

An aerial photograph of a large industrial complex, likely a refinery or chemical plant. The facility features numerous tall smokestacks, complex piping systems, and large storage tanks. Plumes of white steam or smoke are rising from several points within the plant. The background shows a flat landscape with some greenery and distant structures under a clear sky. The bottom half of the image is overlaid with a blue gradient that contains the title text.

Processos Industriais Inorgânicos

Processos Industriais Inorgânicos

Alexandre Diório

Ramon Kenned de Sousa Almeida

© 2018 por Editora e Distribuidora Educacional S.A.
Todos os direitos reservados. Nenhuma parte desta publicação poderá ser reproduzida ou transmitida de qualquer modo ou por qualquer outro meio, eletrônico ou mecânico, incluindo fotocópia, gravação ou qualquer outro tipo de sistema de armazenamento e transmissão de informação, sem prévia autorização, por escrito, da Editora e Distribuidora Educacional S.A.

Presidente

Rodrigo Galindo

Vice-Presidente Acadêmico de Graduação e de Educação Básica

Mário Ghio Júnior

Conselho Acadêmico

Ana Lucia Jankovic Barduchi

Camila Cardoso Rotella

Danielly Nunes Andrade Noé

Grasiele Aparecida Lourenço

Isabel Cristina Chagas Barbin

Lidiane Cristina Vivaldini Olo

Thatiane Cristina dos Santos de Carvalho Ribeiro

Revisão Técnica

Roberta Lopes Drekenner

Editorial

Camila Cardoso Rotella (Diretora)

Lidiane Cristina Vivaldini Olo (Gerente)

Elmir Carvalho da Silva (Coordenador)

Leticia Bento Pieroni (Coordenadora)

Renata Jéssica Galdino (Coordenadora)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Diório, Alexandre
D593p Processos industriais inorgânicos / Alexandre Diório,
Ramon Kenned de Sousa Almeida. – Londrina : Editora e
Distribuidora Educacional S.A., 2018.
208 p.

ISBN 978-85-522-0764-1

1. Processos industriais. 2. Compostos inorgânicos.
I. Diório, Alexandre. II. Almeida, Ramon Kenned de Sousa.
III. Título.

CDD 660

Thamiris Mantovani CRB-8/9491

2018
Editora e Distribuidora Educacional S.A.
Avenida Paris, 675 – Parque Residencial João Piza
CEP: 86041-100 – Londrina – PR
e-mail: editora.educacional@kroton.com.br
Homepage: <http://www.kroton.com.br/>

Sumário

| | |
|--|------------|
| Unidade 1 Processos de fabricação de ácidos inorgânicos | 7 |
| Seção 1.1 - Ácido sulfúrico | 9 |
| Seção 1.2 - Ácido clorídrico | 23 |
| Seção 1.3 - Ácido nítrico | 37 |
| | |
| Unidade 2 Produção de fertilizantes | 53 |
| Seção 2.1 - Amônia | 55 |
| Seção 2.2 - Ácido fosfórico | 71 |
| Seção 2.3 - Superfosfatos | 86 |
| | |
| Unidade 3 Produção de cloro e dos álcalis | 101 |
| Seção 3.1 - Processos Industriais Inorgânicos | 103 |
| Seção 3.2 - Barrilha | 119 |
| Seção 3.3 - Compostos de Sódio | 135 |
| | |
| Unidade 4 Outros processos inorgânicos | 151 |
| Seção 4.1 - Vidro | 153 |
| Seção 4.2 - Cimento | 170 |
| Seção 4.3 - Cerâmica | 185 |

Palavras do autor

A produção de substâncias químicas que independem do carbono é denominada de processo inorgânico. As indústrias de processos inorgânicos atuam como base para outros processos industriais e, por isso, é de fundamental importância que você, aluno e futuro engenheiro ou químico, tenha conhecimento dos processos produtivos, dos equipamentos empregados e das operações unitárias presentes. Com isso, ao final deste estudo, você estará apto a realizar a análise e a avaliação dos principais processos químicos industriais inorgânicos.

A disciplina inicia na Unidade 1 introduzindo os processos industriais de síntese dos principais ácidos inorgânicos, que são o ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico. Segue-se a Unidade 2, com explicações sobre a produção da amônia, do ácido fosfórico e do superfosfato, os quais são necessários à indústria dos fertilizantes. A Unidade 3, por sua vez, apresenta os processos que envolvem o cloro, a soda e a barrilha. Terminamos nosso estudo com a Unidade 4, referente às características da produção de vidros, cimentos e materiais cerâmicos.

É devido à importância de tais processos inorgânicos para os diversos setores da economia que encorajamos você a estudar assiduamente todas as unidades deste material. Seja curioso sobre cada etapa de produção, procurando entender os equipamentos necessários e como as reações químicas são empregadas em favor dos processos inorgânicos. Além disso, como no futuro você poderá atuar em diferentes indústrias químicas, encorajamos que durante o seu estudo você seja flexível em converter o conhecimento de uma seção para outra, visto que existem semelhanças entre os processos inorgânicos apresentados neste material.

Processos de fabricação de ácidos inorgânicos

Convite ao estudo

Talvez você já tenha utilizado o ácido clorídrico ou outro ácido inorgânico em laboratório ou, então, realizado o balanço estequiométrico da reação química entre o dióxido de enxofre e o oxigênio ($\text{SO}_{2(g)} + 1/2\text{O}_{2(g)} \leftrightarrow \text{SO}_{3(g)}$), por exemplo, mas você já se perguntou como o ácido clorídrico foi parar ali em cima da bancada do laboratório ou como a reação química balanceada é realizada industrialmente?

Esta unidade de ensino irá lhe mostrar como os ácidos inorgânicos mais comuns são sintetizados dentro de uma indústria química e como as reações químicas são trabalhadas de modo a fornecer o produto desejado. Assim, você será capaz de realizar a análise dos processos de fabricação dos ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico.

Conhecer as etapas de fabricação dos ácidos inorgânicos e saber analisar o processo é importante, pois as indústrias químicas, de modo geral, empregam muitos profissionais para operarem seus processos, concentrando os profissionais qualificados nas operações produtivas e terceirizando os serviços auxiliares para empresas prestadoras de consultoria.

Portanto, imagine que você trabalha em uma empresa de engenharia fornecendo três consultorias: a especificação do processo de contato para a produção de ácido sulfúrico, o projeto de uma linha de produção de ácido clorídrico e o detalhamento da síntese de ácido nítrico e compostos nitrogenados. Você, como consultor responsável, deverá ter o conhecimento dos processos químicos e físicos necessários à conversão dos reagentes em produtos, entender o funcionamento dos equipamentos que compõem a linha de produção e suas

condições de operação para entregar ao cliente a solução de cada consultoria apresentada.

Com isso em mente, convidamos você, caro aluno, a se informar, em linhas gerais, sobre os locais onde os ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico são aplicados industrialmente, desenvolvendo uma visão ampla da importância de se conhecer os processos de produção desses ácidos.

Seção 1.1

Ácido sulfúrico

Diálogo aberto

Aqui começamos o estudo da produção industrial do ácido sulfúrico. Com certeza você já deve ter ouvido falar do poder corrosivo e tóxico desse ácido, mas sabia que ele está presente diariamente na sua vida? Se você andou de carro hoje, então, o ácido participou do seu cotidiano, pois ele é utilizado no refino do petróleo e na purificação da gasolina que movimentou o veículo.

Para entendermos a importância de se conhecer sua fabricação, vamos imaginar que você acabou de ser contratado por uma empresa de serviços de consultoria para indústrias químicas. Durante uma consultoria na unidade produtora de ácido sulfúrico de uma indústria, você deparou com a seguinte situação: existem disponíveis grandes quantidades de soluções aquosas de ácido sulfúrico nas concentrações de 10%, 25%, 33%, 50% e 75%. A indústria necessita de soluções ácidas a 12% e 85%, que são as concentrações nas quais a empresa comercializa o ácido. Como você produziria tais soluções? Sabe-se que o ácido 12% pode ser obtido por diluição das soluções disponíveis. Porém, a solução de 85% deve ser fabricada. O método de contato é adequado? Como é o processo de produção, suas reações e operações? O ácido sintetizado é puro ou não? Ao final deste estudo você será capaz de responder a essas questões e a muitas outras a respeito desse ácido. Com isso, entenderá a sua importância industrial.

Não pode faltar

Agora você irá aprender os processos de obtenção do enxofre na sua forma elementar e como ele é transformado em ácido sulfúrico. Você aprenderá que o enxofre precisa ser recuperado durante a produção do ácido sulfúrico, pois se fosse eliminado para o ambiente, causaria danos ambientais graves. Por último, você irá aprender sobre as propriedades do ácido sulfúrico e compreender o método de contato para sua produção. Isso lhe dará condições suficientes de

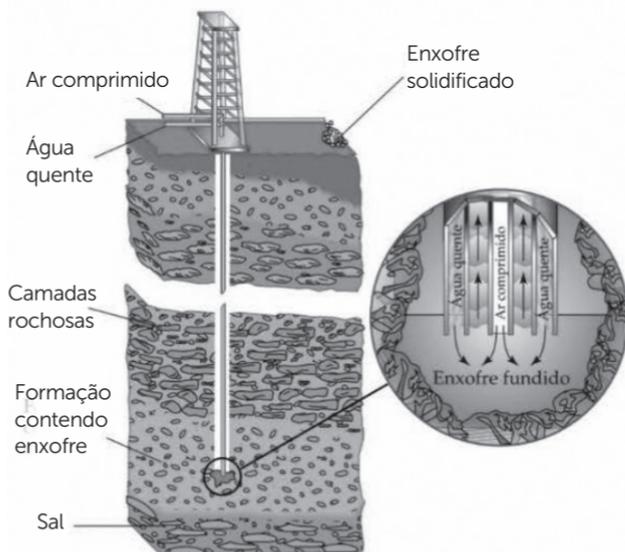
responder aos questionamentos que porventura sejam feitos quando você for consultor. Então, vamos lá!

Obtenção do enxofre – mineração

A primeira etapa na obtenção da matéria-prima para a fabricação do ácido sulfúrico é a mineração do enxofre a partir de rochas localizadas no subsolo, a uma profundidade de até 760 m. O método de exploração denomina-se Processo Frasch, e foi desenvolvido aproximadamente 130 anos atrás, de acordo com Shreve e Brink Jr. (1997).

O enxofre, por ser um elemento de baixo ponto de fusão, liquefaz-se em contato com água quente. Por isso, água superaquecida é bombeada para o subsolo por meio de um sistema de tubulações coaxiais (um tubo central com outra tubulação ao seu redor, formando uma região anular e um terceiro tubo exterior a ambos), conforme mostrado na Figura 1.1. Uma vez que o enxofre é liquefeito, injeta-se ar comprimido no poço de mineração. O ar comprimido cria um gradiente de pressão entre o fundo do poço e a superfície, causando, dessa forma, a expulsão do enxofre líquido para o topo do poço, onde se solidifica e é separado do ar e da água.

Figura 1.1 | Exemplo de mineração de enxofre pelo Processo Frasch



Fonte: Brown et al. (2005, p. 824).

