UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Análise e Perspectivas de Mercado do Butadieno

Autor: Denise Backes

Orientadores: Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

Thiago Marcon Goss

Porto Alegre, novembro de 2011

SUMÁRIO

Agradecimentos iii
Resumo iv
Lista de Figuras v
Lista de Tabelas vi
1 Introdução 1
2 Butadieno 3
2.1 Processos Produtivos 4
2.2 Derivados do Butadieno 4
2.2.1 Borracha de Estireno Butadieno (SBR) 5
2.2.2 Borracha de Polibutadieno (BR) 5
2.2.3 Borracha Nitrílica (NBR) 6
2.2.4 Borracha Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS) 7
3 Processo Produtivo de Butadieno 8
3.1 Primeira Seção de Destilação Extrativa 8
3.2 Segunda Seção de Destilação Extrativa 10
3.3 Seção de Fracionamento 11
3.4 Seção de Purificação do Solvente 11
4 Borracha Natural 13
4.1 Propriedades da Borracha Natural 14
4.2 Produção da Borracha Natural 15
5 Borracha Natural x Borracha Sintética 18
6 Análise de Mercado de Butadieno 19
6.1 Europa 23
6.2 Ásia 24
6.3 América do Norte 24
6.4 América do Sul 25
7 Conclusões 27
8 Referências 29

Agradecimentos

Agradeço aos meus orientadores Nilson e Thiago pela ajuda durante todo o trabalho.

Aos meus pais por sempre me apoiarem e me incentivarem em todos os momentos de dificuldade.

Aos meus líderes de estágio Sílvio e Muriel por me possibilitarem a realização deste trabalho e me ajudarem no aperfeiçoamento do mesmo.

Aos meus amigos, em especial Nathalia, Lucas e Isis pelo apoio constante.

Resumo

As empresas, em geral, baseiam-se em estudos de mercado para a tomada de decisões, tais como investir em novos negócios ou na ampliação daqueles já existentes. O presente trabalho tem por finalidade apresentar o cenário atual de butadieno e uma visão futura do mercado.

O butadieno é o produto mais valorizado da indústria petroquímica de primeira geração na atualidade. Sua principal aplicação é na produção de borrachas sintéticas, destacando a butadieno estireno e o polibutadieno, as duas borrachas mais utilizadas. Para a produção do butadieno, o processo de destilação extrativa é o mais utilizado mundialmente. O processo consiste em extrair o butadieno da corrente C4, um subproduto da produção de eteno.

A borracha sintética concorre diretamente com a borracha natural, pois foi criada com o intuito de substituir a forma natural. Cada qual apresenta suas vantagens e desvantagens em relação a preços, demanda, oferta e aplicações.

O principal motor do mercado de butadieno é, sem dúvida, a indústria pneumática. O mercado mundial está passando por muitas mudanças ao longo dos anos. A Ásia é a principal região do mercado global de butadieno por ser o maior produtor e consumidor. O Brasil, apesar de sua pequena participação no cenário mundial, está despontando como fornecedor para algumas regiões.

Lista de Figuras

Figura 1: Configuração espacial do 1,3 butadieno 3
Figura 2: Configuração espacial do SBR. 5
Figura 3: Configuração espacial do BR. 6
Figura 4: Configuração espacial da NBR. 7
Figura 5: Configuração espacial do ABS. 7
Figura 6: Diagrama simplificado do processo de extração de butadieno.....8
Figura 7: Diagrama simplificado de uma unidade de extração de butadieno 12
Figura 8: Configuração espacial do isopreno 14
Figura 9: Extração do látex da seringueira. 15
Figura 10: Demanda mundial de butadieno por região – 2010 19
Figura 11: Produção mundial de butadieno por região – 2010 21
Figura 12: Demanda mundial de butadieno por produto – 2010.....22
Figura 13: Evolução do preço do butadieno em três regiões 23

Lista de Tabelas

Tabela 1: Comparação entre as propriedades da borracha vulcanizada e crua 14
Tabela 2: Balanço de oferta e demanda do butadieno 20

1 Introdução

A borracha tornou-se um item indispensável para o mundo moderno. Com os mais diversos tipos e aplicações, a borracha é um polímero com propriedades expressivas que a difere dos outros. Dentre essas propriedades destaca-se a elasticidade, desenvolvida quando se aplica uma tensão ao elastômero e este retorna ao seu estado inicial quando cessada essa força que o deformou. É devido a essa característica que a borracha é largamente aplicada nos setores automobilísticos, pneumático, calçadista, construção civil, plásticos, materiais hospitalares, dentre outros.

Acredita-se que antes mesmo do descobrimento da América a borracha já era utilizada pelos índios. Cristóvão Colombo, quando chegou ao continente, relatou ter visto os nativos jogarem com bolas feitas de material elástico. A primeira utilização da borracha foi como apagador, porém a origem do nome vem da fabricação de botijas. Botija é uma vasilha utilizada para o armazenamento de bebidas. A borracha foi utilizada para substituir o material de couro que era empregado nas botijas para o transporte de vinho.

A borracha sintética surgiu no início do século XX, na Alemanha, sendo o primeiro produto que imitava a forma natural. Durante a 1ª Guerra Mundial, o país foi isolado de todos os países produtores de borracha natural. Com uma poderosa indústria química, a Alemanha desenvolveu a borracha sintética. Encerrada a guerra, o processo de fabricação da borracha sintética foi abandonado por ter um custo muito elevado frente à natural, mas as pesquisas continuaram (LE BRAS, 1957).

Tanto na forma natural, quanto na sintética, a produção da borracha se dá através da adição de vários monômeros. No caso da natural, o monômero em questão é o isopreno. Na sintética, pode-se utilizar mais de um monômero para a produção de uma mesma borracha.

A borracha sintética foi desenvolvida com o propósito de substituir a natural. A fim de buscarem um monômero que fosse adequado para compor a versão sintética e que tivesse características semelhantes ao isopreno, os pesquisadores descobriram o 1,3 butadieno que, combinado com outros monômeros, criou uma nova classe de polímeros. O perfil de propriedades dos elastômeros depende fundamentalmente da formulação do composto. O butadieno é responsável por compor duas das borrachas mais utilizadas: borracha de estireno-butadieno e polibutadieno. Ao longo desse trabalho o termo butadieno será utilizado para designar o 1,3 butadieno.

Com o aumento da demanda de borrachas em todo mundo, principalmente por parte da indústria pneumática, a valorização do butadieno é cada vez mais acentuada. A demanda pelo produto cresceu 16,4% nos Estados Unidos de 2009 para 2010 e a previsão para a Europa é de que a demanda aumente 3,4% no ano de 2011 em relação a 2010.

O presente trabalho tem por finalidade apresentar o mercado atual de butadieno e suas perspectivas futuras, em termos globais e regionais. Conhecer o comportamento do mercado atual de butadieno é de suma importância para qualquer investimento na área. Além disso, um estudo sobre diversas questões ligadas ao butadieno é fundamental para um melhor entendimento do mercado e de suas tendências.

Para tanto, apresenta-se um estudo sobre o produto, suas utilizações, principal concorrente, no caso a borracha natural, e o processo produtivo mais utilizado para obtenção do butadieno, bem como a própria análise de mercado.

2 Butadieno

O butadieno é um importante monômero usado como matéria-prima em uma variedade de borrachas sintéticas e resinas poliméricas. É um simples dieno conjugado, com fórmula molecular C_4H_6. À temperatura ambiente é um gás incolor, inflamável e irritante. O isômero referido nesse trabalho é o 1,3 butadieno, cuja configuração espacial é ilustrada na Figura 1 abaixo.

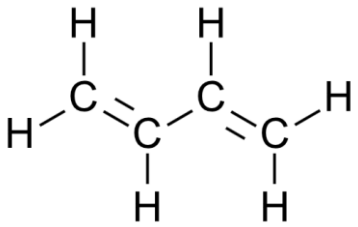

Figura 1: Configuração espacial do 1,3 butadieno

O butadieno é um dos componentes que formam a corrente C4, proveniente do craqueamento da nafta/gás nos fornos de pirólise em plantas de produção de eteno e propeno. Se reciclada no processo para obtenção de eteno, a corrente C4 acelera a formação de coque, prejudicando o rendimento da produção de eteno. Dessa forma, a melhor maneira de processar a corrente C4 é utilizado-a para extrair butadieno e buteno, obtendo-se assim um destino mais nobre para esse subproduto.

