

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO

RAFAELA PATERLI

**INDÚSTRIA PETROQUÍMICA BRASILEIRA: CARACTERÍSTICAS E
PRINCIPAIS PROCESSOS ENVOLVIDOS**

Santos – SP
2021

RAFAELA PATERLI

**INDÚSTRIA PETROQUÍMICA BRASILEIRA: CARACTERÍSTICAS E PRINCIPAIS
PROCESSOS ENVOLVIDOS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito para obtenção
do título de Bacharel em Ciência e
Tecnologia do Mar pela Universidade
Federal de São Paulo.

Orientadora: Prof^a. Me. Michele Fripp
Lazzari Schaefer.

SANTOS – SP
2021

Ficha catalográfica elaborada por sistema automatizado
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P295i Paterli, Rafaela.
Indústria Petroquímica Brasileira: Características
e Principais Processos Envolvidos. / Rafaela
Paterli; Orientadora Michele Fripp Lazzari Schaefer;
Coorientador . -- Santos, 2021.
33 p. ; 30cm

TCC (Graduação - Bacharelado Interdisciplinar em
Ciências e Tecnologia do Mar) -- Instituto do Mar,
Universidade Federal de São Paulo, 2021.

1. Petróleo. 2. Indústria petroquímica. 3. Produção
de petroquímicos. 4. Transformações químicas. I.
Schaefer, Michele Fripp Lazzari, Orient. II. Título.

CDD 551.46

Bibliotecária Daianny Seoni de Oliveira - CRB 8/7469

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof^a. Me. Michele Fripp Lazzari Schaefer por ter sido, além de excelente tutora, uma excelente amiga ao longo da construção desse trabalho. Agradeço por todo apoio e principalmente sua paciência em me guiar por essa trajetória, continuarei me inspirando na sua força para poder me tornar a melhor profissional que puder.

Ao Prof. Dr. Yvan Jesus Olortiga Asencios por ter cedido seu tempo e paciência ao aceitar ser a banca desse projeto.

À Prof^a. Dr^a. Tatiana Martelli Mazzo por ter me acolhido no projeto de monitoria que foi o maior responsável na mudança completa da minha trajetória acadêmica, por ter oferecido suporte desde meu primeiro contato com a universidade e por sempre ter sido uma ouvinte incrível nas vezes em que precisei de um ombro amigo. Não estaria aqui hoje se não fosse pelo seu apoio, deixo aqui minha eterna gratidão.

À minha família que sempre me incentivou nos momentos mais difíceis e que souberam entender e respeitar minha ausência durante a elaboração desse trabalho.

Ao meu *squad* que se tornou minha segunda família, agradeço pela amizade incondicional, pelas risadas e por todo o apoio que sempre demos uns aos outros. Sou grata por ter tido a oportunidade de conhecer cada um de vocês e por ter acolhido as melhores pessoas que a universidade poderia ter.

À minha amiga Wanessa Gentil Mandelli por todo o apoio emocional que me deu nos últimos tempos, por toda a ajuda desde que apareceu na minha vida, por acreditar em mim incondicionalmente e sempre me erguer nos piores momentos. Sua amizade foi crucial para que eu conseguisse superar todos os trancos da universidade no geral e eu serei eternamente grata pela sua existência e por ter tido a honra de cruzar o seu caminho.

E à minha melhor amiga Kamila Fernanda da Silva pelos 10 anos de conversas, desabafos, choros, músicas, por sempre ter entrado nas minhas maluquices e apoiado meus sonhos como ninguém mais fez, sua existência me faz mais feliz, mais leve, me faz encarar a vida com outros olhos. Sua amizade sempre me faz lembrar como eu tive sorte nessa vida, de poder dividir a mesma época que uma mulher incrível como você. Eu definitivamente não teria aguentado metade dos problemas que tive se não tivesse você ao meu lado, obrigada por mesmo fisicamente distante estar sempre presente. E como nós dizemos, *tqm!*

*“What lies behind us and what
lies ahead of us are tiny matters
to what lies within us.”*

(Ralph Waldo Emerson)

RESUMO

A petroquímica é o ramo da indústria que utiliza os derivados do petróleo e gás natural como base de sua produção e tem como objetivo a transformação desses derivados na maior diversidade de manufaturados, com baixo custo e alta qualidade. As técnicas empregadas pelas empresas possibilitam a produção de fertilizantes, herbicidas e pesticidas, bem como a fabricação de diversos plásticos. Produtos do cotidiano como luvas, tintas e borracha são parte da produção petroquímica. Os processos para a obtenção dos produtos finais ocorrem em empresas divididas por primeira, segunda e terceira geração e envolvem transformações químicas e físicas dos hidrocarbonetos que compõe o petróleo. O presente trabalho tem como objetivo apresentar uma breve história do petróleo e das indústrias petroquímicas no Brasil, bem como a caracterização das indústrias de primeira, segunda e terceira geração. Serão apresentados brevemente alguns dos processos de produção de petroquímicos básicos e este trabalho partirá do desenho metodológico de revisão bibliográfica e análise documental.

Palavras-chave: Petróleo. Indústria petroquímica. Produção de petroquímicos. Transformações químicas.

ABSTRACT

Petrochemicals is the branch of industry that uses oil and natural gas derivatives as the basis of its production and aims to transform these derivatives into the greatest diversity of manufactured products, with low cost and high quality. The techniques employed by the companies enable the production of fertilizers, herbicides and pesticides, as well as the manufacture of various plastics. Everyday products like gloves, paints and rubber are part of the petrochemical production. The processes for obtaining the final products take place in companies divided by first, second and third generation and involve chemical and physical transformations of the hydrocarbons that make up oil. The present work aims to present a brief history of oil and petrochemical industries in Brazil, as well as the characterization of the first, second and third generation industries. Some of the basic petrochemical production processes will be briefly presented and this work will start from the methodological design of bibliographic review and document analysis.

Keywords: Oil. Petrochemical industry. Production of petrochemicals. Chemical transformations.

LISTA DE SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo
ASTM – American Society for Testing and Materials
CBE – Companhia Brasileira de Estireno
CNP – Conselho Nacional do Petróleo
CNPE – Conselho Nacional de Política Energética
COMPERJ – Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro
COPEBRAS – Companhia Petroquímica Brasileira
COPESUL – Companhia Petroquímica do Sul
COTC – Crude oil-to-chemicals
FAFER – Fábrica de Fertilizantes de Cubatão
FCC – Fluid catalytic cracking (craqueamento catalítico fluído)
GLP – Gás liquefeito de petróleo
PEAD – Polietileno de alta densidade
PEBD – Polietileno de baixa densidade
PEBDL – Polietileno de baixa densidade linear
PET – Polietileno tereftalato
PETROQUISA – Petrobras Química S.A
PP – Polipropileno
PQU – Petroquímica União
PS – Poliestireno
PTA – Purified terephthalic acid (ácido tereftálico)
PVC – Policloreto de vinila
REDUC – Refinaria Duque de Caxias
RIOPOL – Rio Polímeros S.A.
RPBC – Refinaria Presidente Bernardes
SGBM – Serviço Geológico e Mineralógico Brasileiro
TLE – Transfer line exchanger (trocador da linha de transferência)
UPGN – Unidade de Processamento de Gás Natural