A mineração de rochas não é o único meio pelo qual as indústrias obtêm o enxofre e compostos sulfurosos. O enxofre também se faz presente (na forma de gás sulfídrico – H_2S) no gás natural, biogás, petróleo cru e no carvão, podendo ser separado desses gases por processos adequados.

Por meio da combustão de tais materiais, óxidos tóxicos e poluentes são liberados para o ambiente e podem causar severo desequilíbrio ambiental. Atualmente, orientadas por interesses econômicos e ambientais, as indústrias realizam a remoção do gás sulfídrico desses materiais e, com isso, obtêm o enxofre elementar em detrimento da mineração de rochas.

É importante você se atentar para o poder ácido do gás sulfídrico (também conhecido como sulfeto de hidrogênio). Esse poder ácido e corrosivo tem origem na dissociação dos íons H^+ presentes no ácido quando em solução. Por isso, antes que os gases combustíveis (gás natural, gás de síntese e biogás) sejam utilizados industrialmente, é necessário remover o H_2S de sua composição, pois, caso contrário, haveria danos severos às linhas de processo e equipamentos, além dos problemas ambientais, riscos aos trabalhadores e diversos outros.



Pesquise mais

Para saber mais sobre o processo de remoção do enxofre, chamado dessulfurização, de gases de coqueria (carvão), do refinamento de petróleo cru e do gás natural, leia:

CASTELLAN, J. L.; CHAZAN, D. T.; D'AVILA, M. L. Dessulfuração em termoelétricas a carvão: o caso da usina de Candiota II. In: CONGRESSO DE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA EM ENERGIA ELÉTRICA, 2., 2003, [s.l.].

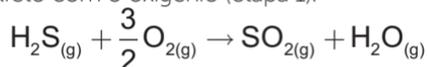
Anais do II Citenel, [s.l.], 2003, p. 330-338. Disponível em: <<http://www.mfap.com.br/pesquisa/arquivos/20090427174234-Dessulfuracao%20em%20Termoeletricas%20a%20Carvao%20O%20Caso%20da%20Usina%20de%20Candiota%20II.pdf>>. Acesso em: 8 set. 2017.

Até o momento, vimos que as empresas obtêm o enxofre a partir da mineração de rochas subterrâneas ou obtêm esse elemento unido ao hidrogênio pelo processo de dessulfurização. Além desses dois métodos, o enxofre também pode ser recuperado dentro de um mesmo processo industrial, e é isso que vamos estudar agora.

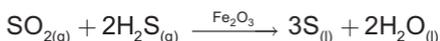
Portanto, vamos aprofundar o nosso entendimento sobre o processo industrial de recuperação do enxofre na forma de sulfeto pelo processo denominado de recuperação Claus.

Exemplificando

De acordo com Shreve e Brink Jr. (1997), o processo Claus remove o sulfeto de hidrogênio dos gases combustíveis, transformando-o em SO_2 , usado na produção do ácido sulfúrico. Esse processo é uma reação exotérmica de oxidação do sulfeto com o oxigênio (etapa 1).

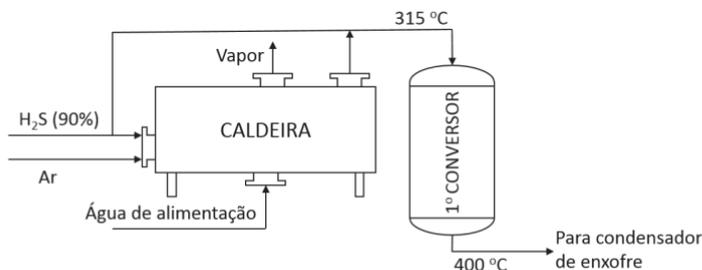


No entanto, pode-se modificar o processo industrial e transformar o dióxido de enxofre em enxofre elementar por meio de uma segunda etapa reacional catalisada pelo óxido de ferro III.



A primeira reação é exotérmica e produz vapor. É realizada em uma caldeira alimentada com uma corrente de ar e outra de H_2S . O produto da primeira reação (corrente que sai pelo topo da caldeira) é misturado com a mesma alimentação de sulfeto de hidrogênio que alimentou a caldeira, seguindo para um conversor onde ocorrerá a segunda reação, que também é exotérmica. O processo é mostrado na Figura 1.2.

Figura 1.2 | Início do processo Claus de recuperação de H_2S



Fonte: adaptada de Shreve e Brink Jr. (1997, p. 263).

Poluição causada por enxofre

Infelizmente, o processo Claus não é capaz de recuperar integralmente todo o enxofre presente nos processos industriais. Por isso, uma pequena porcentagem de enxofre e de seus compostos atingem, mais cedo ou mais tarde, os corpos hídricos e a atmosfera. A

fim de evitar uma grave contaminação ambiental, cada país desenvolveu leis apropriadas com a finalidade de regulamentar as emissões de enxofre e seus compostos no ambiente.

É importante lembrar que a legislação ambiental tem se tornado cada vez mais rigorosa, impondo, portanto, que as indústrias tratem seus efluentes e, dessa forma, atenuem o impacto causado ao ambiente.



Refleta

No castelo Herten, localizado na Alemanha, existe uma estátua de mármore que ficou famosa devido aos danos sofridos pela poluição atmosférica dos compostos de enxofre. Com base nas reações estudadas até o momento, de que forma os compostos sulfurosos se relacionam com o fenômeno da chuva ácida?

Uma vez que o ácido sulfúrico tenha sido comercializado e utilizado, ele não pode ser descartado no ambiente devido à sua carga poluidora e toxicidade. É comum reutilizar o ácido sulfúrico usado quando a contaminação do ácido usado não é elevada e, para isso, ele pode ser novamente encaminhado para uma usina de contato e reconcentrado em um concentrador a ar.

Ácido sulfúrico

Nosso interesse principal nesta seção é entender os princípios que norteiam a produção do ácido sulfúrico. Para isso, além de conhecer a matéria-prima necessária à fabricação desse ácido, você também precisa conhecer as propriedades e características do produto que irá produzir.



Pesquise mais

Para saber um pouco sobre as propriedades do ácido sulfúrico, leia as páginas 265 e 266 do capítulo indicado a seguir.

SHREVE, R. N.; BRINK JUNIOR, J. A. Enxofre e ácido sulfúrico. In: _____. **Indústrias de processos químicos**. 4. ed. Tradução: Horácio Macedo. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1997, p. 261-279.

Leia também as páginas 825 a 827 do capítulo indicado a seguir.

BROWN, T. L. et al. Química dos não-metais. In: _____. **Química a ciência central**. 9. ed. Tradução: Robson Mendes Matos. São Paulo: Editora Pearson Prentice Hall, 2005, p. 805-855.

Atualmente, o ácido sulfúrico é utilizado em vários processos industriais e, devido à sua ampla aplicabilidade, tornou-se uma substância inorgânica de significativa importância na indústria e na economia. No passado, sua importância havia crescido a tal ponto que seu consumo foi utilizado como parâmetro do desenvolvimento industrial de um país. Porém, os processos industriais foram sofrendo modificações a fim de, cada vez mais, recuperar maiores quantidades do ácido e, também, alterações que substituíssem o seu emprego, como foi o caso, por exemplo, do ácido clorídrico na decapagem do aço, de acordo com Büchel et al. (2000).



Pesquise mais

Possivelmente, a primeira síntese do ácido sulfúrico ocorreu há centenas de anos, porém, o primeiro registro do fenômeno data do século XV, por meio da reação do salitre com o enxofre. Com o passar do tempo, novas técnicas e equipamentos foram desenvolvidos, como a câmara de chumbo, bem como a torre de Gay-Lussac e de Glover, ambas empregadas na síntese desse ácido em baixas concentrações (atualmente esse processo é considerado obsoleto). O processo de contato para a síntese do ácido sulfúrico concentrado foi originado na Inglaterra, em 1831, e é utilizado até os dias atuais, porém, com algumas modificações desde a sua ideia primordial, como apontam Shreve e Brink Jr. (1997).

O processo de contato para síntese do ácido sulfúrico

Até o momento, lhes foram apresentados os métodos de obtenção do enxofre, os problemas de poluição que ele e os compostos sulfurosos causam, caso não sejam recuperados das correntes de processo e, também as propriedades e importância do ácido sulfúrico. Agora, vamos examinar o método de fabricação.

Industrialmente, o processo de síntese do ácido sulfúrico é denominado de processo de contato. O ponto de partida para a produção desse ácido é o dióxido de enxofre. Porém, ao invés de utilizar

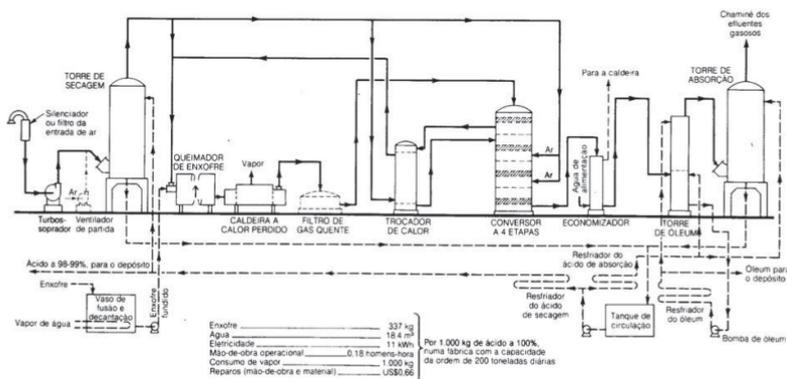
o dióxido de enxofre diretamente, algumas usinas podem realizar a combustão do enxofre elementar e, desse modo, obter o SO_2 .



Uma vez que o enxofre elementar é descarregado nas usinas de contato, faz-se a fundição do mesmo para o estado líquido, visto que isso facilita sobremaneira o transporte (escoamento) do material ao longo do processo de contato. A prática mais comum, no entanto, é que o enxofre elementar seja fornecido para a empresa já no seu estado fluido, seguindo, então, diretamente para uma etapa de remoção de cinzas por meio da filtração. Para a etapa de queima do enxofre, deve-se empregar ar de combustão desidratado, pois ele não pode conter umidade, a fim de evitar-se a corrosão dos equipamentos e das tubulações do processo. Somente então, o enxofre fluido é alimentado ao queimador da caldeira com ar desidratado por um bocal atomizador, como apontam Shreve e Brink Jr. (1997).

Vamos ver na Figura 1.3 o layout da produção de ácido sulfúrico por uma usina a contato e, na sequência, entender as demais etapas do processo.

Figura 1.3 | Fluxograma de fabricação do ácido sulfúrico pelo processo de contato convencional



Fonte: Shreve e Brink Jr. (1997, p. 268).



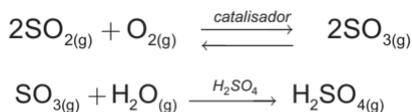
Refleta

Uma usina de contato pode apresentar um layout, ou seja, uma sequência de operações unitárias e conversões químicas que depende do tipo

de matéria-prima fornecida. Portanto, será que toda usina de contato apresenta as mesmas operações e conversões? Para auxiliá-lo, leia as páginas 268, 269 e 272 do capítulo indicado a seguir.

SHREVE, R. N.; BRINK JUNIOR, J. A. Enxofre e ácido sulfúrico. In: _____. **Indústrias de processos químicos**. 4. ed. Tradução de Horácio Macedo. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1997, p. 261-279.