Para a produção de butadieno tendo a nafta como matéria-prima, o rendimento é em torno de 13 a 15% da produção de eteno. Esse percentual diminui acentuadamente com o uso de matérias-primas mais leves como, por exemplo, o gás de xisto, muito utilizado pela maioria dos *crackers* americanos por apresentar menores custos na produção de eteno.

Para a produção de borrachas sintéticas, o butadieno pode ser homopolimerizado, ou seja, a reação ocorre com um único monômero, produzindo, por exemplo, polibutadieno. A reação também pode ser de copolimerização, onde envolve mais de um tipo de monômero, como estireno e acronitrila. As borrachas estireno butadieno (SBS), acrilonitrila butadieno estireno (ABS) e acrilonitrila – butadieno (NBR) são formadas a partir do processo de copolimerização. O monômero também pode ser utilizado para a produção de especialidades (anidrido tetrahidroftálico, por exemplo) e na produção de 1,4 - butanodiol e tetrahidrofurano.

2.1 Processos Produtivos

Vários são os processos de obtenção do butadieno, sendo a destilação extrativa a mais utilizada em todo o mundo. Na extração destilativa o butadieno é extraído da corrente C4, o qual é um subproduto da produção de eteno e propeno. Esse processo ainda será apresentado com maior riqueza de detalhes no trabalho.

A desidrogenação obtém butadieno a partir da conversão do butano e n-buteno através de sucessivas desidrogenações, em uma única etapa utilizando um catalisador. Os butanos e n-butenos que não forem convertidos podem ser reciclados.

Outro processo menos utilizado é a produção de butadieno a partir do etanol. A matéria-prima é convertida em butadieno, hidrogênio e água, a uma temperatura de 400°C, na presença de um catalisador.

$$2\,CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + 2\,H_2O + H_2$$

Entretanto, essa não é uma alternativa competitiva por ser mais cara frente às outras duas. Ainda assim, é utilizada em algumas regiões da Europa Oriental, China e Índia.

2.2 Derivados do Butadieno

Como citado anteriormente, o butadieno serve de matéria prima para uma gama de borrachas sintéticas. Cada borracha produzida possui propriedades diferentes, pois combinam o butadieno com algum outro monômero, sendo aplicadas para fins diferentes.

Os processos de produção dessas borrachas mais utilizados são a polimerização por emulsão ou por solução. O processo por emulsão ocorre de forma heterogênea, em meio aquoso. Além dos monômeros envolvidos, necessita uma série de aditivos com funções específicas: emulsificante, tamponadores de pH, colóides protetores, reguladores de tensão superficial, regularizadores de polimerização e ativadores. As vantagens dessa técnica são a polimerização rápida, fácil controle da temperatura e polímeros com alto peso molecular como resultado final da reação. O uso de muitos aditivos implica na contaminação do polímero, dificultando sua purificação.

A polimerização por solução é composta pelo monômero, iniciador e solvente, sendo este último responsável pela reação ocorrer em meio homogêneo. Ao final da reação, o polímero pode ou não ser solúvel no solvente utilizado. Caso não seja solúvel, sua remoção é feita de forma simples por filtração. No caso do polímero ser solúvel no solvente, sua

remoção é feita através do uso de um não solvente de forma a precipitá-lo. A reação apresenta como vantagem a facilidade de controle de temperatura e o uso direto da solução polimérica formada. A redução do peso molecular do polímero e da velocidade de reação por parte do solvente e a possibilidade de apresentar dificuldades na remoção do solvente são as desvantagens desse tipo de reação (JORNAL DE PLÁSTICOS, 2011).

A seguir são descritos algumas destas borrachas, suas principais propriedades e aplicabilidades.

2.2.1 Borracha de Estireno Butadieno (SBR)

Formada por butadieno e estireno, é a borracha sintética mais utilizada no mundo. A maior parte de SBR é produzida por polimerização por emulsão.

Suas propriedades são semelhantes as da borracha natural, porém é menos resiliente. A resiliência é a capacidade de um material absorver energia quando uma tensão é aplicada sobre ele e devolvê-la, retornando ao seu estado de origem, quando essa tensão é cessada. É compatível com a maioria dos elastômeros, sendo assim pode ser misturado com a maioria deles.

Sua principal aplicação é em pneus. Devido à sua histerese relativamente alta, menores são as chances de derrapagem em pistas molhadas. Porém, devido a essa mesma propriedade, a produção de calor é maior (BÓ, 1985).

A Figura 2 abaixo mostra a fórmula estrutural da SBR.

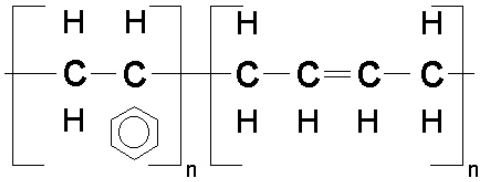

Figura 2: Configuração espacial do SBR.

2.2.2 Borracha de Polibutadieno (BR)

Composta somente pelo butadieno como monômero é a segunda borracha sintética mais utilizada no mundo. O butadieno polimeriza, dando origem a quatro isômeros: 1,4 – cis – polibutadieno, 1,4 – trans – polibutadieno, 1,2 – polibutadieno isotático e 1,2 – polibutadieno sindiotático.

É conhecida por ser a única borracha natural cuja resiliência é maior que a da borracha natural. Além dessa propriedade, a BR possui várias outras características que são superiores as da borracha natural e SBR, como flexibilidade a baixas temperaturas, resistência ao calor e resistência ao ozônio (BÓ, 1985).

Os problemas da BR é sua baixa resistência à tração e ao rasgo, quando comparada com a SBR e a borracha natural, e fraca aderência da banda de rodagem dos pneus às estradas, característica que está relacionada à alta resiliência. Dessa forma, o polibutadieno é misturado com outras borrachas e dificilmente é empregado só (BRYDSON, 1988).

Assim como a SBR, a BR tem sua principal aplicação na indústria pneumática.

A Figura 3 abaixo mostra a estrutura do polibutadieno.

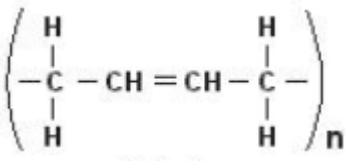

Figura 3: Configuração espacial do BR.

2.2.3 Borracha Nitrílica (NBR)

É um copolímero composto por acrilonitrila e butadieno. Normalmente é produzida pelo processo de polimerização por emulsão.

A ligação dupla da estrutura da NBR facilita a vulcanização com enxofre, mas torna o elastômero mais suscetível à oxidação e ao ataque do ozônio. O grupo nitrílico polar é responsável pela elevada resistência aos óleos e ao calor, sendo essa sua principal propriedade. Esse mesmo grupo tende a aumentar a temperatura de transição vítrea (T_g), sendo essa definida como a temperatura que separa o comportamento viscoso, semelhante à borracha, e o comportamento frágil, como no vidro. Acima da T_g, o polímero torna-se mole e dúctil e abaixo apresenta comportamento duro e quebradiço (BRYDSON, 1988).

Seus principais usos são em mangueiras para diferentes tipos de óleos e solventes, selos para óleos, gaxetas, anéis, lonas de freio, revestimento de cilindros impressores e para proteção contra produtos químicos e adesivos industriais.

A Figura 4 mostra a estrutura da borracha nitrílica.

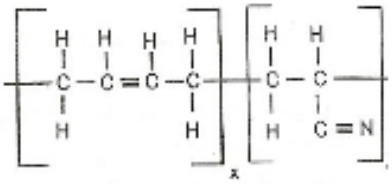

Figura 4: Configuração espacial da NBR.

2.2.4 Borracha Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS)

É um termoplástico composto pela combinação de três monômeros: butadieno, estireno e acrilonitrila. O ABS pode ser produzido por polimerização por emulsão, polimerização por bulk ou os dois processos combinados.