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
1.1. JUSTIFICATIVA.....	10
1.2. OBJETIVOS.....	10
2. MATERIAIS E MÉTODOS	11
3. REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1. O PETRÓLEO NO CONTEXTO BRASILEIRO.....	12
3.1.1. As primeiras explorações	12
3.1.2. O período de monopólio da Petrobras	13
3.1.3. A etapa de transição	15
3.1.4. O Pré-Sal	15
3.1.4.1. O Pré-Sal na Bacia de Santos.....	16
3.1.4.2. O Pré-Sal na Bacia de Campos.....	16
3.1.5. Caracterização da produção atual	17
3.2. A INDÚSTRIA PETROQUÍMICA BRASILEIRA.....	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA BRASILEIRA.....	20
4.1.1. As gerações da indústria petroquímica	20
4.1.1.1. Empresas de primeira geração.....	20
4.1.1.2. Empresas de segunda geração.....	21
4.1.1.3. Empresas de terceira geração.....	22
4.2. PROCESSOS PETROQUÍMICOS.....	22
4.2.1. Desidratação catalítica do etanol	22
4.2.2. Recuperação de gases	23
4.2.3. Pirólise a vapor (Steam Cracking)	23
4.2.3.1. Área quente e área de compressão.....	25
4.2.3.2. Área fria.....	25
4.2.4. Craqueamento Catalítico Fluido (FCC)	27
4.2.5. Conversão de Olefinas	27
4.3. O FUTURO DA PETROQUÍMICA.....	28
5. CONCLUSÃO	30
REFERÊNCIAS	31

1. INTRODUÇÃO

Segundo a American Society for Testing and Materials (ASTM): “O petróleo é uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e/ou oxigenados, o qual é, ou pode ser removido da terra no estado líquido”. Podemos dividir os hidrocarbonetos em frações leves que formam os gases e frações pesadas que formam o óleo cru, a diferença entre elas define os tipos de petróleo no mundo.

Em 1892 foi perfurado, o primeiro poço de petróleo no Brasil por Eugênio Ferreira de Camargo, mas apenas em 1939 foi descoberta na Bahia a primeira jazida economicamente explorável. A Lei de criação da Petrobras foi assinada pelo então presidente Getúlio Vargas em 3 de outubro de 1953, o que encerrou três décadas de intensas disputas políticas sobre as participações do Estado, de estrangeiros e do setor privado nas atividades petrolíferas brasileiras. Essa lei fundamentou um monopólio de atividades que só foi quebrado décadas depois com a Lei 9.478/1997, a denominada Lei do Petróleo foi o que permitiu a participação das empresas estrangeiras nos segmentos de obtenção e transporte do petróleo.

A indústria petroquímica se diferencia da indústria de refino por sua matéria prima básica não ser o petróleo cru, mas sim derivados do óleo e do gás natural e tendo como produtos finais espécies químicas definidas, ocorrendo em menor escala do que a indústria de refino. Dentre os ramos da química orgânica, a petroquímica constitui o segmento industrial com maior dinamismo das últimas décadas, se tornando a base da produção e abastecimento de diversas outras indústrias e estando ligada a praticamente todas as áreas da economia mundial. Organizada em complexos industriais chamados de polos petroquímicos, a indústria é dividida em primeira, segunda e terceira geração, que se diferem de acordo com o tipo de matéria prima e produto final.

O primeiro polo petroquímico planejado instalado no país foi o Polo de Camaçari (BA), que iniciou suas operações em 1978, inicialmente seus produtos eram voltados apenas para a indústria química e petroquímica, porém nos dias atuais ele abrange mais de 90 empresas que incluem diversos outros setores da economia,

como por exemplo a indústria automotiva e a de bebidas. O Brasil possui outros três polos finalizados, sendo eles: Polo de Capuava (SP), Polo Duque de Caxias (RJ) e Polo de Triunfo (RS).

1.1. JUSTIFICATIVA

O conhecimento acerca da petroquímica nacional, desde a caracterização da indústria até os processos envolvidos na mesma, é de extrema importância para o entendimento do cenário atual e projeções para o cenário futuro de produção e processamento do petróleo, tendo em vista a transição da matriz energética brasileira. Sendo assim, se faz relevante o levantamento de informações referentes à cadeia petroquímica, para que se possa entender a adequação da produção de petróleo bruto e seu refino visando a produção de nafta petroquímica em preferência à nafta que possa compor o *pool* de gasolina.

1.2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal apresentar as características da indústria petroquímica no Brasil, bem como alguns processos envolvidos na produção de produtos petroquímicos básicos. Esta pesquisa levantará dados sobre a história do petróleo e da indústria no Brasil, buscando apresentar a caracterização dos atuais polos petroquímicos e as indústrias neles contidas.

Será apresentada a diferença entre indústrias de primeira, segunda e terceira geração e haverá a caracterização de alguns processos de produção de petroquímicos básicos como a pirólise, a desidratação catalítica de etanol, a recuperação de gases, o FCC petroquímico e conversão de olefinas. Estes processos serão avaliados com base nos estudos dos conceitos da indústria química.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa propõe como desenho metodológico uma revisão bibliográfica em conjunto com análise documental sobre os processos químicos envolvidos na indústria. Para coleta de dados será utilizado o levantamento eletrônico de artigos, monografias, teses e dissertações, indexados nas bases de dados SCIELO, OnePetro, Knovel (Oil&Gas) e no Portal Capes. Serão também selecionados relatórios contidos no banco de dados da Petrobras e empresas conhecidas no ramo petroquímico como Oxiteno, Braskem, White Martins, entre outras.

Existe a discrepância de autores quanto a quantidade de gerações da indústria, varia-se entre três e quatro gerações, este trabalho terá como base a estrutura de três gerações. Para contextualizar as empresas contidas nos polos petroquímicos brasileiros, o método será filtrar relatórios oficiais mais recentes quanto possível que estejam disponíveis para acesso público. Serão excluídos relatórios com mais de 10 anos da data de publicação.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. O PETRÓLEO NO CONTEXTO BRASILEIRO

3.1.1. As primeiras explorações

Thomas Denny Sargent foi o primeiro homem a receber uma concessão imperial de exploração em 1864, a ele foi concedido o direito de exploração de petróleo e turfa nas regiões de Ilhéus e Camamu na Bahia. A região não possuía nenhum estudo aprofundado acerca da geologia do local, o que tornou essa primeira concessão muito vaga no que se dizia respeito aos minerais que poderiam ser explorados e as técnicas empregadas durante o processo, no entanto os pontos onde se deixavam explícitos os prazos, direitos e deveres de Sargent eram extremamente rígidos. Naquela época não havia um código próprio para legislação de minas, as concessões eram dadas com base no texto de 1824 e na Lei de Terras que foi apresentada em 1850, sendo assim, era estabelecido que todo o subsolo pertencia unicamente ao Estado e o proprietário da superfície precisaria solicitar uma autorização do imperador para explorar e extrair naquela região.

Eugênio Ferreira de Camargo foi o responsável pela primeira perfuração petrolífera no Brasil, iniciada em 1892 na região de Bofete em São Paulo. Camargo estava em posse de terras anexadas em uma antiga concessão de exploração e prosseguiu com os estudos do proprietário anterior, sua pesquisa retornou sinais positivos para indícios de óleo e o cientista Auguste Collon foi contratado para realizar um relatório sobre as perspectivas do terreno. O resultado do relatório foi favorável, Camargo adquiriu uma sonda capaz de perfurar 650 metros e contratou Artur Reardon para conduzir o processo de perfuração. No entanto apesar dos primeiros sinais positivos obtidos por Collon, a perfuração retornou apenas dois barris de óleo e considerando os custos extremamente altos de uma perfuração, Camargo optou por abandonar o projeto em 1897.