Até o momento já analisamos a primeira parte do processo de contato apresentado na Figura 1.3, ou seja, desde o fornecimento de enxofre para a usina até a caldeira a calor perdido, passando pela torre de secagem e o queimador de enxofre. A partir do momento em que o enxofre elementar foi oxidado e transformado em dióxido de enxofre, todo o processo de contato restante baseia-se em duas reações químicas, a saber: a oxidação do dióxido de enxofre em trióxido de enxofre com posterior conversão em ácido sulfúrico, conforme Büchel et al. (2000).



A oxidação do SO_2 , assim como todas as outras reações do processo de síntese do ácido sulfúrico, é exotérmica, e o calor liberado é empregado na a produção de vapor superaquecido. Por isso, os produtos das reações de síntese do ácido sulfúrico são encaminhados a trocadores de calor, superaquecedores de vapor ou caldeiras, aumentando a eficiência energética da produção. Além disso, as temperaturas das correntes reacionais são ajustadas de acordo com o necessário para a etapa de conversão catalítica, de acordo com Shreve e Brink Jr. (1997).



Exemplificando

Observe que a oxidação do dióxido de enxofre é uma situação de equilíbrio químico, ou seja, a reação ocorre tanto no sentido de produção como no sentido de consumo do SO_3 . O interesse industrial é sempre obter o máximo possível de produto, ou seja, a reação inversa é indesejada e objetiva-se realizar a oxidação do dióxido em SO_3 . Com isso em mente, podemos maximizar a produção do trióxido de enxofre por meio da remoção contínua do SO_3 (princípio de Le Chatelier).

Além disso, podemos diminuir a temperatura do processo, visto que a reação direta é exotérmica, ou seja, o abaixamento da temperatura desloca o equilíbrio químico no sentido de aumentar a concentração dos produtos. Porém, é preciso lembrar que a velocidade da reação é proporcional ao aumento de temperatura, ou seja, temperaturas baixas produzem reações lentas. É por esse motivo que o conversor químico da Figura 1.3 possui quatro etapas. Entre cada etapa do conversor, a temperatura das correntes reacionais é ajustada, favorecendo a conversão global.

A maximização da conversão também se dá maximizando a proporção O_2 / SO_2 e, também, controlando a composição e quantidade de catalisador presente no leito do conversor, como apontam Shreve e Brink Jr. (1997).

A última etapa do processo de contato é a concentração do trióxido de enxofre produzido em coluna absorvedora contendo o ácido sulfúrico concentrado, visto que este é o melhor agente absorvedor do SO_3 . Dessa forma, são formadas as soluções de ácido sulfúrico com SO_3 suficiente para formar a concentração do ácido, digamos 98%, chamado de óleo.



Assimile

Um óleo com X% é uma solução de ácido sulfúrico e trióxido de enxofre de tal forma que em 100 kg de solução estão contidos X kg de SO_3 e $(100 - X)$ kg de H_2SO_4 . Portanto, a diluição desse óleo em água forneceria mais de 100 kg de ácido sulfúrico.

Com isso, concluímos nosso estudo sobre o processo de fabricação de ácido sulfúrico. Lembrando rapidamente, vimos que o enxofre pode ser obtido por mineração de rochas ou ser recuperado de gases combustíveis por dessulfurização. O enxofre e os compostos sulfurados apresentam grande potencial poluidor e por isso precisam ser recuperados pelo processo Claus, melhorando, também, a eficiência econômica da indústria. A síntese do ácido sulfúrico baseia-se, fundamentalmente, na conversão catalítica do SO_2 em SO_3 com posterior absorção com a água ácida. Finalmente, você aprendeu que o ácido sulfúrico é vendido na forma de solução concentrada denominada óleo.

Sem medo de errar

Durante uma consultoria a uma usina química, encontramos ácido sulfúrico em várias concentrações, porém, queríamos obter ácido nas concentrações de 12% e 85%.

O ácido 12% é fácil de ser obtido com as soluções aquosas presentes, por exemplo: poderíamos diluir a solução de 25%. Dessa forma, para produzir uma tonelada de ácido 12%, deveríamos misturar:

$$m_{12\%} \times C_{12\%} = m_{25\%} \times C_{25\%},$$

em que m representa a massa e C a concentração das soluções.

Dessa forma, queremos determinar $m_{25\%}$ para $m_{12\%}$ unitário.

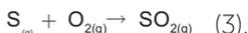
$m_{25\%} = \frac{1 \text{ ton} \times 0,12}{0,25} = 0,48 \text{ ton} = 480 \text{ kg}$ de ácido 25% (adicinar 520 kg de água).

Para obter o ácido na concentração de 85%, precisamos avaliar as soluções disponíveis. Como todas as demais soluções são em concentrações menores que 85%, não é possível realizar diluição com água nem a mistura de duas soluções com concentrações diferentes. Nesse caso, podemos resolver essa situação de duas maneiras distintas:

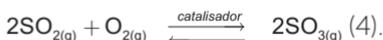
- 1) Por meio de um óleo apropriado.
- 2) Através de uma solução aquosa do ácido sulfúrico preferencialmente na concentração desejada ou maior para, então, realizar uma diluição, conforme visto anteriormente.

Como, neste caso, estamos no setor de produção de ácido sulfúrico de uma indústria química, temos disponível o processo de contato e, logo, este processo é apropriado para a obtenção do óleo concentrado. Vamos ver a situação da obtenção do óleo 40% pelo processo de contato.

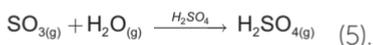
Como vimos, a fabricação desse óleo envolverá o uso de enxofre elementar fundido e ar de secagem desidratado. Seguirá a etapa de oxidação do enxofre pela reação:



Na sequência, o dióxido será convertido em trióxido de enxofre em conversor de quatro etapas, em que, entre cada etapa, haverá troca de calor das correntes para favorecer a conversão da reação e, dessa maneira, será maximizada a formação do trióxido. A reação é:



Por fim, o trióxido de enxofre é absorvido em uma solução de ácido sulfúrico e SO_3 , conforme a reação a seguir:



Dependendo da concentração do óleo, pode ser necessário realizar duas etapas de absorção. Nesse caso, o processo de contato é chamado de processo de contato a dupla absorção.

Uma vez que o óleo 40% foi obtido, precisamos saber quanto de ácido sulfúrico ele é capaz de fornecer e, então, a quantidade de água necessária para sua diluição até a concentração necessária.

No óleo 40% existe 40 kg de SO_3 com massa molar de 80 g/mol, então, existem 500 mols.

$$\text{mol}_{\text{SO}_3} = \frac{40000 \text{ g}}{80 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 500 \text{ mols}$$

A reação com água para a formação do ácido sulfúrico é $\text{SO}_{3(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_{4(g)}$. Portanto, os 500 mols formam 500 mols de ácido sulfúrico com massa de

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 500 \text{ mols} \times 98 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 49000 \text{ g} = 49 \text{ kg}.$$

Como no óleo já existiam 60 kg do ácido, o total formado é 109 kg de ácido. Para atingir a concentração de 85%, precisamos adicionar quanto de água?

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times C_{100\%} = (m_{\text{H}_2\text{SO}_4} + m_{\text{H}_2\text{O}}) \times C_{85\%}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(C_{100\%} - C_{85\%})}{C_{85\%}} \times m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{(1,00 - 0,85)}{0,85} \times 109 \text{ kg} = 19,24 \text{ kg}$$

Portanto, cada 100 kg de óleo 40% são capazes de fornecer 109 kg de ácido sulfúrico, que, ao serem diluídos com 19,24 kg de água produzem 128,24 kg de solução aquosa de ácido sulfúrico na concentração de 85%, que é a necessária para satisfazer a necessidade do cliente.

Desse modo, você pode responder ao seu cliente que fique tranquilo, pois os ácidos que ele vende podem ser facilmente obtidos pelo processo de contato. Para a solução de 12%, basta adicionar 520 kg de água, na solução 25%, e para o ácido fumegante será necessário empregar o método de contato com produção de óleo 40%, ou seja, realizar a queima do enxofre, a conversão catalítica dos óxidos produzidos, finalizando na coluna absorvedora de óleo 40%.

Comercialização de ácido sulfúrico fumegante

Descrição da situação-problema

Visando vender ácido sulfúrico fumegante para empresas que fabricam fertilizantes, explosivos e tintas, de modo a ganhar uma fatia maior de mercado, a empresa na qual você trabalha gostaria de fabricar óleo na concentração de 105%. A fim de implementar o processo na empresa, seu gestor solicitou que você apresentasse a concentração de saída da torre absorvedora de trióxido de enxofre. Além disso, ele lhe perguntou se seria necessário realizar alterações na linha de produção da planta.

Resolução da situação-problema

Agora que você já é um consultor experiente na produção de ácido sulfúrico e na análise do seu processo de fabricação, ficou fácil afirmar para o cliente que a empresa dele não precisa modificar nada na linha produtiva do processo de contato. Apenas haveria modificação nos parâmetros dos processos, ou seja, das correntes reacionais, a fim de controlar a concentração da torre absorvedora, fazendo com que a concentração de saída seja 105% de ácido sulfúrico.

Vamos, inicialmente, determinar a porcentagem de óleo. Para 100 kg de óleo, temos x kg de SO_3 , que equivalem a $\frac{1000 \times x}{80}$ mols de trióxido de enxofre.

O enxofre reage estequiometricamente com a água, formando o mesmo número de mols do ácido sulfúrico, cuja massa será:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1000 \times x}{80} \text{ mol} \times 109 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \frac{109 \times 1000}{80} \times x = \frac{109}{80} \times x \text{ kg}$$

Portanto, a massa total de ácido é $(100 - x) + \frac{109}{80} x$ kg de ácido sulfúrico.

Como a solução é 105%, então, temos:

$$1,05 = \frac{(100 - x) + \frac{109}{80} \times x}{100} \rightarrow 105 = \left(\frac{109}{80} - 1 \right) \times x \rightarrow$$

$$x = \frac{105 - 100}{\frac{109}{80} - 1} = 13,79 \text{ kg de SO}_3$$

Portanto, cada 100 kg de óleo produzido deverá conter 13,79 kg de SO_3 absorvidos por meio da torre absorvedora. O processo para essa síntese é o tradicional método de contato, e não serão necessárias alterações na planta industrial.

Faça valer a pena

1. Quando o enxofre elementar é fornecido para uma indústria produtora de ácido sulfúrico, ele é primeiramente liquefeito. Uma vez que o enxofre se encontra no estado fluido, ele segue para uma câmara de queima na qual é alimentado com ar de combustão por meio de um bocal atomizador.

Assinale a alternativa que explica por que o ar de combustão deve ser necessariamente desidratado, ou seja, precisa apresentar a menor umidade possível.

- a) O ar de combustão precisa ser isento de umidade para que o controle de massa seja facilitado no bico atomizador.
- b) Se o ar de combustão possuir umidade, as moléculas de água reagem com o enxofre, formando substâncias ácidas que atacam o equipamento, causando danos aos instrumentos e, possivelmente, acidentes de trabalho.
- c) A presença de umidade no ar de combustão agrega as moléculas de oxigênio, impedindo sua atomização.
- d) A umidade do ar de secagem deve ser removida, pois a água é utilizada em caldeiras para a produção de vapor e energia na planta de contato.
- e) A presença de umidade não causa nenhum prejuízo no processo de contato.

