador Salema Tartaruga Verde Tubarão Azul Tubarão Martelo Santos	26,70 19,00 33,00 27,80 25,50 25,00 21,00 19,60 20,30 24,70 20,50 15,70 20,60 13,42 22,80 28,70 26,90 19,80 21,20 26,20 28,40 27,70 27,80 31,00 32,60	0,50 0,59 0,24 0,44 0,47 0,50 0,50 0,75 0,74 0,55 0,68 0,71 1,17 1,86 0,59 0,45 0,61 1,04 1,00 0,38 0,31 0,39 0,36 0,32 0,13	2.897.411 3.403.083 4.547.245 510.052 7.517.254 510.052 748.113 1.351.400 10.734.636 5.796.423 9.472.200 1.008.092 485.777 4.206.565 19.405.821 423.018 423.018 6.121 379.460 451.678 2.870 18.978.152 865.832
Santos	São Paulo	Baúna Condensado de Merluza Condensado Mexilhão Sapinhoá	33,30 49,60 47,20 30,10	0,24 0,01 0,01 0,35	3.298.278 59.021 358.481 10.587.970