No ano de 1907 o Serviço Geológico e Mineralógico Brasileiro (SGMB) foi criado, o que elevou em quantidade significativa as perfurações de poços e proporcionou a possibilidade de trabalhos mais sofisticados e profissionais. A primeira pesquisa se iniciou na região de Mallet no Paraná em 1919, seguida no ano seguinte

pelo estudo das regiões de Garça Torta em Alagoas e Cururupe na Bahia. Em Mallet os resultados foram positivos logo nas primeiras perfurações e a equipe optou por expandir as atividades para São Paulo, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Indícios preliminares em São Paulo levaram a equipe a focar nessa região, porém a falta de resultados positivos fez o projeto ser abandonado em 1927. Na mesma época as pesquisas em Alagoas e na Bahia também foram abandonadas, apesar de retornar indícios positivos nas duas áreas, por extrema dificuldade em trabalhar naquele tipo de terreno.

O SGBM ao longo desses anos de estudo conseguiu reunir uma boa quantidade de informações geológicas sobre o país, o que permitiu um aumento significativo na qualidade de treinamento das equipes e aperfeiçoamento das técnicas de perfuração. Em 1939 foi fundado o Conselho Nacional do Petróleo (CNP) para melhorar a organização das perfurações e entre os anos de 1941 e 1953 foram descobertos os campos de Recôncavo.

3.1.2. O período de monopólio da Petrobras

Em 3 de outubro de 1953 o então presidente Getúlio Vargas assina o projeto que deu origem a Petrobras, após anos conturbados pela famosa campanha “O Petróleo é Nosso”, a estatal foi criada para que a União pudesse exercer o monopólio sobre todas as etapas desde a exploração até o transporte do petróleo e seus derivados. Essa foi uma época em que ocorreu a tentativa de consolidar as bases industriais no país, criando estatais nas áreas petrolífera, siderúrgica e metalúrgica. As atividades da Petrobras tiveram seu início em 1954 após a contratação do geólogo norte americano Walter Link, antigo profissional da Standard Oil Company, para chefiar o Departamento de Exploração, essa contratação tinha como objetivo implantar na estatal o molde norte americano de estrutura centralizadora e organizacional.

Na década de 60 a imprensa teve acesso a cartas escritas pelo geólogo, material que ficou popularmente conhecido como “Relatório Link”, Walter afirmava que as bacias terrestres não mostravam resultados positivos, no entanto ele afirmou que o oceano seria o futuro do petróleo brasileiro. No ano de 1967 se iniciaram diversos

estudos utilizando o método da sísmica de reflexão, as primeiras sondas foram enviadas ao mar e se deu a descoberta do Campo de Guaricema, local onde foram testadas as primeiras tecnologias de exploração em território marítimo, o campo iniciou sua produção no ano seguinte.



Figura 1 - Bacias sedimentares no Brasil. Retirada de: http://ri.ogpar.com.br/images/img_set_06.gif com acesso em 12/2020.

No ano de 1973 foi descoberto o Campo de Ubrarana na Bacia Potiguar e no ano seguinte o Campo de Garoupa na Bacia de Campos, o que levou a um aumento no investimento para explorações marítimas. No entanto as recentes descobertas não foram o suficiente para aliviar a pressão comercial, o que levou a criação de contratos de risco e as primeiras explorações dentro do regime desse contrato foram realizadas por uma estatal criada pelo governo de São Paulo, a Paulipetro.

Empresas estrangeiras passaram a participar do cenário exploratório em 1976 e o Campo de Merluzza na Bacia de Santos foi descoberto pela Pecten pouco tempo depois. Em 1984 descobriram Albacora e o Campo de Marimbá na Bacia de Campos, Link estava certo sobre seu conselho mais de 20 anos atrás, o futuro do petróleo brasileiro estava nas águas profundas.

3.1.3. A etapa de transição

No começo dos anos 90 se deu início a um novo modelo para a indústria petrolífera no país, começaram a estudar uma gradual concessão para empresas privadas nas atividades relacionadas ao petróleo e o gás natural, na tentativa de modernizar o setor. Em 1995 foi aprovada a Emenda Constitucional 9 que colocou um ponto final dos mais de 40 anos de monopólio estatal e a Lei do Petróleo (Lei 9.478, de 6 de agosto de 1997) foi a responsável por regular a indústria no país, servindo como um complemento para a Emenda 9/95.

A União permanecia como única proprietária do subsolo terrestre e da plataforma continental, no entanto foram iniciadas as concessões para o setor privado e os contratos de terceiros para exercer atividades na área de petróleo e gás natural eram submetidos a autorização do governo. Apesar do objetivo ter sido o de estimular a competição no setor petrolífero, a União permaneceu como acionista majoritária da Petrobras. A Lei do Petróleo também criou o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) e a Agência Nacional do Petróleo (ANP), com o objetivo de regular e fiscalizar as atividades da indústria, a ANP ainda era a responsável por firmar os contratos de concessão com a iniciativa privada.

3.1.4. O Pré-Sal

O Pré-Sal é composto por rochas que vão do litoral sul do Espírito Santo até Santa Catarina, a uma média de 3 mil metros abaixo do solo marinho e comprimidas por uma extensa camada de sal. Em 2001 solicitou-se informações sísmicas da região que abrangia uma área de cerca de 20.300 km², com a justificativa de que a dimensão das estruturas geológicas da Bacia de Santos e a característica selante das rochas de sal seriam indicativos de fontes de petróleo. Em 2003 decidiu-se ir adiante com a perfuração da área.

3.1.4.1. O Pré-Sal na Bacia de Santos

Em 2004 realizou-se a primeira perfuração na área de Parati, a camada acima do sal era formada por estratos sedimentares arenosos semelhantes aos da Bacia de Campos, a busca por sinais de petróleo se iniciou ali antes de darem continuidade para a perfuração na camada de sal e em agosto de 2005 foi comunicado a ANP a existência de indícios de petróleo naquele poço. Em março de 2006 já a 7600 metros de profundidade, não foi descoberto óleo no poço, no entanto testes realizados nas rochas indicaram a presença de gás condensado, que é um componente leve de petróleo, um indicativo de que em algum lugar daquela região deveria existir um sistema ativo.

Em 24 de março de 2006 se deu início a perfuração de um poço próximo, na área de Tupi, poucos meses depois a Petrobras anunciou que ali havia fortes indícios de petróleo de qualidade boa e em setembro o poço foi testado, comprovando a alta produtividade no local. Em novembro de 2007 as descobertas foram anunciadas com uma estimativa entre 5 e 7 bilhões de barris de petróleo e em dezembro de 2010, após os resultados da perfuração do décimo primeiro poço nessa área, houve a confirmação total do potencial dos reservatórios da Bacia de Santos.

3.1.4.2. O Pré-Sal na Bacia de Campos

Em março de 2007 descobriu-se petróleo no pré-sal do complexo petrolífero Parque das Baleias no Campo de Caxaréu, no mesmo ano também se anunciou a descoberta no Campo de Pirambu e em 2008 os campos de Baleia Azul, Baleia Franca e Jubarte também foram testados positivamente para a presença de petróleo e a estimativa dessas descobertas estava entre 1,5 e 2 bilhões de barris. Em 2010 uma única perfuração permitiu descobertas nas camadas pós-sal e pré-sal no Campo de Barracuda, estimado em 65 milhões de barris, no mesmo ano apontou-se a existência de aproximadamente 380 milhões de barris no Campo de Marlim.