O anel benzênico do estireno confere rigidez ao polímero, mas também é responsável pela degradação e descoloração, pois o estireno pode sofrer reações de cloração, hidrogenação, nitração e sulfonação. A borracha ABS também possui alta resistência ao impacto, propriedade que é devida ao butadieno (UNICAMP, 2011).

É fortemente utilizado pela indústria de tecnologia e telecomunicações, indústrias automotivas, em materiais de construção, equipamentos de refrigeração, brinquedos, artigos esportivos, dentre outros.

A Figura 5 abaixo mostra a estrutura do ABS.

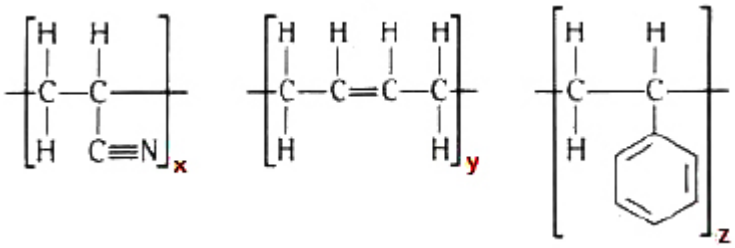

Figura 5: Configuração espacial do ABS.

3 Processo Produtivo de Butadieno

O processo de destilação extrativa tem por objetivo remover o 1,3-butadieno da corrente C4, proveniente do processo produtivo de eteno. O processo de destilação extrativa utiliza solvente para modificar a volatilidade relativa dos componentes presentes na corrente C4 e, assim, possibilitar sua separação. Diversos solventes podem ser utilizados, sendo o mais comum o dimetilformamida (DMF). O processo é divido em quatro etapas:

1. Primeira seção de destilação extrativa;
2. Segunda seção de destilação extrativa;
3. Seção de fracionamento;
4. Seção de purificação do solvente;

A Figura 6 mostra um esquema simplificado do processo de destilação extrativa para a obtenção de butadieno.

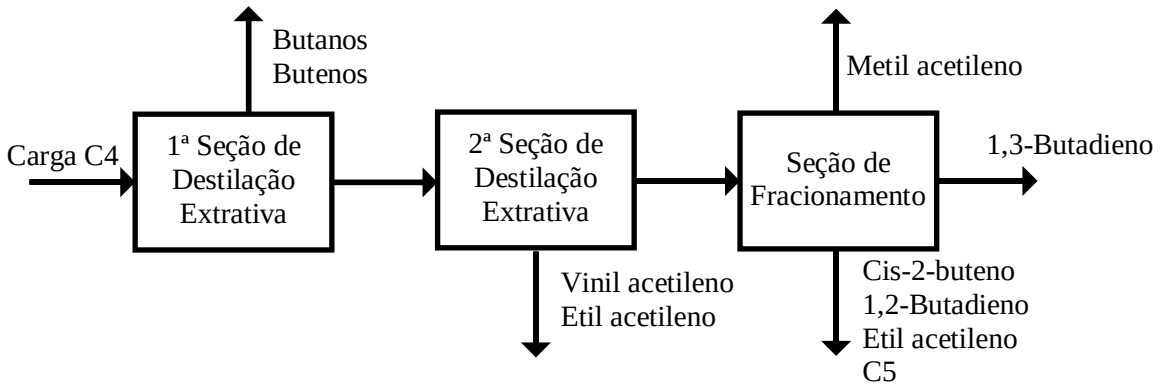

Figura 6: Diagrama simplificado do processo de extração de butadieno.

3.1 Primeira Seção de Destilação Extrativa

A primeira seção de destilação extrativa remove os componentes com volatilidade relativa superior em relação ao butadieno na presença do solvente, sendo eles trans-2-buteno, butano, buteno-1, buteno-2 e isobuteno.

Esta seção é composta por um vaporizador, a primeira coluna de destilação extrativa e a primeira coluna retificadora, responsável por remover os hidrocarbonetos do solvente circulante.

A corrente C4, subproduto da produção de eteno, é enviada para o tambor de vaporização. A corrente é vaporizada, normalmente aproveitando o calor do solvente quente que vem dos fundos de duas retificadoras. Após a vaporização, o C4 é enviado para a primeira coluna de destilação extrativa, onde deve ser alimentado abaixo da entrada de solvente. O solvente é geralmente alimentado a alguns pratos abaixo do topo da coluna de destilação extrativa, para permitir que todo o solvente seja removido do rafinado de butanos e butenos (BBR).

A primeira torre de destilação extrativa possui pressão de operação em torno de 324 kPa. A vazão de solvente utilizado e a de refluxo são ajustadas conforme a composição da carga de C4 com o intuito de minimizar a perda de butadieno e controlar a composição de fração de fundo. O teor de 1,3-butadieno no destilado de BBR é controlado para manter-se baixo, de modo a diminuir a perda de butadieno produto e não influenciar o processo produtivo de buteno.

O refluxo retorna à coluna e desce até o prato de alimentação passando através dos pratos superiores. O prato de alimentação é projetado com o intuito de promover a perfeita mistura da alimentação e do refluxo. O cis-2-buteno é um dos componentes da corrente menos voláteis que o butadieno, tornando assim difícil sua separação completa na primeira coluna. Dessa maneira, esse componente é removido na segunda coluna fracionadora.

Normalmente, as correntes de fundo e de topo possuem analisadores a fim de determinar as melhores condições operacionais para o processo. A temperatura de operação do fundo da coluna deve ser mantida abaixo de um limite máximo determinado de acordo com o teor de butadieno na corrente C4, a fim de evitar a polimerização e a consequente formação de depósitos.

O solvente no fundo, nas condições descritas, dissolve mais butadieno que nas condições de carga. Uma parte dos gases que são retirados da primeira coluna retificadora é reciclada para o fundo da primeira coluna de destilação extrativa, após serem comprimidos. Essa operação visa o balanço material entre o BBR e o fundo da coluna das duas torres.

A corrente que sai da coluna de destilação extrativa é enviada à segunda coluna de destilação extrativa, podendo haver um vaso *pré-stripper* intercalado para aliviar a etapa de compressão desviando parte do C4 diretamente para a segunda etapa de destilação extrativa.

Na primeira coluna retificadora, os hidrocarbonetos são retirados do solvente, sobre pressão atmosférica. A pressão no fundo da coluna aumenta ligeiramente devido a perda de carga e a temperatura de fundo é controlada para corresponder à temperatura de ebulição do

solvente. Os hidrocarbonetos removidos do solvente são condensados e seguem no processo de separação.

A maior parte do solvente é reciclada, sendo usada como refluxo do topo da primeira retificadora. O solvente é enviado para a seção de recuperação do solvente a fim de eliminar impurezas como água e dímero de butadieno.

Os hidrocarbonetos separados e resfriados são comprimidos no compressor de gás de butadieno para serem enviados a segunda coluna de destilação extrativa. A temperatura é mantida abaixo de 80°C, para evitar a polimerização do butadieno.

3.2 Segunda Seção de Destilação Extrativa

Essa seção é responsável pela remoção dos componentes com volatilidade relativa menor em relação ao butadieno na presença do solvente, entre eles vinilacetileno, etilacetileno, 1,2-butadieno e C5.

A seção é composta pela segunda coluna de destilação extrativa e pela segunda retificadora.

Os componentes do vapor de carga da segunda seção são compostos mais solúveis que o butadieno no solvente. Como a solubilidade do metilacetileno no solvente é próxima a do 1,3-butadieno, a maior parte do mesmo não é removida nessa seção, sendo componente da alimentação da seção seguinte de fracionamento.

Como na primeira seção, os pratos superiores são responsáveis pela remoção completa do solvente do destilado. O vapor que sai do topo da coluna contendo butadieno e impurezas que não foram removidas nas duas seções é condensado e enviado para a seção de fracionamento.

A corrente que sai do fundo da segunda coluna de destilação extrativa, ainda contém uma quantidade relevante de butadieno. Para remover esse butadieno, a corrente é enviada para a coluna de recuperação de butadieno, a qual é operada a uma pressão levemente acima da pressão atmosférica. Os vapores do topo da coluna de recuperação, com 1,3-butadieno e outros hidrocarbonetos, são enviados para o compressor e reciclados para a segunda seção de destilação extrativa.