2. O preço estipulado para o ácido sulfúrico comercial se dá conforme a concentração do seu óleo. Quando o óleo, ou seja, o ácido sulfúrico fumegante, apresenta maior concentração, ele apresenta maior potencial para formação de H_2SO_4 . Dessa maneira, quanto maior sua concentração, maior será seu valor de mercado.

Uma empresa tem disponível dois orçamentos para a aquisição de ácido sulfúrico fumegante: óleo 20% a R\$ 75,99 o quilo e óleo 35% a R\$ 92,50 o quilo. Assinale a alternativa que representa a compra mais vantajosa economicamente.

- a) Comprar óleo 20% é mais econômico.
- b) Adquirir óleo 35% é mais vantajoso.
- c) O óleo 35% é preferível, pois ocupa menor volume no estoque.

d) O óleo 35% é adulterado, pois fornece rendimento em ácido maior que 100%.

e) Nenhuma compra é possível, visto que a concentração de ácido sulfúrico é maior que 100%.

3. Na síntese de ácido sulfúrico, emprega-se um reator catalítico de quatro estágios que converte o SO_2 em SO_3 por meio da sua oxidação com oxigênio. O catalisador contido nesse reator tem a função de aumentar a velocidade da reação, favorecendo a obtenção dos produtos, porém, não há nenhuma alteração no equilíbrio químico da reação. No conversor do processo de contato, pode-se empregar as terras diatomáceas com 7% de V_2O_5 como catalisador.

Com o tempo de operação do conversor, é natural que o catalisador perca sua atividade catalítica e precise ser trocado. Supondo que a planta do processo de contato não pode ser inteiramente desligada, deve-se transferir a corrente de alimentação do conversor para outra etapa do processo durante a troca do catalisador. Assinale a alternativa que contém a etapa do processo para a qual se deve desviar a alimentação do reator (SO_2) durante a troca do catalisador.

a) Retornar o dióxido de enxofre para o queimador de enxofre e realizar nova combustão.

b) Deve-se inserir o SO_2 diretamente na coluna absorvedora.

c) O dióxido de enxofre, por estar líquido, pode ser armazenado em tanques.

d) Desviar para o trocador de calor, a fim de recuperar a energia térmica do dióxido de enxofre.

e) Não há necessidade de parar a alimentação do conversor durante a troca de catalisador

Seção 1.2

Ácido clorídrico

Diálogo aberto

Anteriormente, você aprendeu sobre a produção do ácido sulfúrico, desde a obtenção da matéria-prima (enxofre elementar), as reações de conversão em trióxido de enxofre, a sua absorção em soluções do ácido concentrado, até a sua importância industrial. Agora, você irá estudar outro ácido inorgânico, que é tão importante para a indústria quanto o sulfúrico: falaremos do ácido clorídrico. Existe uma relação muito próxima entre o ácido clorídrico e o ser humano, e isto se deve à presença do ácido no nosso estômago, auxiliando na manutenção do pH desse órgão e na digestão das proteínas. Além dessa relação biológica, a produção industrial do ácido clorídrico é importante para o processo de diversas indústrias, movimentando, desse modo, a economia de vários países. Esta importância industrial é o foco nesta seção.

Para que você adquira um conhecimento desse processo de uma forma condizente com a vivência profissional, vamos situá-lo em um ambiente de trabalho hipotético no qual você é o consultor de uma empresa que fornece serviços de consultoria para indústrias químicas. Uma dessas indústrias, de metalurgia, utiliza grandes quantidades de ácido clorídrico para realizar o tratamento de superfícies de peças metálicas. A empresa decidiu fabricar o próprio ácido clorídrico visando aumentar sua competitividade econômica e optou por instalar uma linha produtora desse ácido. Você acompanhará essa instalação como consultor especialista. Antes do início da construção, foi-lhe solicitado pelo supervisor da fábrica a entrega de um relatório preliminar contendo o detalhamento da linha produtiva para nortear os funcionários na implementação da linha do ácido clorídrico.

Como você é o consultor responsável pelo empreendimento de instalação da linha de produção de ácido clorídrico, o seu relatório preliminar deverá deixar claro o que é parte do processo de implementação da linha de ácido clorídrico. Visto que existem várias operações unitárias na síntese do ácido, faremos os seguintes questionamentos: torna-se necessário especificar cada uma dessas

operações e enfatizar a sequência em que ocorrem, fornecendo uma ideia de linearidade da produção? Acrescentar as linhas de processo no relatório é importante para demonstrar onde os insumos são alimentados nos equipamentos e a saída dos produtos e subprodutos? A fim de simplificar o entendimento e facilitar o processo de implementação da linha produtiva, é necessário apresentar o fluxograma de produção do ácido? Faz-se necessário conhecer as reações químicas e em quais equipamentos elas são realizadas? Como é grande o risco de corrosão, faz-se necessária a especificação dos materiais de revestimento dos equipamentos?

Nesta seção você aprenderá os quatro métodos de obtenção do ácido clorídrico, bem como entenderá as reações químicas e as diferenças nos equipamentos empregados em cada método. Você também aprenderá sobre as aplicações desse ácido

Não pode faltar

Para iniciar o nosso estudo sobre o ácido clorídrico, vamos, primeiramente, entender um pouco mais do ácido em si, bem como sobre suas características e propriedades, pois ele é bastante volátil e corrosivo, o que o torna um tanto quanto perigoso. Ao estudar um produto químico, é importante conhecer o seu diagrama de Hommel (diamante do perigo ou diamante de risco), pois nele estão classificadas, em grau de 0 até 4, os riscos à saúde, inflamabilidade, reatividade e riscos específicos do material. Para o HCl, a classificação é, respectivamente, 3, 0, 0 e corrosivo, como aponta Braskem (2004).

O ácido clorídrico é um cloreto de hidrogênio, ou seja, ele é uma molécula biatômica formada por um átomo de hidrogênio e outro de cloro que se unem por meio de uma ligação covalente, ou seja, pelo compartilhamento de um par eletrônico. O hidrogênio é o elemento mais leve que existe na natureza, e o cloro é classificado na tabela periódica como um halogênio, estando localizado na família 7A, logo abaixo do flúor. O cloreto de hidrogênio, assim como todos os haletos de hidrogênio, é um ácido forte monoprotico quando em solução aquosa (BROWN et al., 2005).



Os ácidos inorgânicos podem ser classificados de acordo com o número de hidrogênios ionizáveis. Assim sendo, ácido monoprótico é todo ácido que quando dissolvido em água se dissocia liberando apenas um cátion H^+ . Similarmente, ácidos dipróticos (H_2SO_4 , por exemplo), se dissociam em soluções aquosas liberando dois cátions H^+ , e os tripróticos (H_3PO_4 , por exemplo), liberam três cátions H^+ .

Nas condições normais de temperatura e pressão (273,15 K e 1 atm), o ácido clorídrico encontra-se no estado gasoso. Em soluções aquosas, apresenta uma coloração levemente amarelada e forma uma névoa ácida. Seu manuseio deve ser realizado por profissionais treinados, em ambientes adequados e com todos os equipamentos de proteção necessários e em bom estado.

As soluções aquosas de HCl com concentrações de, aproximadamente, 37% são denominadas de soluções de ácido clorídrico. Para concentrações maiores e de uso industrial, o nome empregado é ácido muriático.

Síntese do ácido clorídrico

Assim como você viu no estudo do ácido sulfúrico, os métodos industriais de fabricação de ácidos inorgânicos sofreram alterações ao longo do tempo, adaptando-se às realidades de cada época. Esse processo não foi diferente com o ácido clorídrico.

Você verá que existem vários métodos para obter o ácido clorídrico, como a sua síntese a partir de um sal denominado sal de Glauber. Outro processo similar foi desenvolvido, porém, a reação empregada é do tipo Hargreaves. A síntese do HCl também ocorre a partir da combustão de cada um dos seus elementos separadamente. Por fim, obtém-se o cloreto de hidrogênio através da cloração de hidrocarbonetos. Nesse caso, o ácido é um subproduto (SHREVE; BRINK JR., 1997).



Leia mais sobre a origem do ácido clorídrico e os métodos de síntese.

TOLENTINO, N. M. C.; FOREZI, L. S. M. Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 6, n. 4, p. 1130-1138, 2014. Disponível em: <<http://rvq.sbq.org.br/imagebank/pdf/v6n4a23.pdf>>. Acesso em: 1 out. 2017.

Produção a partir do sal de Glauber

Sal de Glauber é o nome dado ao sulfato de sódio. Esse sal foi nomeado em homenagem ao seu descobridor, Johann Rudolf Glauber (século XVII). Nesse processo, o ácido clorídrico não era o produto desejado, ele era apenas um subproduto. O objetivo desse método de síntese era a obtenção do próprio sulfato de sódio.



Exemplificando

O interesse inicial pelo sulfato de sódio, ao invés em vez do HCl, era o uso do sulfato na indústria de papel e celulose. O sulfato de sódio é reduzido até formar um álcali cáustico que digere a lignina contida na madeira, produzindo a polpa marrom usada na formação das folhas de papel Kraft. Estima-se que, somente nos Estados Unidos, cerca de 70% do sulfato de sódio seja empregado nas indústrias papeleiras (SHREVE; BRINK JR., 1997).

Por esse método, o processo de produção do ácido clorídrico abrange duas reações químicas. A primeira envolve o ácido sulfúrico, por este ser um ácido forte e não-volátil, com o cloreto de sódio. A segunda ocorre em sequência, reagindo o produto da primeira (bissulfato de sódio) com o reagente (NaCl). Observe essas duas reações apresentadas na sequência.

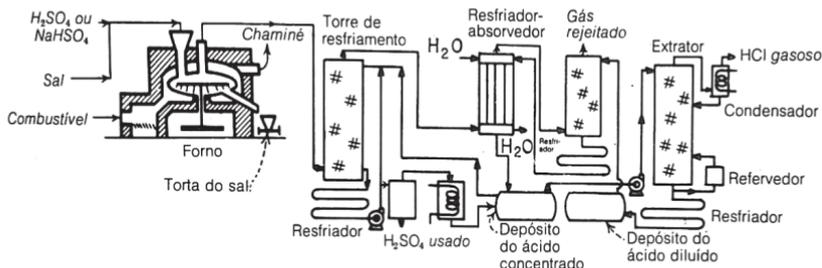


Refleta

A produção do ácido clorídrico a partir do sal de Glauber envolve duas reações químicas. Nessas reações o produto de uma atua como reagente na outra. Como seria a estequiometria da reação global do processo de síntese do ácido clorídrico a partir do sal de Glauber?

Você deve estar imaginando que industrialmente o processo não é simplesmente acoplar duas reações em sequência. Você está certo. Para que a síntese do ácido clorídrico a partir do sal de Glauber ocorra, é necessário que as reações aconteçam dentro de um reator, deve-se realizar um controle de temperatura nos produtos formados e ocorrer a separação dos gases produzidos. Veja o fluxograma do processo para ter uma ideia geral de como ele acontece na indústria e, depois, observe cada particularidade.