Em setembro de 2008 o Campo de Jubarte foi o cenário escolhido para a primeira produção na camada de pré-sal no país, através de uma plataforma que estava próxima a região atuando em camadas acima do sal desde 2006.

3.1.5. Caracterização da produção atual

A ANP divulgou em 2 de fevereiro de 2021 o boletim com dados detalhados da produção nacional de petróleo e gás natural ao longo do ano de 2020, em comparação com dados de anos anteriores. A produção média anual de petróleo foi recorde no ano de 2020, atingindo a marca de 2,94 milhões de barris por dia, superando em 5,5% a produção em 2019, a produção de gás natural atingiu 127 milhões de m³ ao dia, um aumento de 4,1%. Em 2020 a produção de petróleo dos campos terrestres reduziu em 9,6% se comparada ao ano anterior e o pós-sal reduziu sua produção em 15,6%. Já no pré-sal a produção aumentou 17,7% em relação a 2019 e ao relacionar com os dados de 2016 é possível notar um aumento de 102,6%. A ANP informou que cerca de 68,8% da produção nacional é oriunda dos campos no pré-sal. O campo de Tupi foi responsável por 32,5% da produção nacional.

A Bacia de Santos liderou a produção de petróleo participando com 66% e ampliando em 8,4 pontos percentuais, a Bacia de Campos participou de 30,2% o que remete a uma queda de 7,6 pontos percentuais quando comparado ao ano anterior. Nos dados relativos ao gás natural o cenário é semelhante, a Bacia de Santos lidera com 67,3% de participação com aumento de 7,2 pontos percentuais e a Bacia de Campos participa com 13,6% remetendo a uma queda de 2,4 pontos percentuais em relação a 2019.

O grau API médio foi de 28,0 sendo: 2,8% da produção de óleo leve; 91,3% de óleo médio; e 5,9% de óleo pesado. Os campos no mar produziram 96,7% de petróleo e 81,5% do gás natural. Durante a pandemia COVID-19, 42 campos interromperam temporariamente sua produção e em dezembro de 2020, 34 deles ainda estavam sem operar num total de 60 instalações marítimas.

3.2. A INDÚSTRIA PETROQUÍMICA BRASILEIRA

No início dos anos 50 duas fábricas de poliestireno que trabalhavam com estireno importado já estavam instaladas no Brasil, a Plásticos Kopers e a Bakol, também já havia a presença da Indústrias Químicas Eletrocloro, uma fábrica de policloreto de vinila (PVC). Em 1952 se iniciou a construção de uma refinaria em

Cubatão e no ano seguinte uma fábrica de fertilizantes nitrogenados ao lado, ambas sob responsabilidade do CNP. No ano de 1954 a Petrobras deu continuidade as construções e as atividades se iniciaram em 1955 para a Refinaria Presidente Bernardes (RPBC) e em 1958 para a Fábrica de Fertilizantes de Cubatão (FAFER). Entre 1958 e 1961 ocorreu a construção de uma fábrica de borracha sintética que começou a operar em 1962 com butadieno importado e em 1967 se iniciou a fabricação própria dessa matéria-prima. Entre 1957 e 1959 a Petrobras construiu unidades de eteno e propeno em Cubatão e na mesma época foram instaladas outras indústrias como:

- Companhia Brasileira de Estireno (CBE);
- Union Carbide do Brasil – produzia polietileno de baixa densidade;
- Companhia Petroquímica Brasileira (COPEBRAS) – produzia negro de fumo;
- Alba S.A – produzia metanol;
- Rhodia – produzia isopropanol e acetona.

No ano de 1965 o Grupo Capuava, que possuía controle sobre a Refinaria União, começou a planejar ao lado da refinaria a instalação da Petroquímica União (PQU) com o objetivo de que ali se tornasse uma central de matéria-prima. Em 1967 a Petrobras criou a Petrobras Química S.A (Petroquisa), uma subsidiária para integrar os interesses públicos e privados no setor petroquímico, que passou a ter 25% das ações da PQU. De acordo com a definição, para configurar um polo petroquímico é necessário que estejam presentes as empresas de primeira e segunda geração, sendo assim, iniciando suas atividades em 1972, o Polo Petroquímico de Capuava em São Paulo foi o primeiro do país.

Antes que o polo de Capuava pudesse ser concluído já ocorria o planejamento do Polo Petroquímico de Camaçari na Bahia, organizado sob o modelo tripartite que era composto por: uma empresa estrangeira que forneceria conhecimento e tecnologia + uma empresa privada nacional + Estado (representado pela Petroquisa). Na mesma década a Petroquisa passou a ser a maior acionista da PQU, o que tornou o Estado controlador das duas centrais de matéria-prima presentes até então no país. Já em 1982 se iniciaram as atividades do Polo Petroquímico de Triunfo no Rio Grande do Sul, que buscou obter mais de 80% de uso de equipamentos e materiais nacionais,

possuía menos empresas de segunda geração que os outros polos e não explorava a fração aromática. Em 2005 ocorreu a inauguração do Polo Petroquímico de Duque de Caxias no Rio de Janeiro, o complexo integrado da Rio Polímeros S.A (Riopol) instalado próximo a Refinaria Duque de Caxias (REDUC). O primeiro complexo gás-químico integrado do país, reunindo duas gerações petroquímicas em uma só empresa, possuindo a vantagem de uma maior eficiência de conversão por utilizar, no lugar da nafta, o etano e o propano do gás natural para fabricar resinas.

Em 2008 a Petrobras iniciou as obras do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ) no município de Itaboraí, com o objetivo de expandir a capacidade de refino da empresa, a previsão do início das atividades da primeira refinaria era no ano de 2016, porém isso não aconteceu. O projeto do complexo passou por transformações e hoje recebe o nome de Polo GasLub Itaboraí, onde se estuda a produção de lubrificantes a partir de uma interligação com a REDUC e também se analisa a possibilidade da construção de uma termoelétrica para gerar energia a partir do gás processado no polo. Em 2016 se iniciou a instalação do Gasoduto Rota 3, com objetivo de aumentar o escoamento de gás natural no pré-sal da Bacia de Santos e o Projeto Integrado Rota 3 também contará com uma Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN) que será instalada no GasLub.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA BRASILEIRA

4.1.1. As gerações da indústria petroquímica

A indústria petroquímica é dividida em três gerações conforme representado na imagem abaixo.

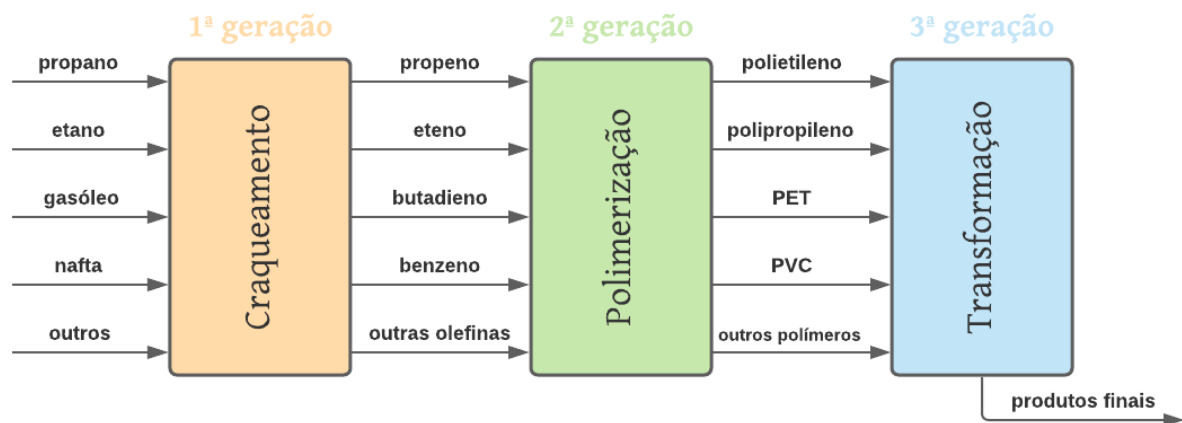


Figura 2 - A estruturação da indústria petroquímica. Autoria própria com base nos dados fornecidos pela literatura utilizada.