O solvente que sai do fundo da coluna de recuperação é enviado à segunda retificadora a fim de remover os hidrocarbonetos contidos no solvente. O solvente retirado do fundo é reciclado e os vapores do topo podem ser diluídos no gás BBR, produzido na primeira seção. A mistura do vapor do topo permite a redução do teor de vinilacetileno no vapor, pois este

componente é instável, apresenta elevada explosividade em concentrações elevadas e pode sofrer condensação no inverno.

O destilado do topo é então misturado com o gás destilado da primeira coluna de fracionamento (da seção de fracionamento), comprimidos e enviados à caldeira. Os pratos superiores ao prato de alimentação da segunda retificadora foram projetados de forma a recuperar o solvente do destilado.

3.3 Seção de Fracionamento

Alguns componentes com volatilidades relativas ao 1,3-butadieno próximas de um ainda permanecem, sendo removidas na seção de fracionamento.

A seção de fracionamento é composta pela primeira fracionadora e pela segunda fracionadora.

O metilacetileno é removido na coluna de remoção de componentes leves. A pressão de operação no topo varia com o teor de metilacetileno no destilado e com a temperatura da água de refrigeração. Quanto maior for o teor de metilacetileno na carga C4, maior será a perda de butadieno no vapor de topo. O vapor destilado com metilacetileno é misturado com outros acetilenos, como vinil e etil, da segunda retificadora e essa mistura é utilizada como gás combustível.

O solvente quente que sai do fundo das refervedoras é utilizado no refervedor. Tercbutilcatecol (TBC) é adicionado, em pequena quantidade, no topo da coluna para evitar a formação de polímero. A corrente do fundo é enviada para a segunda fracionadora.

A segunda fracionadora tem como função remover o cis-2-buteno, 1,2-butadieno, etilacetileno e C5 que ainda não foram removidos na primeira e segunda seções de destilação extrativa. No topo da fracionadora, recupera-se o butadieno produto, que a seguir é resfriado no resfriador de butadieno produto. No vapor de topo adiciona-se TBC para evitar a polimerização. A coluna é refervida através de dois refervedores: um refervedor que utiliza solvente e outro utilizando condensado de vapor d'água.

3.4 Seção de Purificação do Solvente

O refino dos solventes reciclados para as seções de destilação extrativa é feita através dessa seção. Esta também é responsável pela purificação do solvente coletados no receptor do dreno do processo. O solvente passa pela remoção de compostos de alto ponto de ebulição ou

de baixo ponto de ebulição, ou até mesmo de ambos, dependendo das impurezas contidas no solvente.

A Figura 7 mostra um diagrama simplificado de uma unidade de extração do butadieno.

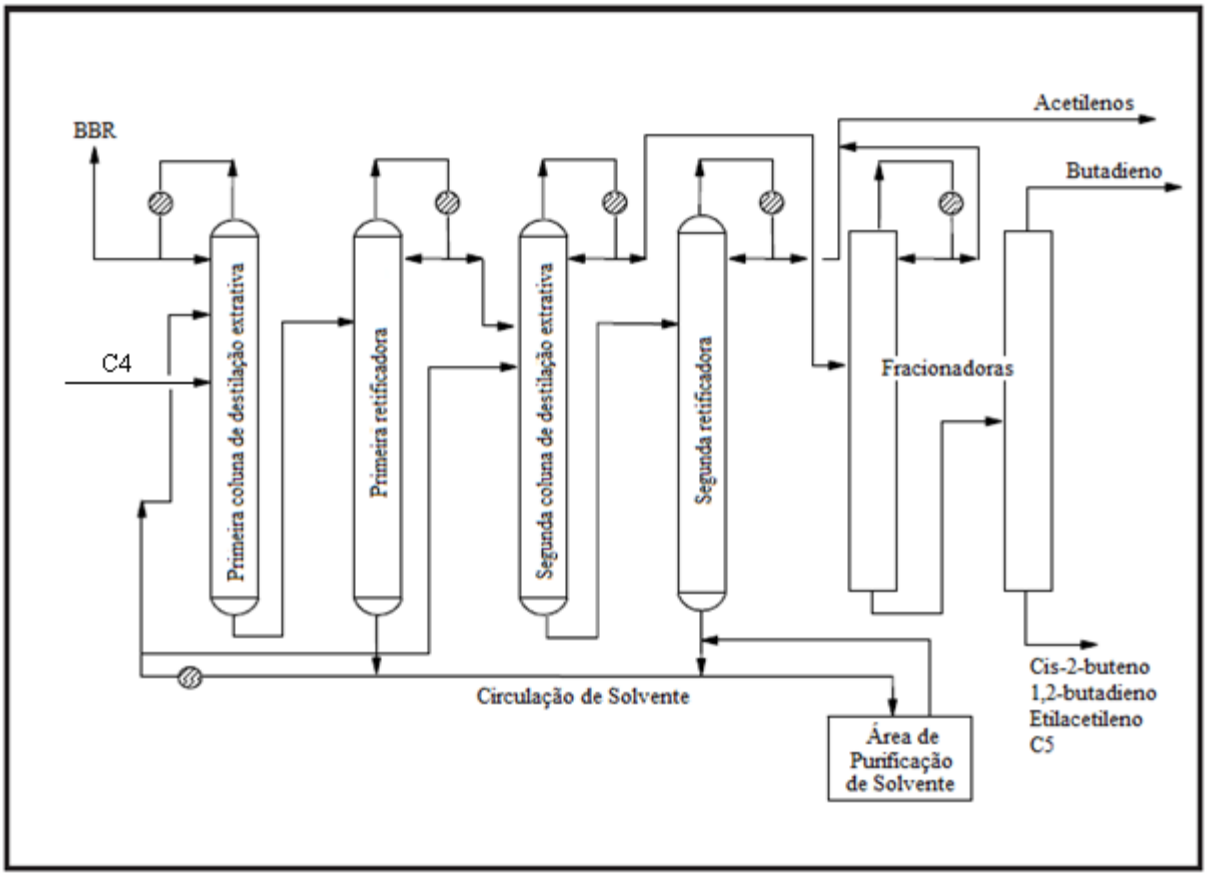

Figura 7: Diagrama simplificado de uma unidade de extração de butadieno

Fonte: ChemSystems

4 Borracha Natural

Apesar de existir uma variedade de borrachas sintéticas que não são produzidas a partir do butadieno, seu principal concorrente é a borracha natural. As borrachas sintéticas de butadieno e a natural possuem muitas aplicações em comum, sendo que uma serve como substituta da outra.

A borracha natural é originária do látex, uma suspensão coloidal de aspecto leitoso encontrada em árvores das espécies *Ficus elástica, Funtumia, Castilla, Manihot, Hevea*, entre outras. Porém nem todas essas espécies são viáveis para produção industrial devido ao baixo rendimento da extração de látex, baixo conteúdo de borracha no látex ou a borracha obtida contém um alto teor de componentes que não são borrachas. Dentre todas as espécies, a mais utilizada é a *Hevea brasiliensis*, mais conhecida como seringueira, por apresentar o maior rendimento (LE BRAS, 1957).

Inicialmente, a borracha natural apresentava alguns problemas em seu uso, tais como a aderência durante exposição ao calor e fragilidade frente ao frio. A solução veio em 1839 com o processo hoje conhecido como vulcanização, desenvolvido pelo americano Charles Goodyear. Ele descobriu que a borracha crua, quando tratada com enxofre a uma temperatura acima do seu ponto de fusão, apresenta uma melhora extremamente significativa em suas propriedades mecânicas e ganha resistência às variações de temperatura. A técnica transforma a borracha de um estado predominantemente plástico, para um material de natureza elástica. Formam-se ligações cruzadas na cadeia polimérica, responsáveis pela resistência do material. A partir desse processo é que o mercado da borracha pode se desenvolver (CMAI, 2010).

A Tabela 1 faz uma comparação entre as propriedades da borracha crua e vulcanizada.

Tabela 1: Comparação entre as propriedades da borracha natural vulcanizada e crua

Borracha Crua	Borracha Vulcanizada
Fortemente termoplástica	Pouca termoplástica
Pegajosa	Não pegajosa
Baixa viscosidade	Alta viscosidade
Alto Alongamento	Baixo alongamento
Baixa resistência à ruptura	Alta resistência à ruptura
Baixa dureza	Alta dureza
Alta deformação permanente	Baixa deformação permanente
Inchamento acentuado em solvente	Menor inchamento em solvente

Fonte: Le Bras, 1957.