Figura 1.4 | Fluxograma do processo de síntese do HCl a partir do sal de Glauber



Fonte: adaptada de Shreve e Brink Jr. (1997, p. 283).

Como você pode ver no fluxograma, a primeira etapa é a conversão química do NaCl e do ácido sulfúrico em sulfato de sódio e ácido clorídrico. Essa transformação de reagentes em produtos ocorre em um forno industrial denominado forno Mannheim e, por isso, o processo também pode ser denominado de processo Mannheim. Porém, o processo Mannheim não utiliza necessariamente o sal de Glauber.



Pesquise mais

O processo Mannheim também é utilizado para a síntese do sulfato de potássio (com formação de ácido clorídrico como subproduto) por um processo extremamente semelhante ao do sulfato de sódio. Leia a página 189 de:

NASCIMENTO, M.; MONTE, M. B. M.; LOUREIRO, F. E. L. Capítulo 8 Agrominerais – Potássio. In: LUZ, A. B., LINS, F. A. F. **Rochas e minerais industriais: usos e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008, p. 189. 990 p. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/522>>. Acesso em: 12 set. 2017.

Uma vez que as reações terminam, o ácido clorídrico quente deixa o forno Mannheim com impurezas e segue para uma torre de arrefecimento à água. Agora resfriado, a corrente gasosa de HCl atravessa uma torre de coque a fim de retirar material particulado suspenso. O produto de topo da torre de coque é constituído por HCl purificado que segue para uma etapa de absorção em água, em equipamento de Karbate ou tântalo. O produto de fundo do absorvedor consiste na solução do ácido clorídrico. Para garantir que não haja liberação de traços de ácido clorídrico pelo topo da coluna

absorvedora, encaminha-se o produto para uma lavagem com água em coluna recheada (SHREVE; BRINK JR., 1997).

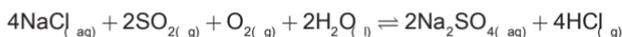


Assimile

Karbate e tântalo são dois materiais utilizados para a construção de alguns equipamentos industriais. No caso, Karbate é um tipo de carbono muito denso, produzido por impregnação, com uso comum na construção de equipamentos que operam em condições corrosivas. Já o tântalo é um elemento químico da tabela periódica adicionado em ligas de carbono, pois confere boa resistência química.

Processo Hargreaves

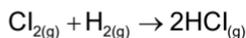
A síntese do sal de Glauber e do ácido clorídrico (um é subproduto do outro) pelo processo de Hargreaves caiu em desuso por causa de suas inadequações ambientais. A reação desse processo utiliza óxidos ácidos que, se não removidos adequadamente após o processo, causam muitos problemas ambientais. Veja, a seguir, a reação de Hargreaves para a síntese do ácido clorídrico.



Existe grande semelhança entre os processos Mannheim e Hargreaves, porém, neste caso, o ácido sulfúrico é produzido com a adição do cloreto de sódio. Nesta reação, o SO_2 se oxida em trióxido de enxofre se unindo com água para formar o ácido sulfúrico (TOLENTINO; FOREZI, 2014).

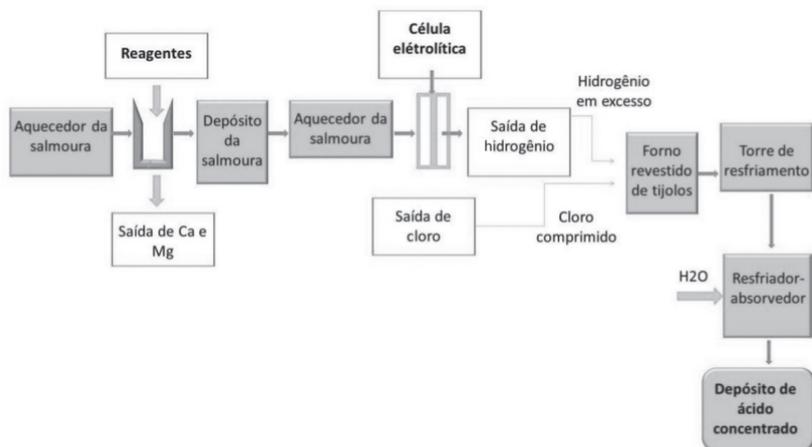
Combustão do H_2 e do Cl_2

O cloreto de hidrogênio também pode ser sintetizado por meio da combustão dos seus elementos constituintes separadamente, ou seja, pela combustão do gás cloro com o gás hidrogênio em excesso. Este é o processo moderno de fabricação do cloreto de hidrogênio, e é por meio dele que se obtém HCl de altíssima pureza, pois depende exclusivamente da pureza de cada gás individualmente. Como os gases são obtidos por métodos eletrolíticos durante o processo de produção da soda cáustica, por exemplo, obtém-se gases de elevada pureza (SHREVE; BRINK JR., 1997).



A seguir, você verá o fluxograma da síntese do ácido clorídrico pela combustão dos gases hidrogênio e cloro, em que esses gases são obtidos da eletrólise de salmoura.

Figura 1.5 | Fluxograma da síntese de HCl utilizando salmoura como matéria-prima



Fonte: Tolentino e Forezi (2014, p. 1131).

A saída de Ca e Mg observada no fluxograma condiz com uma etapa de purificação da salmoura. Nessa etapa a adição de carbonato e de hidróxido de sódio produz precipitados desses íons, os quais são removidos. Na célula eletrolítica, tem-se a formação e o desprendimento dos gases cloro e hidrogênio, este no cátodo e aquele no ânodo. Como a reação entre ambos os gases é altamente exotérmica, o forno de tijolos é encamisado por um sistema de controle de temperatura. Além disso, os gases quentes (produtos e reagentes em excesso da reação de combustão) precisam passar por uma torre de resfriamento antes que o cloreto de hidrogênio seja absorvido e armazenado apropriadamente (Tolentino e Forezi, 2014).

Cloração de hidrocarbonetos para formação de HCl

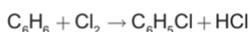
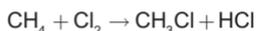
Você deve estar se lembrando de que anteriormente mencionamos sobre a produção de ácido clorídrico a partir da reação de cloração de hidrocarbonetos (tanto de cadeia aberta quando de cadeia cíclica). Nesse processo, no entanto, o HCl é meramente um subproduto da reação e, por isso, é produzido em pequenas quantidades. Uma vez que o hidrocarboneto reage com o $\text{Cl}_{2(g)}$, forma-se uma mistura composta

por Cl_2 em excesso, hidrocarboneto clorado e não clorado e o cloreto de hidrogênio. Este último é absorvido em água após remoção dos demais compostos.



Exemplificando

Observe duas reações de cloração de hidrocarbonetos como exemplo do processo. A primeira envolve um hidrocarboneto de cadeia aberta (alifática), e a segunda, de uma cadeia cíclica.



Em ambas o HCl é subproduto.

Para sintetizar a tonelagem necessária do produto desejado, ou seja, do hidrocarboneto clorado, produz-se quantidades apreciáveis do ácido clorídrico. Porém, neste tipo de reação o ácido clorídrico é um subproduto e, nas plantas químicas que realizam a cloração de hidrocarbonetos, o HCl não apresenta uso intenso. Por isso, é comum que as empresas realizem a eletrólise desse ácido produzindo gases hidrogênio e cloro, que possuem maior aplicação (BÜCHEL et al., 2000).

Alguns dos usos do ácido clorídrico incluem: limpeza de superfícies metálicas, decapagem do aço, síntese de reações de cloração, neutralização de reações químicas, hidrólise de proteínas e carboidratos e tratamento de poços de petróleo (BÜCHEL et al., 2000).



Refleta

Você pensa que algum produto da sua casa possui ácido clorídrico ou tenha sido produzido com a ajuda do ácido clorídrico?

Materiais utilizados para a construção dos equipamentos

Conforme mencionado anteriormente, o ácido clorídrico é bastante corrosivo. Então, você já deve imaginar que a escolha dos materiais para a construção dos equipamentos que compõem a linha de produção do ácido clorídrico é uma etapa muito importante. A escolha do material apropriado irá garantir a segurança do processo e de seus operários, bem como proporcionará maior vida útil para os equipamentos e manutenções mais rápidas e baratas. Com isso,

o processo de síntese com equipamentos apropriados terá vantagem econômica sobre os demais processos.

Os materiais mais comuns empregados nos equipamentos que compõem a linha produtiva de ácido clorídrico são as ligas de tântalo e o Karbate para equipamentos que realizam troca de calor; o aço carbono revestido com borracha para os tanques de armazenagem; e a sílica, que era empregada nas colunas absorvedoras mais antigas (SHREVE; BRINK JR., 1997).

Sem medo de errar

Agora você irá colocar seus conhecimentos sobre a síntese do ácido clorídrico em prática. No início da seção, você estava prestes a visitar uma indústria química que está implementando uma nova linha de produção do ácido clorídrico. Essa indústria entrou em contato com a empresa na qual você trabalha como consultor solicitando que um profissional elaborasse o relatório inicial desse processo. Felizmente, a empresa designou você para trabalhar no projeto.

Na implementação de uma nova linha de processo, o primeiro passo na elaboração do relatório preliminar é especificar detalhadamente o que fará e o que não fará parte do projeto. A isto damos o nome de escopo do projeto.

Neste projeto constarão a matéria-prima para a fabricação do ácido clorídrico e as etapas do processo necessárias à transformação desses materiais no ácido em questão (tanto as operações unitárias [modificações físicas] quanto as conversões químicas). Além disso, fará parte do relatório preliminar uma breve apresentação escrita do fluxograma geral do processo, ou seja, onde as correntes de processo são alimentadas e quais são as entradas e saídas globais. Não fará parte desse processo a explicação das correntes de utilidades empregadas (são consideradas utilidades industriais: ar comprimido, água de arrefecimento, gases combustíveis e similares) nem dos materiais empregados na construção ou revestimentos os equipamentos. Os valores de concentração e tonelagem também não fazem parte do relatório preliminar.

As correntes de alimentação (ou matérias-primas) dessa linha produtiva são o cloreto de sódio, o bissulfato de sódio e o ácido sulfúrico. Todos esses materiais serão alimentados pelo topo do forno

Mannheim para conversão no ácido clorídrico e no sal de Glauber. Pelo fundo do forno retira-se uma torta de sal, que será reciclada ao forno posteriormente. Pela chaminé expõem-se os gases resultantes da reação:

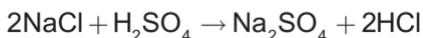
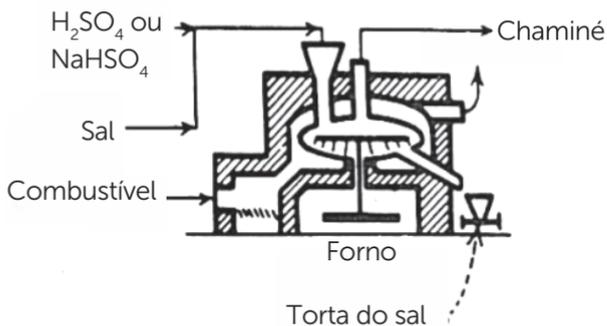


Figura 1.6 | Forno Mannheim para síntese do ácido clorídrico



Fonte: adaptada de Shreve e Brink Jr. (1997, p. 283).