4.1.1.1. Empresas de primeira geração

Possuem como matéria prima as frações do refino do petróleo (principalmente a nafta e o gasóleo) e componentes do gás natural, a primeira geração promove a transformação dessas matérias-primas em produtos petroquímicos básicos e dentre os principais produtos podemos citar as olefinas e os aromáticos.

A PQU é a central no Polo Petroquímico de Capuava, possui acordos complexos que dificultam investimento e atrapalham processos de tentativa de integração com a segunda geração, o que a faz ser uma central independente do resto do polo. A central do Polo de Camaçari pertence à Braskem que se integra as empresas de segunda geração para produzir três dos principais termoplásticos: polietileno, polipropileno (PP) e policloreto de vinila (PVC). No Polo Petroquímico de Triunfo, a central é a Companhia Petroquímica do Sul (Copesul) e boa parte dos seus produtos produzidos na primeira geração são consumidos pelas empresas de

segunda geração presentes no polo, apenas uma pequena parcela vai para venda ou exportação. A Riopol utiliza frações de gás natural para produção de resinas, integrando a primeira e segunda geração da indústria, o eteno produzido nesse polo é totalmente consumido na etapa de produção de polietilenos.

4.1.1.2. Empresas de segunda geração

Aqui os produtos obtidos na primeira geração são convertidos em petroquímicos intermediários e finais, sendo os intermediários a matéria-prima para obtenção dos finais. Podemos citar como principais produtos dessa geração:

- Polietileno de alta densidade (PEAD): muito utilizado para produção de sacolas;
- Polietileno de baixa densidade (PEBD): em geral é misturado com o PEBDL, resultando em filmes para embalagens, com destaque para sua utilidade no segmento alimentício;
- Polietileno de baixa densidade linear (PEBDL): ao longo dos anos ocorreu um crescimento significativo no teor de PEBDL dentro da mistura com o PEBD, além de mais barato possui vantagens de impermeabilidade;
- Polipropileno (PP): é uma resina resistente a altas temperaturas e fissuras, possui baixa densidade e baixo custo de processamento se comparada a outras resinas, é muito utilizada na indústria alimentícia, agrícola, farmacêutica, entre outras;
- Polietileno tereftalato (PET): o ácido tereftálico (PTA) é o principal intermediário utilizado para produzir essa resina que inicialmente era utilizada apenas pelo segmento têxtil e passou a ser utilizada para embalagens ao final dos anos 70, possui boa resistência mecânica e química e ainda promove barreira a gases, o que a torna um ótimo material para embalar bebidas;
- Policloreto de vinila (PVC): o PVC se diferencia dos demais plásticos pela presença de 57% de cloro em sua composição, muito utilizado na construção civil para fabricar conexões e tubos;

- Poliestireno (PS): dividido em poliestireno cristal (embalagens rígidas), poliestireno expandido (popularmente conhecido como isopor) e poliestireno de alto impacto (eletrodomésticos e eletrônicos).

4.1.1.3. Empresas de terceira geração

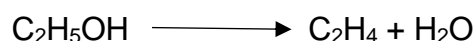
Chamadas de empresas de transformação, aqui os petroquímicos finais obtidos nas empresas de segunda geração geram uma variedade imensa de produtos de consumo para as empresas nos ramos automotivos, de construção civil e alimentação, entre diversos outros. Da terceira geração podemos citar alguns produtos como: cabos, embalagens, garrafas, tubos, pneus, tecidos, autopeças, entre outros.

Enquanto as empresas de primeira e segunda geração ficam geralmente dentro dos polos, a maioria das indústrias da terceira geração se distribui em locais mais próximos aos centros consumidores, diminuindo custos em logística de transporte.

4.2. PROCESSOS PETROQUÍMICOS

4.2.1. Desidratação catalítica do etanol

A crise do petróleo nos anos 80 levou a necessidade de se pesquisar maneiras alternativas para produção de eteno, de preferência utilizando fontes renováveis. A desidratação catalítica do etanol em fase vapor é um processo realizado a temperaturas entre 315 °C e 425 °C e pressão pouco acima da atmosférica, a elevação da pressão é apenas o suficiente para que a corrente escoe. Utiliza-se um catalisador de alumina que acelera a reação:



Apesar de ser um produto, o vapor d'água precisa estar presente na entrada do reator para suprir a carga térmica no processo e reduzir a formação de subprodutos e é possível utilizar diversos reatores em série para obter a conversão mínima de 98%. Após a secagem o eteno produzido irá apresentar pureza de aproximadamente

99,7%. A desidratação catalítica do etanol produz, além de eteno e água, apenas subprodutos economicamente utilizados como éter etílico e buteno em altas temperaturas, quando comparado com o processo de craqueamento da nafta é possível notar uma vantagem na redução de gases do efeito estufa.

4.2.2. Recuperação de gases

Os gases de refinaria possuem hidrocarbonetos como etano e eteno em quantidades consideráveis, é possível submeter esses gases a tratamentos com aminas ou soda cáustica para remover os contaminantes sulfurados e ao tratamento de hidrogenação para remover, por exemplo, o monóxido de carbono. Após os tratamentos serem concluídos o gás é separado por processos criogênicos, o eteno produzido já está pronto para o uso e o etano pode ser enviado para o processo de pirólise.

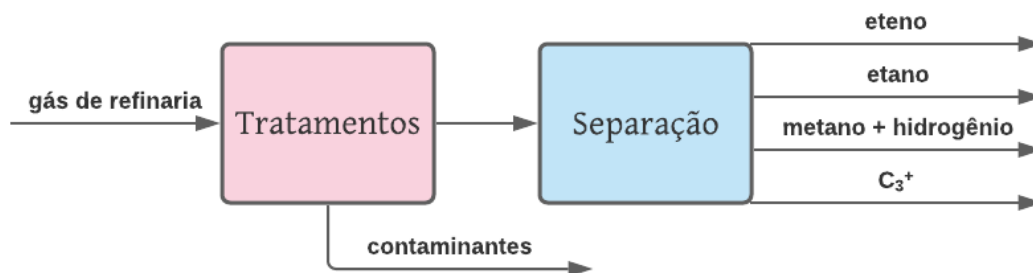


Figura 3 - Modelo simplificado do sistema de aproveitamento de gases de refinaria. Autoria própria com base nos dados fornecidos pela literatura utilizada.

O propeno encontrado no gás liquefeito de petróleo (GLP) gerado na unidade de craqueamento catalítico fluído (FCC) pode passar pela recuperação e ser obtido até uma pureza de cerca de 99,5%. Algumas refinarias já operam as unidades de FCC para aumentar a produção de GLP, pois o propeno é de grande interesse comercial.