4.1 Propriedades da Borracha Natural

A borracha natural é um polímero cuja estrutura básica é o isopreno, sendo a configuração espacial deste monômero mostrada na Figura 8. Por ter uma estrutura muito regular, a borracha natural é suscetível à cristalização. Na forma pura, é um bom isolante elétrico.

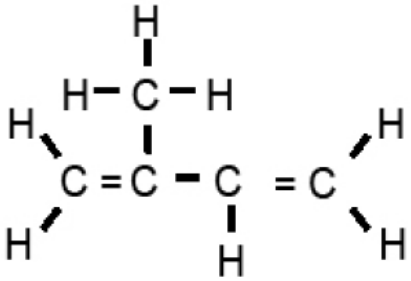

Figura 8: Configuração espacial do isopreno

Como as outras borrachas, a forma natural tem a elasticidade como principal propriedade. Porém, a natural é a mais elástica dentre todas as borrachas, podendo atingir até 900% do seu tamanho inicial (GRISON, 2010). A modelagem do material é frustrada pela recuperação elástica, quando a borracha sofre uma tensão deformante. Pelo mesmo motivo, a mistura de aditivos à borracha é extremamente difícil, só sendo possível realizá-la mediante a adição de um solvente adequado antes do aditivo.

A presença do grupo metil e da ligação dupla faz com que a borracha natural seja muito mais reativa que a borracha de estireno butadieno e o polibutadieno. Por ser um hidrocarboneto, queima facilmente com uma chama fugilinosa (BRYDSON, 1988).

4.2 Produção da Borracha Natural

O látex circula por uma rede de canais lactíferos, que estão presentes somente na casca da seringueira. Esses vasos são contínuos, ramificados e interconectados, com diâmetro de 20 a 50 μm.

Para a extração do líquido, é realizada uma incisão na casca, onde a mesma é removida da superfície da árvore e, provocando assim, a secreção do látex. Os cortes são feitos sempre abaixo do anterior e se regeneram com o tempo. A Figura 9, abaixo, mostra o látex sendo recolhido de uma seringueira.

Figura 9: Extração do látex da seringueira.

Após o término da jornada, todo o látex recolhido é levado até a unidade de processamento. Na chegada o material é pesado e são realizados testes a fim de verificar sua pureza e densidade. De acordo com a densidade avalia-se a quantidade de borracha presente no látex extraído. O látex contém em torno de 30 a 40% de borracha seca. Seu conteúdo depende do método de extração, da estação em que se realiza a operação, a idade e o tipo da árvore.

Ao chegar à unidade de processamento, o látex é coado para retirar impurezas como casca e folhas e é despejado em grandes containers. Adiciona-se água para diminuir a

concentração a valores em torno de 12 a 20%. O látex diluído é transferido para tanques de coagulação onde mistura-se o agente de coagulação, podendo ser ácido acético a concentração de 1% ou ácido fórmico a 0,5%. O meio acidifica-se levemente e a borracha precipita como uma massa esponjosa, denominada de coágulo. O tanque utilizado contém repartições, denominadas de placas defletoras, dispostas de forma que a borracha forme uma "placa" contínua. As repartições são sustentadas por uma estrutura móvel que permite sua inserção e retirada. As placas defletoras só são inseridas no tanque após a completa homogeneização da mistura de látex, água e agente de coagulação. O coágulo obtido em forma de placa lisa e contínua é lavado, escorrido e seco.

Após a precipitação da borracha, o processo pode ser conduzido de duas formas de acordo como se deseja obter o produto final: folha fumada ou crepe.

No processo para obter folha fumada, a placa de coágulo passa através de uma bateria de rolos, onde é lavada e pressionada simultaneamente. Essa bateria consiste em três pares de rolos lisos, todos rodando com a mesma velocidade e quatro pares de rolos com ranhuras para modelar a tira. Após a passagem pela bateria, a placa sai com uma espessura de 0,32 cm, sendo cortada em folhas e essas são penduradas em um carrinho.

As folhas permanecem penduradas por algum período de tempo para ocorrer a secagem das mesmas. Após esse período de secagem, o carrinho passa, através de trilhos, por um defumadouro e, por fim, em uma câmara de secagem. Essa operação é realizada com o intuito de secar a borracha e impregnar substâncias creosóticas da fumaça que agem como antioxidantes e antissépticos. Depois da secagem, as folhas defeituosas são descartadas, utilizando-se somente as que estão em perfeito estado.

O processo de obtenção de borracha na forma crepe é muito semelhante ao da folha fumada. O coágulo passa por uma máquina de crepe. Essa máquina consiste em dois rolos paralelos, com ranhuras, girando em velocidades diferentes. Durante a passagem da borracha pelos rolos, a mesma recebe jatos de água que lavam as placas de forma a retirar qualquer impureza presente. A placa passa diversas vezes pela máquina, sendo esticada e rasgada. O crepe pode ser seco em câmaras de secagem, à temperatura ambiente. Geralmente o processo de secagem é feito com ventiladores de ar quente. O resultado final do processo de crepe é uma borracha mais pura que a da folha fumada e não necessita de fumaça para preservação do produto.

A borracha ainda deve ser vulcanizada a fim de diminuir sua plasticidade e reter a elasticidade. A vulcanização da borracha natural pode ser com ou sem enxofre. No caso da via sem a utilização do enxofre, usam-se óxidos e peróxidos. A vulcanização com enxofre é

preferida por oferecer maior flexibilidade na composição, melhores propriedades mecânicas e maior economia (LE BRAS, 1957).

A vulcanização também é aplicada na borracha sintética, pois, assim como na versão natural, a borracha sintética tem suas propriedades melhoradas.

5 Borracha Natural x Borracha Sintética

A borracha natural é concorrente direta da borracha sintética e, consequentemente, do butadieno. As duas borrachas possuem muitas aplicações em comum, mas para algumas aplicações somente uma pode ser utilizada.

Por possuírem basicamente as mesmas aplicações, a demanda das duas borrachas é semelhante. A borracha sintética foi criada com o intuito de substituir a natural. As duas borrachas diferem largamente em relação à oferta. A borracha natural tem sua produção limitada a determinadas áreas de plantio e condições climáticas específicas, o que reduz sua disponibilidade. Na Ásia, maior produtora de borracha natural, é grande a defesa por culturas mais rentáveis em áreas de plantio de seringueiras. Além disso, a região é extremamente suscetível a tempestades e enchentes. Ao contrário da natural, a borracha sintética não possui fortes restrições.

Os preços das duas borrachas são relacionados, apesar de não haver nenhuma interferência entre os dois. Antes de 2010, havia certa correlação entre o preço das duas borrachas, porém em 2010 o preço da borracha natural atingiu níveis extremamente elevados, movimento que não foi seguido pela sintética. Esse aumento deve-se a pior enchente ocorrida na Ásia, maior fornecedora de borracha natural, que devastou mais de 80 mil hectares de plantações. A produção foi reduzida em cerca de 30 mil toneladas, um prejuízo estimado em US$170 milhões (CMAI, 2011).

Apesar de a borracha sintética servir de substituta para a borracha natural, para alguns manufaturados a primeira apresenta qualidade inferior. No caso de luvas cirúrgicas e preservativos, por exemplo, a borracha sintética não possui impermeabilidade a líquidos e gases oferecido pela natural. Em pneus, utilizam-se ambas as borrachas, pois a natural não pode ser inteiramente substituída pela sintética devido à baixa geração de calor da natural. Sendo assim, a borracha natural deve ser utilizada em maiores proporções nos pneus de ônibus e caminhões, por exigirem maior esforço.

6 Análise de Mercado de Butadieno

O mercado global de butadieno passou por períodos de oscilação durante os últimos anos. A recessão global ocorrida em 2009 resultou em queda acentuada da demanda do produto. No ano de 2010, os níveis de baixa foram recuperados e a previsão é de que esse aumento continue. A previsão é de que a demanda global cresça em mais de 3% ao ano até 2015. Esse crescimento será maior no Nordeste da Ásia, especialmente na China, onde sua participação no consumo da região, em 2010, foi de 42%, com previsão de chegar a 52% até 2015. A Figura 10 mostra a demanda mundial de butadieno por região no ano de 2010 (CMAI, 2011).