Os gases da chaminé são encaminhados para a torre de resfriamento. O abaixamento da temperatura ocasiona a separação entre os gases e gotículas de ácido sulfúrico carregadas no processo. Esse ácido é removido pelo fundo da torre e pode ser reaproveitado no forno Mannheim.

Os gases removidos pelo topo da torre de resfriamento são alimentados na base do sistema resfriador-absorvedor (são dois equipamentos trabalhando continuamente, lado a lado). A função é remover o material particulado que se encontra na corrente gasosa, produzindo uma corrente concentrada de cloreto de hidrogênio, que é armazenada em um depósito de ácido concentrado.

A fim de concentrar ainda mais o HCl e ajustar sua concentração ao valor desejado, o ácido armazenado é encaminhado para um extrator.

de sais de cálcio e magnésio e a salmoura que sofrerá eletrólise. A primeira etapa é purificar a salmoura por meio da precipitação dos sais mencionados. Uma vez que os sais tenham sido removidos, a salmoura límpida é aquecida até a temperatura necessária à sua eletrólise.

A eletrólise da salmoura ocorre em uma célula eletrolítica típica. A passagem da corrente elétrica produz o gás hidrogênio no cátodo da célula e o gás cloro no ânodo. Ambos os gases são comprimidos e encaminhados até o reator, onde irão reagir entre si.

Como a reação entre ambos os gases é muito exotérmica, deve-se, por razões de segurança, utilizar reator com controle de temperatura (normalmente, usa-se água). O produto da reação é o ácido clorídrico gasoso, que, devido à sua elevada temperatura, é encaminhado para uma torre de resfriamento antes de ser absorvido em solução aquosa, formando, finalmente, a solução aquosa do ácido clorídrico em concentração de, aproximadamente, 37%.

Esse é o processo moderno de obtenção do ácido clorídrico.

Faça valer a pena

1. O ácido clorídrico foi descoberto no século IX por um alquimista de nome Jabir Ibn Hayyan. Muitos anos depois, Johann Rudolph Glauber desenvolveu um método para sintetizar sulfato de sódio e, durante o processo, o ácido foi produzido indiretamente. Após algum tempo, Joseph Priestley foi capaz de sintetizar o ácido puro.

Assinale a alternativa que lista tanto os métodos industriais direto de fabricação do ácido clorídrico quanto os métodos em que o ácido não é o principal produto formado na reação química.

- a) Síntese com sal de Glauber, reações laboratoriais, descloração de hidrocarbonetos, reações diretas em fornos de tijolos.
- b) Reação com ácido sulfúrico, processo Hargreaves, cloração de hidrocarbonetos, processo Mannheim.
- c) Síntese com sal de Glauber, processo Hargreaves, cloração de hidrocarbonetos, combustão de gases Cl_2 e H_2 .
- d) Síntese com ácido sulfúrico, processo Mannheim, eletrólise da água, combustão de gases Cl_2 e H_2 .
- e) Síntese com sal de Glauber, processo Mannheim, processo Hargreaves, cloração de hidrocarbonetos, combustão de gases Cl_2 e H_2 .

2. Durante o processo de produção do ácido clorídrico a partir do sal de Glauber, é necessário adicionar, além do sal, ácido sulfúrico (H_2SO_4) e bissulfato de sódio (NaHSO_4) ao reator químico. Porém, o bissulfato de sódio não é reagente da reação global de formação do ácido clorídrico a partir do sal de Glauber: $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$.

De acordo com o processo de produção de ácido clorídrico a partir do sal de Glauber, assinale a alternativa que contém a explicação do porquê é necessário adicionar bissulfato de sódio ao reator químico.

a) O mecanismo da síntese de HCl a partir do sal de Glauber envolve duas reações químicas. Apesar de o bissulfato não aparecer na reação global (devido à estequiometria), ele é fundamental para a ocorrência da reação exotérmica (segunda reação), formando o ácido clorídrico.

b) O mecanismo da síntese de HCl a partir do sal de Glauber envolve duas reações químicas. Apesar do bissulfato não aparecer na reação global (devido à estequiometria), ele é fundamental para a ocorrência da reação endotérmica (primeira reação), formando o ácido clorídrico.

c) O bissulfato de sódio atua como um catalisador da reação global de síntese do ácido sulfúrico, ou seja, ele é responsável por acelerar a velocidade de formação do ácido, porém, não é consumido estequiometricamente.

d) O bissulfato de sódio atua como um intermediário químico, facilitando a ocorrência da formação de ácido sulfúrico. Por isso ele é produzido e consumido dentro do processo global.

e) O mecanismo reacional está errado e não é necessário adicionar bissulfato de sódio.

3. No processo de produção de HCl a partir da reação de combustão empregam-se os gases cloro e hidrogênio, que são obtidos da eletrólise de uma solução salmoura. Inicialmente é necessário realizar a purificação da salmoura, removendo sais de cálcio e magnésio presentes na água. Somente então, segue-se para a eletrólise com desprendimentos dos gases. Assinale a alternativa que justifica o fato de o HCl ser modernamente sintetizado pelo processo de combustão dos gases cloro e hidrogênio.

a) A síntese de HCl pela combustão não é o método industrial moderno de obtenção desse ácido.

b) Pode-se atingir altos níveis de pureza do HCl dependendo apenas dos métodos de separação realizados na corrente gasosa obtida após a combustão.

- c) Pode-se atingir altos níveis de pureza do HCl dependendo apenas da pureza dos gases obtidos com a eletrólise da salmoura.
- d) É o método mais simples de obtenção do HCl.
- e) Devido à facilidade de obter a corrente elétrica necessária para a eletrólise da salmoura.

Seção 1.3

Ácido nítrico

Diálogo aberto

Você está aprendendo sobre os três principais ácidos inorgânicos para as indústrias químicas. Até o momento, você já estudou sobre os ácidos sulfúrico e o clorídrico. Agora, é a vez de conhecer o ácido nítrico. Assim como os outros ácidos, o nítrico é importantíssimo para o ser humano, pois está intimamente relacionado com a fabricação industrial de materiais extremamente necessários à sociedade moderna, como alguns propelentes e explosivos, a exemplo do trinitrotolueno (TNT) e de fertilizantes como o nitrato de amônio, que é um dos mais importantes fertilizantes da agricultura. Por isso, a chance de que os alimentos que você ingeriu hoje tenham sido cultivados com fertilizante à base do nitrato de amônio é enorme, e isso demonstra uma relação da sua vida com o ácido nítrico mais próxima do que você imaginava, não é verdade?

É comum que profissionais do ramo químico e de engenharias diversas trabalhem em indústrias produtoras de ácido nítrico ou, também, que atuem em empresas prestadoras de serviços para indústrias químicas, como é o seu caso. Você trabalha em uma empresa que realiza serviços de consultoria para indústrias do ramo químico.

Uma antiga indústria de fabricação de aditivos químicos – entre estes constam diversos ácidos inorgânicos – está passando por um momento de reestruturação dos seus processos, assim, moderniza o setor responsável pela formulação do ácido nítrico. A indústria contratou a empresa na qual você trabalha para realizar a reestruturação do processo de síntese do ácido nítrico e você foi o profissional selecionado para fazer uma análise do processo de produção do ácido em questão.

Para realizar esse serviço você deverá analisar etapa por etapa cada um dos processos que constituem a síntese do ácido nítrico, conversões químicas inclusive. Além disso, é importante fornecer informações detalhadas dos equipamentos, visto que a reestruturação do processo visa à aquisição de novos equipamentos para substituir outros já

defasados e que constantemente necessitam de manutenção. Durante o seu trabalho, para elaborar o fluxograma do processo de fabricação do ácido nítrico, como você ordenaria as operações unitárias visando a uma produção eficiente? Existem cuidados que devem ser tomados na escolha dos materiais reagentes? Como devem ser descritos os equipamentos que pertencem a tal processo?

Como você é um profissional que trabalha com indústrias químicas, deve ter o conhecimento dos processos, equipamentos e materiais, a fim de responder a tais questionamentos de forma adequada. As respostas para essas perguntas e muitas outras podem ser encontradas neste material. Vamos, então, começar nosso estudo!

Não pode faltar

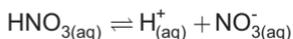
Introdução à indústria do ácido nítrico

Você vai embarcar agora nos processos industriais de fabricação do ácido nítrico, que pertence ao seletor grupo dos ácidos fortes e cuja estrutura molecular é HNO_3 . A presença do oxigênio classifica esse ácido como um oxiácido, e a presença do nitrogênio faz com que ele pertença ao grupo dos compostos que participam da indústria do nitrogênio, ou seja, o ácido nítrico (assim como outros compostos nitrogenados) contém um átomo de nitrogênio anteriormente pertencente à uma molécula de N_2 atmosférico. É devido à presença desse átomo de nitrogênio que o ácido participa da síntese industrial de outros compostos nitrogenados.



Assimile

O ácido nítrico é um ácido forte, ou seja, ele se dissocia completamente nos seus íons quando em solução aquosa:



O grande interesse pelo ácido nítrico está na importância do átomo de nitrogênio em sua estrutura. Poucos são os processos químicos capazes de fixar o nitrogênio atmosférico (aproximadamente 79% da nossa atmosfera é composta por N_2), ou seja, é difícil romper a ligação existente na molécula de $\text{N}_{2(\text{g})}$, pois é uma ligação termodinamicamente estável, com energia de 941 kJ/mol (BROWN et al., 2005).

Apesar de o nitrogênio estar relacionado com o desenvolvimento da vida nas lavouras (todos os fertilizantes possuem grande concentração de nitrogênio, além de outras substâncias), a descoberta desse elemento apresenta um lado bem mais sombrio. O ano era 1772 quando o cientista Daniel Rutherford prendeu um rato em um compartimento confinado com um volume restrito e definido de ar. Rapidamente, o animal consumiu o oxigênio disponível no ambiente através da respiração e aumentou a concentração de CO_2 por meio da expiração. Uma vez esgotado o suprimento de oxigênio necessário à vida, o pobre rato morreu. O cientista botânico então removeu o dióxido de carbono da câmara e notou que restava um determinado “ar nocivo” sob o qual não era possível sustentar a vida nem iniciar a combustão de uma chama. Esse gás era o N_2 (BROWN et al., 2005, p. 827).

No estudo de produção do ácido nítrico, você irá aprender primeiro a obter os nitratos de sódio e de potássio, pois nesse processo o ácido nítrico é tido como um reagente e, juntamente, aprenderá sobre outro reagente importante, o salitre. Feito isto, então você irá conhecer o processo de fabricação do ácido nítrico propriamente dito, cujo processo denomina-se de processo Ostwald.

Salitre e a síntese do nitrato de sódio e de potássio

Tanto o nitrato de sódio quanto o de potássio são importantes para as indústrias químicas. O primeiro apresenta fórmula molecular NaNO_3 , enquanto que o segundo tem um átomo de potássio ao invés do átomo de sódio.