4.2.3. Pirólise a vapor (Steam Cracking)

A pirólise é um processo que ocorre a temperaturas acima de 700 °C onde ocorre o craqueamento térmico de cargas líquidas ou gasosas na presença do vapor d'água, o produto de maior interesse nesse processo é o eteno. A pirólise também

gera metano, propeno, butenos e hidrocarbonetos pesados, a proporção entre esses produtos irá depender em grande maioria da carga utilizada, sendo o etano a carga ideal por maximizar a produção de eteno.

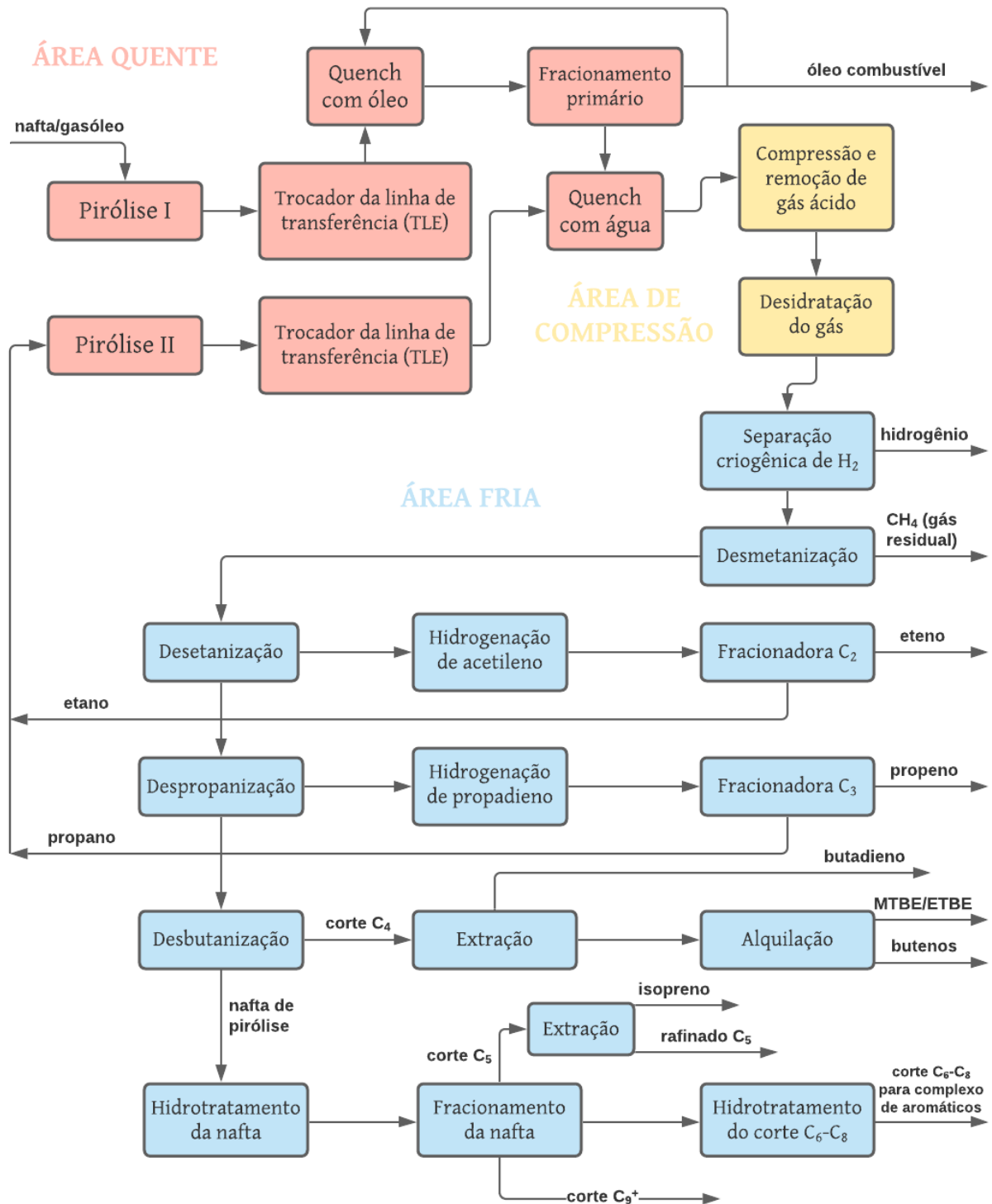


Figura 4 - Diagrama simplificado de uma unidade de pirólise de cargas líquidas. Autoria própria com base nos dados fornecidos pela literatura utilizada.

4.2.3.1. Área quente e área de compressão

Inicia-se o processo realizando o craqueamento térmico da carga no forno de pirólise em alta temperatura, a corrente então segue para o trocador da linha de transferência (TLE) que é uma caldeira recuperadora de calor onde a temperatura é diminuída para a faixa entre 280 e 330 °C com objetivo, principalmente, de interromper as reações de craqueamento e evitar a formação do coque. Como o craqueamento térmico é realizado a temperaturas elevadas, as reações que ocorrem ali são altamente endotérmicas e com gasto elevado de energia, então baixar a temperatura também é uma forma de recuperar a energia fornecida no forno.

Na sequência o efluente passa por um processo de resfriamento (*quench*) inicialmente com óleo e alimenta uma torre de fracionamento que gera: a corrente de topo em vapor que sofre outro *quench* com água e segue para a área de compressão; e a corrente de fundo que é o óleo parcialmente reutilizado no *quench* anterior. Na área de compressão a corrente é comprimida e tratada para remoção de gás ácido e água.

4.2.3.2. Área fria

Na área fria é onde ocorre a separação dos produtos de interesse, sendo a primeira etapa a separação do hidrogênio por criogenia que será utilizado em processos posteriores, após essa etapa a corrente segue para o fracionamento onde os hidrocarbonetos se separam por ordem de leveza.

- Desmetanização: a corrente de topo é rica em metano que pode ser utilizado como combustível nos fornos ou na produção de metanol;
- Desetanização: a corrente é separada e passa por um processo de hidrogenação, após isso sofre um fracionamento que separa o eteno, que é o produto de interesse, do etano que será enviado de volta ao forno e iniciar o caminho da pirólise II;

- Despropanização: a corrente é tratada para que ocorra a saturação do propadieno e do propino, novamente a carga é fracionada separando o propeno que é o produto de interesse, do propano que também será enviado para o forno de pirólise;
- Desbutanização: a corrente de topo passa primeiramente por uma torre extratora para remoção do butadieno, o refinado da extração pode ser matéria-prima para a produção de melhoradores do número de octano da gasolina e o buteno pode ser utilizado na produção de polietileno.
- Fracionamento da nafta: a corrente de fundo C_5^+ passa por uma hidrogenação devido a sua alta reatividade, a fração C_5 é separada e enviada para extração do isopreno e o refinado que pode ser utilizado na formulação de gasolina; o corte C_6-C_8 passa por um tratamento e é enviado para a área de extração de aromáticos; o último corte C_9^+ é enviado para ser combustível.

Podemos utilizar a conversão para indicar a severidade do craqueamento através da equação, onde w é a vazão de um dado componente da carga:

$$\text{Conversão} = \frac{w_{\text{entra}} - w_{\text{sai}}}{w_{\text{entra}}} \times 100$$

Quando se eleva a conversão se aumenta as reações secundárias como o craqueamento das olefinas de cadeias longas, ou seja, quando ocorre o processamento de nafta é possível aumentar o rendimento de produtos mais leves com o aumento da severidade. Quando ocorre um maior craqueamento de butenos e propenos, o eteno vai até seu ponto máximo de rendimento e a partir dele a produção de eteno decai e a de metano e hidrogênio se eleva. Após o ponto máximo também se nota o aumento das reações de condensação que produzem aromáticos e frações mais pesadas como o coque.