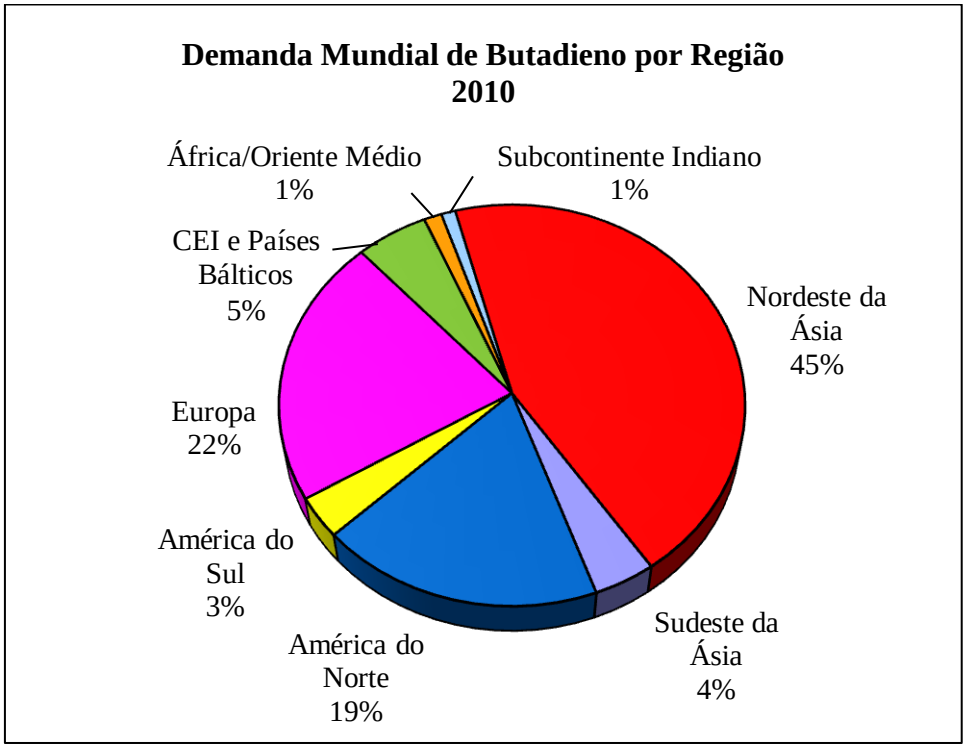

Figura 10: Demanda mundial de butadieno por região – 2010

Fonte: CMAI, 2010.

A utilização da capacidade global também foi impactada pela crise de 2009. As taxas de operação não devem ter uma recuperação muito forte em virtude do surgimento de novas capacidades em algumas regiões, como na Ásia, e da escassez de matéria-prima em outras regiões, como nos Estados Unidos onde a falta de C4 será mais sentida. As taxas de operação dos Estados Unidos devem permanecer abaixo da média global.

A Europa vai ser responsável pelas maiores taxas de operação devido à intensa demanda por exportações de butadieno e derivados, porém essa demanda vai estar limitada pela disponibilidade de matéria-prima e pelo aumento da demanda interna.

A Tabela 2 mostra a evolução global da capacidade, produção, taxa de operação e demanda ao longo dos anos. Os dados de 2010 ainda são estimados e, a partir de 2011, são apenas uma previsão.

Tabela 2: Balanço de oferta e demanda do butadieno

	2005	**2006**	**2007** Atual	**2008**	**2009**	**2010** Estimado	**2011**	**2012**	**2013** Previsão	**2014**	**2015**
Capacidade (1.000t)	11.076	11.359	11.794	12.117	12.082	12.714	12.976	13.274	13.931	14.134	14.386
Produção (1.000t)	9.322	9.485	9.954	9.491	8.811	9.737	9.886	10.231	10.552	10.953	11.296
Taxa de Operação (%)	84,2	83,5	84,4	78,3	72,9	76,6	76,2	77,1	75,7	77,5	78,5
Demanda (1.000t)	9.138	9.601	9.826	9.269	8.747	9.649	9.886	10.231	10.552	10.953	11.296

Fonte: CMAI, 2010.

A maior mudança no mercado global de butadieno será quanto às exportações. A Europa Ocidental, que tradicionalmente é conhecida por ser fornecedora de butadieno para outras regiões como América do Norte e Ásia, está com seus volumes de exportação previstos para encerrar. O Oriente Médio e o subcontinente indiano estão aparecendo como substitutos da Europa como fornecedor de butadieno, com a previsão de em 2015 responderem por mais de 80% das exportações líquidas mundiais. Para os Estados Unidos, grande importador de butadieno e C4, a mudança de fornecedor impacta no preço do produto final devido ao aumento do frete pago. Com essas mudanças significativas, o produto norte americano torna-se menos competitivo frente ao mercado mundial (CMAI, 2010).

A restrição de C4 será a maior limitação da produção mundial de butadieno. Até mesmo o Nordeste da Ásia, maior produtor mundial de butadieno, enfrentará problemas com a falta de matéria-prima.

A Figura 11 mostra a produção mundial de butadieno divida por regiões.

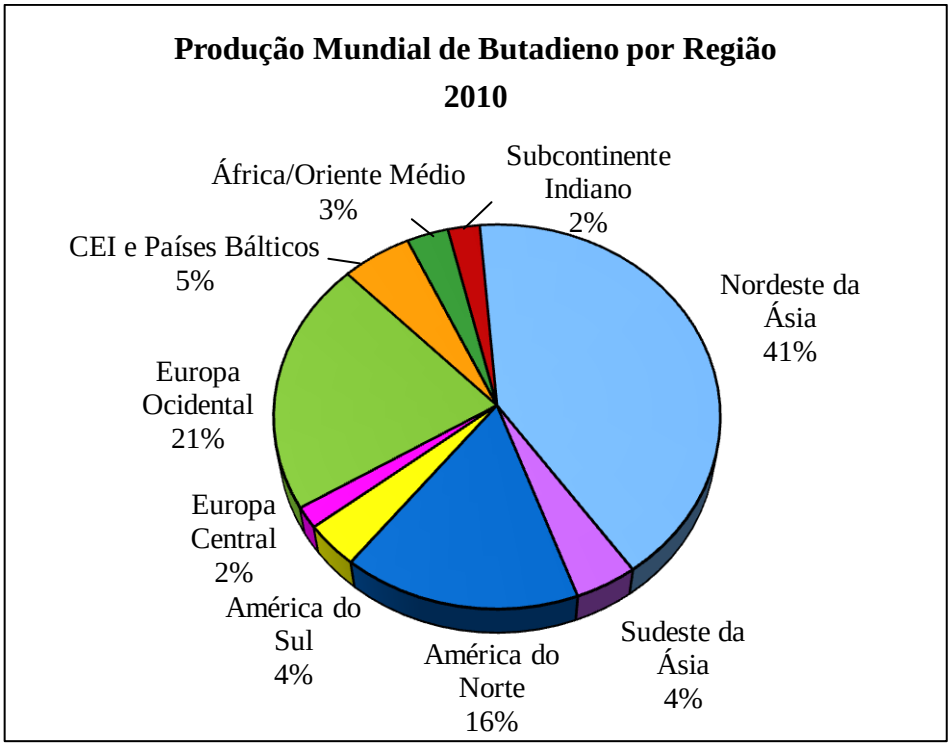

Figura 11: Produção mundial de butadieno por região – 2010

Fonte: CMAI, 2010.

A SBR e polibutadieno são as borrachas mais utilizadas mundialmente em virtude da indústria pneumática. A previsão é de que a produção dessas duas borrachas cresça a taxas de 3 e 4% ao ano, respectivamente, até 2015. O maior crescimento será observado pela ABS e o menor deverá ser do policloropreno, devido à perda de participação do mercado em função de produtos concorrentes (CMAI, 2010).