No século passado, a produção de nitrato de sódio e de potássio era realizada pela extração do salitre encontrado aos pés da Cordilheira dos Andes, mais especificamente no Deserto do Atacama, no Chile, por isso, o minério foi denominado de salitre do Chile, sal chileno ou de salitre chileno. Com o surgimento de novas tecnologias ao longo dos anos, a produção do nitrato de sódio passou a ser realizada a partir da reação entre o cloreto de sódio e o ácido nítrico.

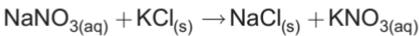




Leia sobre o sal chileno, suas propriedades e formas de exploração em: SANACOMERCIAL: IMPORTADORA E EXPORTADORA. **Informações técnicas sobre salitre do Chile potássico:** “o natural é insuperável”. São Paulo, [ca. 2010]. Disponível em: <<https://goo.gl/LUVM3i>>. Acesso em: 21 set. 2017.

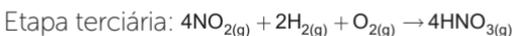
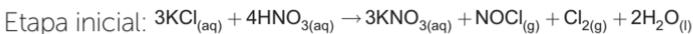
O processamento de salitre chileno ocorre pelo processo Guggenheim. As usinas que operam esse processo utilizam motores diesel para geração de energia de forma que o calor do gás quente exaurido é utilizado para aquecer a etapa de lixiviação do minério a 40 °C. Após a etapa de lixiviação, resfria-se a corrente de processo até 15 °C em trocador de calor contracorrente e, então, a temperatura é diminuída em 10 °C com amônia refrigerada. Neste processo obtém-se o nitrato de sódio como produto principal e o nitrato de potássio é obtido como subproduto, juntamente com iodo (SHREVE; BRINK JR., 1997).

Já a produção do nitrato de potássio pode ocorrer de dois modos distintos. O primeiro método consiste em uma única reação entre o cloreto de potássio sólido e o nitrato de sódio.



A formação de nitrato de potássio a partir do sal do Chile ocorre carregando-se, inicialmente, um reator com a solução salina. Ao reator preenchido são adicionados pedaços sólidos de tamanho apropriado do cloreto de potássio. Devido à temperatura do processo, a reação que ocorre substitui o cátion de sódio pelo de potássio, formando um cristal de KCl. Este é removido do meio reacional pela região inferior do reator, restando, portanto, a solução do nitrato de potássio (SHREVE; BRINK JR., 1997).

A segunda metodologia de síntese do nitrato de potássio envolve a reação do cloreto de potássio com o ácido nítrico em três etapas reacionais (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 242):





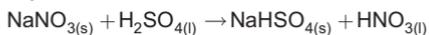
O nitrato de potássio (KNO_3) e o nitrato de sódio (NaNO_3) são moléculas bem parecidas, no entanto, será que ambos são aplicados com a mesma finalidade?

Neste ponto do seu estudo, você já detém o conhecimento sobre o salitre e importantes nitrocompostos. Agora, você deixará de tratar o ácido nítrico como um reagente desses processos e irá conhecer o método de síntese do composto que dá nome à seção deste material.

Processo Ostwald para síntese do ácido nítrico

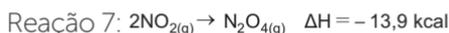
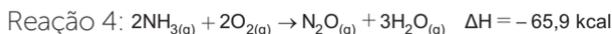
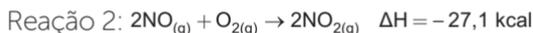
O ácido nítrico tem grande importância industrial e comercial para os países. De todo o volume deste ácido comercializado, aproximadamente 10% é concentrado (com concentração superior à 98%), e o restante apresenta concentração variando de 50% a 70%. As menores concentrações conferem ao ácido o nome de ácido nítrico fraco (ou convencional) e sua aplicação se dá nos processos industriais de síntese de fertilizantes, nitratos e outros nitrocompostos. Ao ácido concentrado são incumbidas as sínteses orgânicas (BÜCHEL et al., 2000, p. 59).

A primeira reação desenvolvida para a formulação do ácido nítrico tem como reagente o salitre do Chile e outro ácido inorgânico que você já estudou: o ácido sulfúrico.



Entretanto, mudanças na economia do salitre, variações negativas no preço da amônia, menor necessidade de capital necessário em fábricas de oxidação da amônia e de custos para a manutenção das instalações e equipamentos (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 255) tornaram o método do salitre obsoleto, dando espaço para o moderno processo de fabricação do ácido nítrico conhecido como processo Ostwald.

O processo Ostwald para síntese do ácido nítrico tem como fundamento o uso da amônia na presença de ar e água. O processo reacional, no entanto, é bastante caótico e aleatório, por isso, diversas reações ocorrem. Observe as sete reações exotérmicas presentes na síntese do ácido nítrico:



As três últimas reações não são necessárias para a formação do ácido nítrico, porém elas ocorrem paralelamente à sua síntese, diminuindo, portanto, o rendimento da reação 1.



Exemplificando

Se não houver reação paralela indesejada à síntese do ácido nítrico, ou seja, se somente ocorrerem as reações 1, 2 e 3, podemos escrever uma reação global, $\text{NH}_{3(g)} + 2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{HNO}_{3(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$, em que cada mol de amônia é convertido em ácido, ou seja, rendimento 100%.

Se pelo menos uma reação indesejada ocorrer, digamos a reação 7, a reação global do processo se transformaria em $8\text{NH}_{3(g)} + 15\text{O}_{2(g)} \rightarrow 4\text{HNO}_{3(aq)} + 10\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$, na qual o rendimento caiu pela metade (8 mols de amônia formando 4 de ácido nítrico).

A primeira reação desse processo é uma reação catalítica, ou seja, ela ocorre na presença de um material denominado catalisador, cuja presença acelera a velocidade da reação química sem alterar o equilíbrio químico e sem ser consumido em quantidades apreciáveis.

Nesse caso, o catalisador é um material sólido bimetálico e constituído por várias telas finas sobrepostas, sendo os metais empregados a platina e o ródio na proporção de 1:10. É devido à presença do catalisador e de elevada temperatura que a oxidação da amônia em água e óxido nitroso é a mais rápida dentre as sete reações. (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 256-257).



Leia as páginas 521-526, sobre as propriedades dos catalisadores e os tipos de catálise (homogênea ou heterogênea) em:

FOGLER, H. S. Catálise e reatores catalíticos. In:..... **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009, p. 521-612.

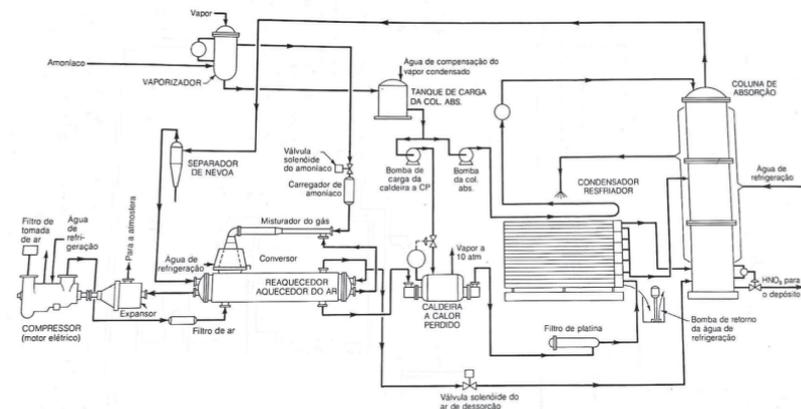
É importante você ter em mente algumas informações adicionais sobre as reações 1 e 2 da síntese do ácido nítrico. Primeiramente, ambas as reações ocorrem em fase gasosa, ou seja, o princípio de Le Chatelier é aplicado considerando as variações molares entre reagentes e produtos. Nesse caso, esse princípio tem pouca influência sobre no equilíbrio da reação 1 e o aumento de pressão dos reagentes proporciona maior velocidade de formação dos produtos, levando, por sua vez, a uma produção econômica. Além disso, tanto a reação 1 quanto a 2 são de oxidação, ou seja, é uma reação com o gás oxigênio. Como a reação 1 é muito mais rápida que a segunda devido à presença do catalisador (aproximadamente 3×10^{-4} s), faz-se necessário suprir o reator com todo o oxigênio necessário para essa reação e, também, com uma quantidade adicional, que participará paralelamente da reação 2 (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 257).

Considere que ocorram apenas as reações 1, 2 e 3 na síntese do ácido nítrico. Para a reação 1, tem-se que para cada mol de amônia alimentada ao reator são necessários 1,2 mol de oxigênio na formação de 1 mol de óxido de nitrogênio. Este óxido de nitrogênio, por sua vez, irá reagir com 0,5 mol de oxigênio para formar 1 mol de dióxido de nitrogênio pela reação 2. Este dióxido, então, reagirá com água na reação 3, formando o ácido nítrico e 0,33 mol do monóxido de nitrogênio. Este monóxido "adicional" participará da reação 2 novamente, formando uma pequena quantidade do dióxido de nitrogênio participante da reação 3. O mecanismo segue até atingir o equilíbrio ou o reagente limitante ser consumido.

Essa situação só irá ocorrer no reator se o ar alimentado possuir umidade, do contrário, o mecanismo reacional apresentado não ocorre, visto que falta um reagente para a terceira reação. Na indústria, as reações 1 e 2 ocorrem no reator químico, porém, a reação 3 pode ser entendida como uma reação de absorção, ou seja, um fenômeno de absorção que é, industrialmente, conduzido

na coluna de absorção apropriada para este tipo de operação. Veja o fluxograma do processo Ostwald de síntese do ácido nítrico na Figura 1.8.

Figura 1.8 | Fluxograma do processo Ostwald para síntese do ácido nítrico com geração de energia na própria unidade



Fonte: adaptada de Shreve e Brink Jr. (1997, p. 258).

Se você considerar o processo como uma caixa preta, ou seja, englobando todas as operações unitárias que ocorrem e também as conversões químicas, então, enxergará uma alimentação de amoníaco (NH_3) e uma saída de ácido nítrico.

O processo fabril tem início com a evaporação do amoníaco anidro e com uma vazão de oxigênio atmosférico ($\text{O}_2 + \text{N}_2$), aquecido e filtrado, sendo esta última comprimida, e a do NH_3 vaporizada. Segue-se para a reação de transformação do amoníaco em óxido de nitrogênio em conversor catalítico, no qual está contido as finas placas porosas de Pt/Rh. As condições de operação do reator catalítico são mantidas, aproximadamente, a 920 °C e 7 atm. O produto dessa conversão é o óxido de nitrogênio, que, devido à elevada temperatura reacional, é encaminhado ao aquecedor do ar (o ar que alimenta o reator é previamente aquecido com os gases quentes produzidos pela reação) para melhorar a eficiência energética da planta industrial. Além disso, mais energia é removida em um trocador de calor. Realizada essa etapa, a corrente de NO segue para a coluna de absorção (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 259).

A coluna de absorção é alimentada com água, oxigênio e NO em contracorrente para facilitar o contato entre os elementos

constituintes. São várias as reações que ocorrem no interior da coluna, e o produto principal obtido é o ácido nítrico na concentração de 61% a 65%, coletado no fundo da coluna absorvedora. Como os elementos que percorrem a coluna têm um grau de corrosividade considerável, a composição do seu material estrutural deve ser aço inoxidável (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 259).