É necessário considerar também outras variáveis para definir a severidade do processo, como: a temperatura, quando muito elevada aumenta a taxa de deposição do coque; o tempo de residência, quanto menor o tempo dentro da serpentina do forno maior será o rendimento de olefinas leves; e a pressão, se muito elevada pode resultar

na formação de coque e aromáticos. O coque é um produto formado por carbono sólido com teores variáveis de impureza e apresenta um risco muito grande ao processo de pirólise, ele não é removido continuamente dos equipamentos e acaba acumulando e causando entupimentos, se torna necessário realizar paradas para que se efetue a remoção, o que reduz o fator operacional.

4.2.4. Craqueamento Catalítico Fluido (FCC)

Dentro da refinaria a principal função da unidade de FCC é a produção de gasolina, no entanto existe uma quantidade de propeno sendo produzida como subproduto. As unidades de FCC petroquímico são direcionadas para maximizar a produção de propeno, se configuram da mesma forma que uma unidade de FCC convencional, no entanto as suas condições operacionais são mais severas e há a aplicação de um sistema catalítico diferente, que aumenta a octanagem da gasolina, o que resulta no enriquecimento em olefinas leves e aromáticos.

O processo consiste em quebrar as moléculas pesadas dos gasóleos e resíduos através da ação de um catalisador em altas temperaturas de trabalho, o que permite a formação de cortes mais leves entre C_3 - C_{12} , como o propeno, o GLP e a gasolina, o rendimento dos produtos varia de acordo com a seletividade do catalisador escolhido. Também são formados cortes de gases C_1 e C_2 e o coque que irá se depositar na superfície do catalisador. A deposição do coque causa a desativação do catalisador, pois diminui a área disponível para os hidrocarbonetos, no entanto o FCC possui um sistema conversor para restaurar a atividade. O catalisador que foi desativado é retirado de forma contínua da reação e enviado a um vaso de regeneração, lá ocorre uma injeção de ar e a alta temperatura faz com que o coque seja totalmente queimado e a atividade catalítica seja reestabelecida.

4.2.5. Conversão de Olefinas

Processo de produção de olefinas leves a partir de outras olefinas, possuindo dois tipos principais: a metátese, que produz propeno a partir de eteno e 2-buteno; e o craqueamento de olefinas, que faz o craqueamento das cargas de cortes C_4 a C_8 .

Esses processos estão normalmente integrados a outras tecnologias para promover um rendimento mais elevado.

A metátese é uma tecnologia existente desde a década de 60, mas começou a ganhar destaque mais recentemente por conta do aumento na demanda por propeno. A reação clássica é entre o eteno e o 2-buteno que formam propeno na presença de um catalizador, no entanto é possível utilizar qualquer olefina desde que possua um par de duplas ligações. No entanto esse é um processo caro e só se torna viável quando o preço do propeno está em grande vantagem com relação ao preço do eteno. O craqueamento de olefinas foi desenvolvido para aproveitar os subprodutos nos cortes C₄-C₈ dos processos de pirólise a vapor e FCC, o rendimento de propeno nesse processo irá depender da qualidade e composição da carga utilizada.

4.3. O FUTURO DA PETROQUÍMICA

A tecnologia *crude oil-to-chemicals* (COTC) permite uma conversão direta do óleo cru em produtos petroquímicos primários e pode conseguir até 80% de aproveitamento do óleo, um número bem elevado quando comparado aos métodos convencionais de produção de olefinas. A China e o Oriente Médio possuem atualmente a maioria das refinarias do mundo que estão sendo planejadas ou que já iniciaram operação utilizando o COTC. Existem diversas estratégias na hora de se montar uma planta de refinaria integrada, considerando a carga de matéria-prima e o produto final desejado, no entanto todas elas possuem em comum a utilização de uma quantidade reduzida de processos, o que resulta em petroquímicos que são mais baratos de produzir e que ao mesmo tempo reduz as emissões de gás carbônico. Adotar a tecnologia COTC fornece às refinarias a oportunidade de uma operação integrada que permite o alinhamento com o aumento da demanda por petroquímicos e diminuição da demanda por combustível.

A técnica apresentada na imagem abaixo é utilizada pela empresa Saudi Aramco e integra hidrocraqueamento com steam cracking.

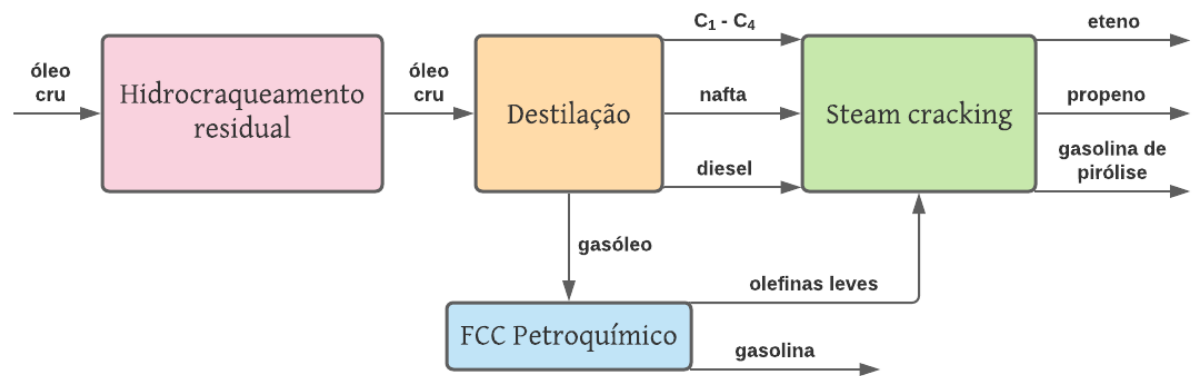


Figura 5 - Estrutura simplificada da refinaria da Saudi Aramco. Autoria própria com base nos dados fornecidos pela literatura utilizada.

O hidrocraqueamento residual transforma o resíduo de vácuo em diesel e querosene através de processos de craqueamento com injeção de hidrogênio. A carga, após ser misturada ao hidrogênio e aquecida, é injetada em uma série de vasos contendo um catalisador que no primeiro reator irá remover os metais e nos reatores subsequentes irá remover os sulfatos. É similar ao hidrocraqueamento comum, com a particularidade de ser capaz de processar uma carga mais pesada, impactando em um maior custo de implementação e maior complexidade operacional.

5. CONCLUSÃO

Apesar da crescente exploração de campos com óleos médios e leves nas camadas do pré-sal, o país ainda possui exploração em campos maduros detentores de óleos mais pesados. A maioria das refinarias do país ainda não é capaz de refinar essas frações de óleo em cargas úteis para a petroquímica, nem podem suprir a demanda por outros derivados. Como nossos principais petroquímicos básicos são formados através do processo de pirólise, que possui restrições a cargas pesadas que aumentam a formação do coque, a alternativa mais viável a curto e médio prazo para contornar esse problema e aproveitar uma maior fração do nosso óleo é utilizar o FCC petroquímico. Esse processo é capaz de produzir olefinas a partir de cortes mais pesados de óleo e pode ser facilmente ajustado com a demanda do mercado.