A Ásia será a maior região contribuinte para esse crescimento. A migração de indústrias de pneus da América do Norte e Europa Ocidental para a China, Sudeste da Ásia e Europa Central é o principal fator que irá impulsionar esse crescimento na região asiática.

A Figura 12 mostra a demanda mundial de butadieno por produto no ano de 2010.

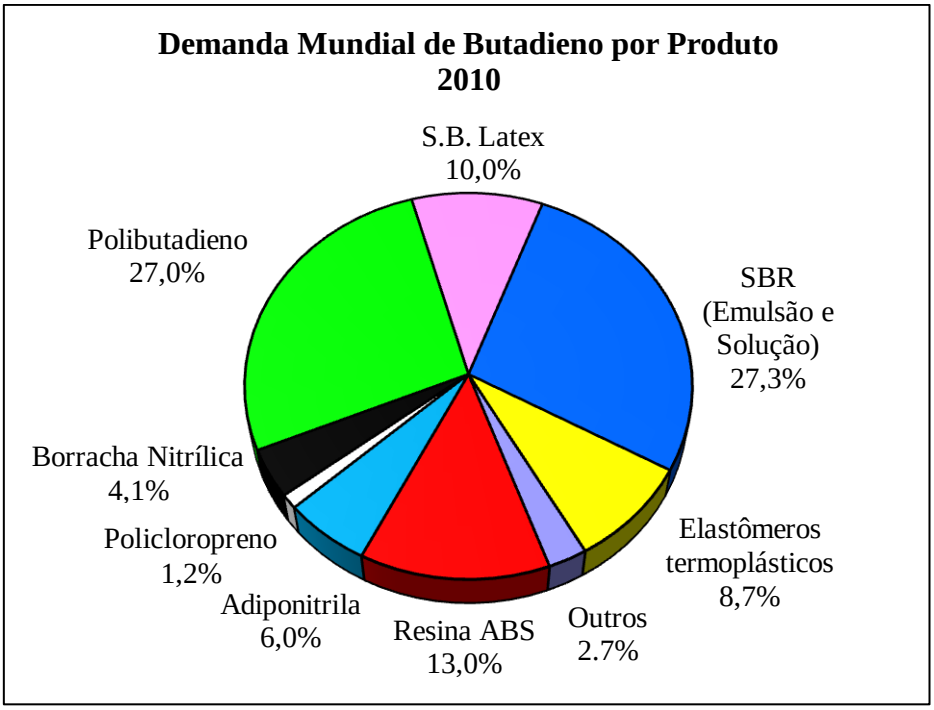

Figura 12: Demanda mundial de butadieno por produto – 2010

Fonte: CMAI, 2010

Em relação aos preços do butadieno, esses variam regionalmente em função do preço do C4. Porém, como esse é um mercado global, os preços das regiões seguem a mesma tendência. A Ásia é e vai continuar sendo a região que define os preços devido ao seu maior volume de produção frente a outras regiões e a previsão de abertura de novas capacidades na região.

A crise em 2009 levou a uma queda acentuada dos preços durante esse período. O aumento dos preços verificado nos últimos anos não deve continuar para os próximos. Essa volatilidade dos preços foi impulsionada pelas mudanças rápidas no preço da energia e pelo equilíbrio do mercado (CMAI, 2010).

A Figura 13 mostra a evolução dos preços do butadieno na América do Norte, Nordeste da Ásia e Europa Ocidental.

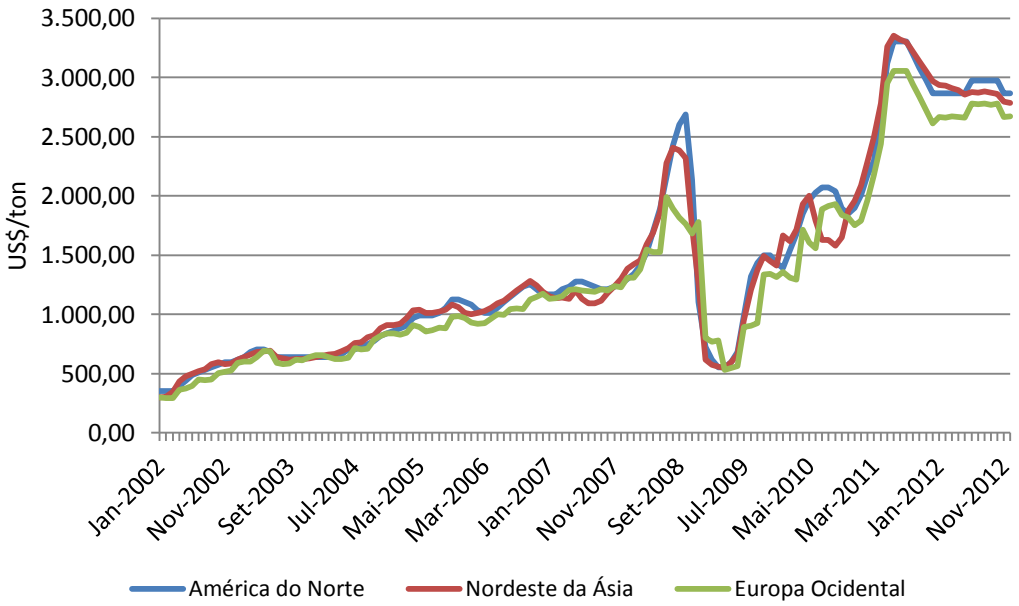

Figura 13: Evolução do preço do butadieno em três regiões

Fonte: CMAI, 2011.

A seguir é realizada uma análise detalhada de produção e de mercado de butadieno das principais regiões.

6.1 Europa

A Europa sempre foi reconhecida por ser uma grande exportadora de butadieno, principalmente para a América do Norte. Porém estes excedentes estão previstos para esgotar em função da limitação de suprimento de C4 ocasionada pelas baixas taxas de operação dos *crackers* e pelo encerramento de algumas unidades de craqueamento. Algumas exportações ainda serão realizadas pela Europa Central, sendo a República Checa responsável pelos maiores volumes.

As taxas de operação das unidades de extração de butadieno devem permanecer abaixo de 90%, quando os produtores estavam acostumados com taxas acima deste valor. Além da extração de butadieno, a corrente C4 é consumida pelo processo de hidrogenação seletiva, que utiliza cerca de 20% dos suprimentos disponíveis. Não há previsões de encerramento de capacidades e novas devem ser construídas somente na Europa Central (CHEMSYSTEMS, 2010).

O crescimento da demanda está limitado aos aumentos de impostos e à migração da indústria pneumática para fora da Europa Ocidental, concentrando-se, portanto, na Europa

Central. Porém esse crescimento deve ser mais lento frente aos anos anteriores, pois permanece ligado a oferta de matéria-prima. Além disso, os volumes de exportação devem diminuir cerca de 50% comparado aos últimos cinco anos (CMAI, 2010).

6.2 Ásia

O nordeste da Ásia é a maior região produtora e consumidora de butadieno, responsável por 42% da capacidade mundial de extração e 45% da demanda global. A prevalência de *crackers* base nafta na região contribui para o aumento do índice de produção da Ásia (CMAI, 2010).

A oferta de C4 na região irá aumentar em decorrência das novas unidades de craqueamento do Japão e Taiwan e da utilização de nafta como matéria-prima. Novas unidades de extração de butadieno estarão concentradas na China. As unidades chinesas inauguradas em 2009 e 2010 provocaram uma mudança na capacidade disponível de butadieno, pois foram responsáveis pela diminuição das taxas de operação a um valor de 75% em 2010. No total, será um incremento de 1,4 milhões de toneladas, considerando a abertura de unidades a partir de 2010.

Em relação à demanda, a China vai ser o principal consumidor de butadieno, com uma taxa de crescimento prevista em 9% ao ano até 2015. Pneus, consumindo SBR e PBR, e ainda ABS são os principais consumidores de butadieno da região. Adições de capacidades de consumo de butadieno também estão previstos para concentrarem-se na China (CMAI, 2010).

Devido a sua oferta, o nordeste da Ásia tem sido um importante exportador de butadieno. O restante do continente não tem produção interna suficiente para suprir sua demanda, importando matéria-prima de outras regiões, como nordeste da Ásia e Oriente Médio.

6.3 América do Norte

A produção de butadieno na América do Norte não é suficiente para seu consumo interno e está diminuindo cada vez mais com o passar dos anos. Em 2010, a região foi responsável por apenas 16% da oferta global, devido à redução da oferta da corrente C4. Para os próximos anos, a previsão é de que a participação da América do Norte na produção global caia para 13% (CMAI, 2010).

Encerramento de unidades de extração de butadieno e reduções de capacidade em outras estão impactando na oferta limitada de butadieno. Outro fator importante é a redução da oferta de C4 em consequência da cada vez maior utilização de *crackers* base gás, cuja produção de butadieno é extremamente inferior aos *crackers* base líquida. Essa mudança é devido ao custo benefício oferecido pelos *crackers* base gás. Além disso, os volumes de importação de C4, que representam 15% do suprimento de matéria-prima, também tendem a diminuir (CHEMSYSTEMS, 2010).

A demanda dos derivados de butadieno também não deve crescer muito nos próximos anos. Com o encerramento das unidades consumidoras de butadieno no Canadá, em 2009, Estados Unidos e México são os únicos consumidores, sendo o primeiro responsável por 90% do consumo total da região. O México, por não ter produção interna de butadieno, deve continuar a importar todas suas necessidades. As restrições de oferta de matéria-prima e a falta de competitividade dos derivados no mercado internacional devido ao maior custo de importação de matéria-prima são as principais causas dessa estagnação.

Os Estados Unidos deve continuar a ser o maior importador de C4 do mundo, respondendo por cerca de dois terços do volume total. Esse cenário deve permanecer para os próximos anos devido à insuficiência da produção interna. As importações estarão limitadas à disponibilidade de produto e não à demanda requerida. As maiores importações são provenientes do Canadá e México, com o restante sendo fornecido por Europa, Oriente Médio, Norte da África e Brasil.

6.4 América do Sul

A América do Sul é uma das menores regiões produtoras e consumidoras de butadieno, sendo responsável por menos de 3% da capacidade global de produção e cerca de 3% da demanda global (CMAI, 2010).

Atualmente, o Brasil é o único país produtor de butadieno da América do Sul. A produção de olefinas na Argentina, Colômbia e Venezuela se dá, geralmente, através de matérias primas mais leves, gerando uma quantidade menor de C4 cru. Essa corrente não é utilizada, por falta de unidades de extração de butadieno e não há previsão de novas instalações para esses países. Além disso, os custos de frete para outras regiões são muito elevados ou não existe uma infraestrutura que possibilite a exportação. Dessa forma o transporte da corrente C4 para outras unidades de extração torna-se inviável. No Brasil, algum

excedente de C4 é exportado. Todas as necessidades de butadieno do Brasil são de origem interna.

Brasil e Argentina são os únicos países consumidores de butadieno, sendo que as unidades da Lanxess, situadas no Brasil, consomem cerca de 80% do total. Um rápido crescimento da indústria de pneus na região está previsto para os próximos anos, o que impacta no aumento da demanda de butadieno. O principal problema a ser enfrentado pelos produtores de borracha sintética é a concorrência com os produtos asiáticos.

7 Conclusões

O emprego da borracha é extremamente amplo e variado, pois as características e propriedades que esses elastômeros reúnem se aplicam a diversos setores da indústria. Isso faz com que as borrachas tornem-se indispensáveis para o desenvolvimento da economia e para a vida do ser humano.

Percebe-se claramente que a borracha sintética complementa a natural. Com o intuito de ser apenas uma substituta da versão natural, a borracha sintética se desenvolveu de forma a adquirir propriedades que são deficientes na natural. Além disso, de acordo com a demanda mundial atual de borrachas, a natural não teria condições de suprir toda essa necessidade. Algumas das razões incluem a limitação de áreas de plantio e condições climáticas que interferem no rendimento dos seringais, além de propriedades que a borracha natural não possui e são desejadas para certas aplicações. Com isso, a borracha sintética torna-se uma aliada do mundo moderno e concorrente da borracha natural.

Analisar o mercado de butadieno é uma tarefa árdua, pois requer uma análise global do cenário para entender as oscilações decorrentes dos últimos anos. O mercado de borrachas encontra-se em expansão, bem como o de butadieno. O principal motor do mercado de butadieno é, sem dúvida, a indústria pneumática, em função do aumento da frota de veículos. Esse crescimento é principalmente com as borrachas SBR e BR, sendo estas duas responsáveis por mais da metade do consumo de butadieno. Como visto anteriormente, a demanda das duas borrachas continuará crescendo nos próximos anos.

Atualmente o butadieno é um produto extremamente valorizado no mercado mundial. Com a escassez de matéria-prima a tendência é de que essa valorização continue, pois a demanda por borrachas sintéticas é crescente.

A migração de *crackers* base nafta para *crackers* base gás, diminuindo significativamente a produção da corrente C4, é um obstáculo que vai limitar o crescimento da demanda de butadieno. A Ásia tem a maioria dos seus *crackers* base nafta, aumentando sua produção de butadieno e, tornando-se assim, a maior região produtora. O fechamento de unidades de extração e baixas taxas de operação em algumas unidades também serão um empecilho para o crescimento da demanda.

O Brasil está surgindo como referência no mercado mundial. Com a recente aquisição da Quattor, a Braskem tornou-se a única produtora de butadieno do país e da América Latina. Além disso, a empresa está construindo uma nova unidade de extração de butadieno com

previsão de entrar em operação em 2013. A maior parte desse novo volume de produção será destinada para exportações, com destinos como a América do Norte. O Brasil terá vantagem sobre o produto do Oriente Médio em relação às exportações para a América do Norte devido ao custo inferior do frete. Essa vantagem também será sentida pela região importadora, que verá seus produtos mais competitivos frente ao mercado mundial.

Apesar das constantes oscilações, a perspectiva é de que o mercado de butadieno siga em expansão com a abertura de novas unidades de extração e com a forte demanda do setor pneumático.

8 Referências

2011 WORLD BUTADIENE ANALYSIS (WBA). Houston; Cmai, 2010.

Apostila Unidade de Aromáticos - Braskem.

BÓ, M. C.; FILHO, A. S. S. Controle de Qualidade na Indústria de Artefatos de Borracha, Rio de Janeiro: CNI, 1985, 98 p.

BRYDSON, J. A. Rubbery Materials and Their Compounds, Londres: Elsevier, 1988, 469 p.

BUTADIENE/BUTYLENES. Perp 09/10-5, 2010, Nova Iorque: ChemSystems, 2010.

C4s & ELASTOMERS MARKET ADVISORY SERVICE. n° 690, Houston: Cmai, 2011.

CMAI – Chemical Market Associates, INC. Disponível em: <http://www.cmaiglobal.com>. Acesso em 16 de novembro de 2011.

DEWITT. Disponível em: <http://www.dewittworld.com>. Acesso em: 26 de setembro de 2011.

GRISON, E. C. Borrachas e seus aditivos: componetes, influências e segredos. Porto Alegre: Suliani Letra & Vida, 2010, 205 p.

HARPER, C. A. Handbook of plastics, elastomers and composites, Nova Iorque: Mcgraw-Hill, 1992.

JORNAL DE PLÁSTICOS. Curso Básico Intensivo de Plásticos. Disponível em: <http://www.jorplast.com.br/secoes/aulas-5.htm#5%C2%AA>. Acesso em: 8 de novembro de 2011.

LANXESS. Disponível em: <http://lanxess.com.br/home-brasil/?L=3>. Acesso em: 24 de outubro de 2011.

LE BRAS, J. Rubber: Fundamentals of its science and technology, Nova Iorque: Chemical Publishing, 1957, 464 p.

MARCON, S. M. Controle Global de uma Unidade de Extração de Butadieno. 2001. 138 f. Dissertação – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

PETROQUÍMICA E GÁS. n° 3474, Rio de Janeiro: Coopress, 2011.

ROGERS, S. S. (1942). The Vanderbit rubber handbook. 9 ed., Nova Iorque: R.T. Vanderbilt, 1948, 719 p.

UNICAMP. Química Aplicada – Resina ABS. Disponível em: <http://www.iqm.unicamp.br/~wloh/offline/qg661/2trab2.html>. Acesso em: 12 de novembro de 2011.