No cenário a longo prazo é iminente que o segmento petrolífero passe por uma total reformulação durante a transição da matriz energética, a tendência é que os países comecem a aumentar a utilização de fontes mais limpas de energia e os combustíveis fósseis sejam deixados de lado. O futuro do petróleo está justamente nos produtos petroquímicos, que tendem a aumentar a demanda de acordo com o crescimento da economia, de maneira que as refinarias precisam se adequar a essa realidade se quiserem manter sua posição na cadeia de competitividade global. A solução que já começou a ser aplicada por grandes empresas é o desenvolvimento de tecnologias COTC, flexibilizando o refino para que seja possível a produção de uma grande variedade de petroquímicos básicos.

A importância do segmento petroquímico e a forma como está organizado nos dias atuais é extremamente fundamental, visto que faz tempo que o petróleo deixou de ser apenas um combustível e passou a ser a matéria prima para a produção de bens de consumo, ficando mais presente no nosso cotidiano com o passar dos anos. Tentar imaginar um mundo sem os benefícios da indústria petroquímica seria o mesmo que alterar totalmente os hábitos da população, numa reformulação completa da sociedade como um todo.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. *Encarte de Consolidação da Produção – 2020*. Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural, fev. 2021.

ALMEIDA, A. C. F., *O aprendizado tecnológico brasileiro nas áreas de exploração e exploração de petróleo*. Revista Petro & Gás, jun.1990.

BASTOS, V. D., *Desafios da petroquímica brasileira no cenário global*. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 29, p. 321-358, mar. 2009.

BRASIL, N. I. do; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. (Orgs.), *Processamento de petróleo e gás: Petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente*. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CERQUEIRA, V., HEMAIS, C. A., *Estratégia Tecnológica e a Indústria Brasileira de Transformação de Polímeros*. Polímeros, São Carlos, v. 11, n. 3, p. 7-10, set. 2001.

COUTANT, R., *A Influência do Pré-Sal na Política Externa Brasileira (2003- 2014)*. Tese em Relações Internacionais. Instituto Superior de Ciências Sociais e Políticas. Universidade de Lisboa, Portugal. 2015. 64p.

DIAS, J.L.M., QUAGLINO, M. A., *A questão do petróleo no Brasil, uma história da Petrobras*. CPDOC/SERINST, Fundação Getúlio Vargas - Petrobras, 213p. 1993.

FARAH, M. A., *Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade*. Petrobras. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

FELIPE, E. S., *Mudanças institucionais e estratégias empresariais: A trajetória e o crescimento da Petrobras a partir da sua atuação no novo ambiente competitivo (1997-2010)*. Tese (Doutorado em Economia) – Instituto de Economia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

FURTADO, A. T.; MARZANI, B. S; PEREIRA, N. M., *Política de compras da indústria do petróleo e gás natural e a capacitação dos fornecedores no Brasil: o mercado de equipamentos para o desenvolvimento de campos marítimos*. In: Projeto CTPETRO/Tendências Tecnológicas, Rio de Janeiro, 2003.

GAUTO, M. A., *Petróleo e gás: princípios de exploração, produção e refino*. Porto Alegre: Bookman, 2016.

GOMEZ COBO, A.J., *Desidratação catalítica do etanol a éter etílico em alumina*. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Campinas, Campinas, SP, 159f, 1985.

GOMES, G.; DVORSAK, P.; HEIL, BARROS, T.B., *Indústria petroquímica brasileira: situação atual e perspectivas*. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 21, p. 75-104, mar. 2005.

HENNING, L. A., *Descaminhos da Política Energética no Brasil: Energias Renováveis, Gás de Xisto e a Entrega do Pré-Sal*. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geografia da UFSC, 2019.

LEITE, F. R. D. *As participações governamentais na indústria do petróleo sob a perspectiva do Estado-Membro: Importância econômica, natureza jurídica e possibilidade de fiscalização direta*. Revista DireitoGV. São Paulo, p. 527-548, jul./dez., 2009.

LUCCHESI, C. F., *Petróleo*. Estud. av., São Paulo, v. 12, n. 33, p. 17-40, ago. 1998.

MACEDO E SILVA, A. C., *Petrobras: A consolidação do monopólio estatal e a empresa privada (1953-1964)*. Dissertação (Mestrado em Economia) – Instituto de Economia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1985.

MACHADO, A. C. C., *O que o pré-sal traz de novo para o país no sistema internacional*. Dissertação (Mestrado em Economia) – Instituto de Economia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

MARTINEZ, P., COLACIOS, R., *História ambiental do Pré-Sal: meio ambiente e mudanças sociais em São Paulo (2007-2016)*. Historia Ambiental Latinoamericana y Caribeña (HALAC) revista de la Solcha, v.6, n.2, p.263-277, mar. 2017.

MILANI, E. J. et al., *Petróleo na margem continental brasileira: geologia, exploração, resultados e perspectivas*. Rev. Bras. Geof., São Paulo, v. 18, n. 3, p. 352-396, 2000.

MONTENEGRO, R. S. P., MONTEIRO FILHA, D.C., GOMES, G., *Indústria petroquímica brasileira: em busca de novas estratégias empresariais*. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, mar. 1999.

MORAIS, J. M., *Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore*. Brasília: Ipea-Petrobras, 2013.

MOTTA RIBEIRO, A. C., SILVA FILHO, A.P., *Perspectiva da indústria petroquímica no Brasil*. Rio de Janeiro, IPEA, Relatório de Estudos para o Planejamento, nº 9, 1974.

NASSIF, L., *Petróleo é nosso, página esquecida da história.*, Folha de São Paulo (02/10/83).

PAULA, J.E.G., *Intervenção estatal e petróleo*. Dissertação (Mestrado em Direito Econômico e Financeiro) – Faculdade de Direito, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

PEYERL, D., *A contribuição do Conselho Nacional do Petróleo e da Petrobras na formação de profissionais para a exploração do petróleo no Brasil*. 260 p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências, Campinas, SP, 2014.

POSTALI, F. A. S., NISHIJIMA, M., *Distribuição das rendas do petróleo e indicadores de desenvolvimento municipal no Brasil nos anos 2000*. *Estud. Econ.*, São Paulo, v. 41, n. 2, p. 463-485, jun. 2011.

POSTALI, F. A. S. *Renda mineral, divisão de riscos e benefícios governamentais na exploração de petróleo no Brasil*. Rio de Janeiro: BNDES, 2002.

ROCHA, E., *Petróleo: do monopólio à entrega*. Coleção Cadernos do Povo, nº 1 (São Paulo Ed. Quilombo, 1982).

SCHUTTE, G.R., *Panorama do Pré-Sal: desafios e oportunidades* (Texto para discussão 1791), Brasília, Brasil: IPEA, 2012.

SEABRA, A. A., et al., *A promissora província petrolífera do pré-sal*. *Rev. direito GV*, São Paulo, v. 7, n. 1, p. 57-74, jun. 2011.

SME/BA - Secretaria de Minas e Energia da Bahia. *Complexo Petroquímico de Camaçari: plano diretor*. 1974.

SUAREZ, M. A., *A evolução da indústria petroquímica brasileira e o modelo tripartite de empresa*. *Revista de Economia Política*, vol.3, Nº3, jul/set, 1983.

TORRES, E. M. M., *A Evolução da Indústria Petroquímica Brasileira*. *Química Nova*, v. 20, n. SPE, p. 49-54, 1997.

TSALIK, S.; SCHIFFRIN, A. (Orgs.), *Reportando o petróleo. Um guia jornalístico sobre energia e desenvolvimento*. Revenue Watch. Open Society Institute. NewYork. Initiative for Policy Dialogue, 2005.