Refleta

De que maneira pode-se elevar a concentração do ácido nítrico de 65% até o valor de 99% ou superior, sendo, então, denominado de ácido nítrico anidro? Uma dica seria pesquisar o processo industrial de absorção.

A concentração do ácido nítrico até atingir concentrações fumegantes pode ser realizada de duas formas distintas. Industrialmente, concentra-se o ácido por meio de uma coluna absorvedora em dióxido de nitrogênio. Utiliza-se o ácido nítrico na concentração de azeótropo com uma solução de NO_2 , obtendo o ácido fumegante como produto. Já em escala laboratorial, realiza-se a destilação do ácido nítrico até a formação do azeótropo. A partir desse ponto, não é possível aumentar a concentração do ácido por destilação simples, então, submete-se o aparelho destilador ao vácuo. Isso reduz o ponto de ebulição dos componentes da mistura e permite alterar a composição do vapor, o qual passa a ser concentrado em água. Dessa maneira, com um vácuo suficientemente bom, é possível atingir concentração fumegante para o ácido nítrico.



Exemplificando

Para cada litro de ácido nítrico com concentração azeotrópica, qual é o volume de ácido fumegante produzido após concentração?

$$C_{\text{azeótropo}} \cdot V_{\text{azeótropo}} = C_{\text{fumegante}} \cdot V_{\text{fumegante}}$$

$$0,65 \cdot 1000 \text{ mL} = 0,99 \cdot V_{\text{fumegante}}$$

$$V_{\text{fumegante}} = 656,6 \text{ mL}$$

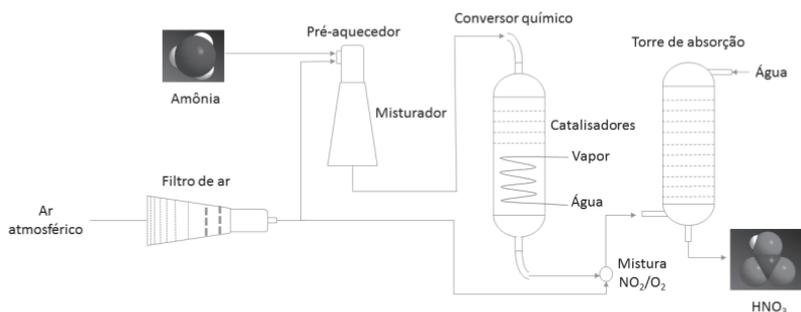
Os demais equipamentos aparentes no fluxograma do processo Ostwald têm a finalidade de reaproveitar a energia das correntes quentes. Como as sete reações químicas apresentadas são exotérmicas,

existe uma liberação grande de calor que pode ser reaproveitada. Esse reaproveitamento de energia produz toda a energia necessária para a própria unidade de síntese do ácido nítrico. Já as linhas tracejadas e as circunferências contidas no fluxograma representam a malha de controle do processo industrial.

Sem medo de errar

Você trabalha em uma empresa que presta consultoria para várias indústrias químicas, e o seu serviço de consultor foi contratado por uma indústria química que, atualmente, está reestruturando o processo de fabricação do ácido nítrico. Você deve, neste momento, fazer a análise do processo de fabricação deste ácido, ou seja, do processo Ostwald, e detalhar as operações que ocorrem nos equipamentos de processo para, dessa forma, encerrar o seu serviço.

Figura 1.9 | Fluxograma da síntese do ácido nítrico pelo processo Ostwald

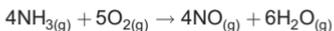


Fonte: elaborada pelo autor.

O início do processo Ostwald utiliza a amônia líquida normalmente produzida nas proximidades da planta de ácido nítrico. No entanto, faz-se a evaporação da corrente de NH₃ visando aumentar a temperatura dessa matéria-prima, favorecendo a reação posterior, além de facilitar a mistura com a corrente gasosa de ar. O ar usado no processo provém da atmosfera e é comprimido até a pressão de operação do processo (7 atm). Este processo pode contaminar o ar com óleo do compressor, portanto, usa-se um filtro que também remove poeiras já existentes no ar.

Essa corrente gasosa de ar é aquecida para a remoção de umidade

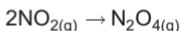
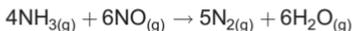
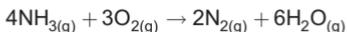
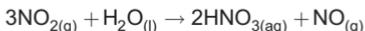
por meio de um aquecedor/reaquecedor de ar, e a energia empregada nesse processo é reaproveitada no vapor produzido no conversor químico, ou seja, a reação entre O_2 e NH_3 libera energia, que é capturada pelas moléculas de H_2O contida em uma serpentina (esse processo também serve para controlar a temperatura da reação), as quais se transformam em vapor quente utilizado no pré-aquecedor. Ambas as correntes, após aquecidas e misturadas, são alimentadas ao conversor catalítico para ocorrência da reação exotérmica:



O reator apresenta formato cilíndrico e é preenchido com finas folhas de catalisador bimetálico Pt/Rh, sendo este o local propriamente dito da conversão catalítica. Parte do calor liberado nessa reação é utilizado no aquecedor de ar e o restante é assimilado em uma caldeira a calor perdido. Devido ao envenenamento do catalisador por alguns óxidos e impurezas, sua vida útil é de aproximadamente três ou quatro meses, sendo necessário parar o processo Ostwald, abrir o reator e realizar a troca do catalisador. No entanto, é possível devolver parte do poder catalítico ao catalisador usado.

O término da conversão de óxido de nitrogênio em ácido nítrico ocorre em uma coluna absorvedora feita de material resistente à corrosão, neste caso: aço inoxidável.

A coluna absorvedora opera em contracorrente, ou seja, o óxido nitroso e o ar, são alimentados na base da coluna, ao passo que a água é alimentada pelo topo. A torre absorvedora é preenchida por um material inerte denominado de anéis de Rasching, cuja função é aumentar a área de contato entre a água e os reagentes. Ao final deste processo, o ácido nítrico, com concentração 61%-65%, é retirado pelo fundo da coluna, e as reações presentes no equipamento são:



A conversão de monóxido em dióxido de nitrogênio também ocorre no conversor catalítico, porém, como essa reação não é catalisada (o catalisador de Pt/Rh não interfere na reação do NO), sua velocidade é muito menor do que a oxidação da amônia, portanto, pode-se desconsiderá-la. Todas as reações apresentadas são exotérmicas. Por isso, a coluna precisa ser refrigerada e o fluido normalmente empregado é a água. A energia absorvida pela água de resfriamento é transferida em uma série de tubos denominados de condensador resfriado (ou trocador de calor). A energia trocada é utilizada na caldeira (que é um equipamento de utilidade, por isso não consta na Figura 1.9, que é referente ao processo Ostwald apenas) para a produção de vapor utilizado nas etapas de aquecimento do processo, melhorando, portanto, a eficiência térmica da indústria e lhe propiciando maior rentabilidade no processo.

Um detalhe importante no momento de montagem das linhas de processo consiste em não utilizar junções ou outros mecanismos que contenham preenchimento com borracha, pois o ácido nítrico tem grande poder de ataque a tal material. Seu poder de corrosão também faz necessário o uso de revestimento de aço inoxidável nos equipamentos de processo.

Em posse de tais informações, é possível que a indústria de ácidos inorgânicos finalize a reestruturação da linha produtora de ácido nítrico e obtenha um produto de boa qualidade.

Avançando na prática

Análise do processo Ostwald de síntese do ácido nítrico

Descrição da situação-problema

Imagine que pela manhã você chegou para o seu primeiro dia de trabalho como trainee em uma indústria química que fabrica ácido nítrico. A empresa opera mediante o processo Ostwald e tudo estava tranquilo na sala de controle do processo, até que o gerente industrial entrou no ambiente e solicitou a você que verificasse a conversão do reator do processo, pois alguns funcionários estavam relatando inconformidade nos valores. Como trainee responsável, você foi averiguar o fato. Qual é o procedimento seguir nessa situação?

Resolução da situação-problema

Para avaliar se o processo está em operação normal, você precisa verificar se a conversão catalítica do amoníaco em óxido de nitrogênio está de acordo com o esperado. Você sabe que a equação da conversão é:

$$\text{Conversão} = \frac{\text{mols reagidos de NH}_3}{\text{mols alimentados de NH}_3}$$

Para obter os dados necessários, você se dirige à sala de controle, visto que tais dados constam nas telas dos computadores, tanto a vazão de entrada do NH_3 quanto a de saída do NO do reator catalítico. Como a estequiometria entre o NH_3 e o NO é de 4:4, então, a quantidade de NO formado é idêntica à quantidade de amoníaco reagido. Tomando uma unidade de tempo como base dos seus cálculos, você determina a conversão expressando os valores lidos na tela do computador na seguinte equação:

$$\text{Conversão} = \frac{47,6 \text{ mols de NO formado}}{50,0 \text{ mols de NH}_3 \text{ alimentados}} = \frac{47,6 \text{ mols de NH}_3 \text{ reagidos}}{50,0 \text{ mols de NH}_3 \text{ alimentados}} = 0,952$$

Como a conversão normalmente encontra-se entre 91% e 95% e você determinou uma conversão de 95,2%, você conclui que o processo opera normalmente e pode reportar essa informação ao gerente industrial.

Faça valer a pena

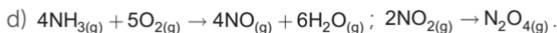
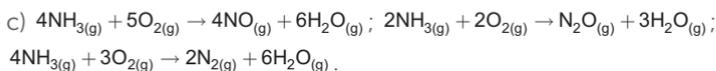
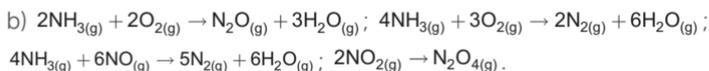
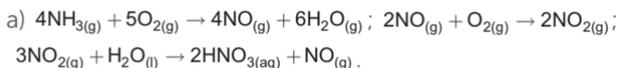
1. Nitrato de potássio e nitrato de sódio encontram grande aplicação na formulação de fertilizantes que adubam plantações e garantem alimentos de qualidade na mesa dos brasileiros e de praticamente todos os países do mundo. Além disso, também são utilizados na indústria explosiva, formulando alguns explosivos primários, secundários e propelentes.

Assinale a alternativa que contém, respectivamente, o minério empregado na síntese do nitrato de sódio e de potássio, o nome do método de síntese e a fórmula química de cada um dos nitratos mencionados.

- a) Salitre; processo Ostwald; NaNO_3 ; KNO_3 .
- b) Salgema; processo Guggenheim; NaNO_3 ; KNO_3 .
- c) Salitre; processo Guggenheim; NaNO_3 ; KNO_3 .
- d) Sal-mina; processo Guggenheim; NaNO_3 ; KNO_3 .
- e) Sal do Chile; processo Guggenheim; NaNO_2 ; KNO_3 .

2. A produção de ácido nítrico pelo processo Ostwald pode ser dividida em duas etapas. A primeira envolve uma reação catalítica muito rápida que ocorre dentro de um conversor químico na presença de catalisador sólido Pt/Rh. A segunda etapa consiste na absorção, em água, dos gases que saem do conversor para a formação do ácido nítrico.

Separe as reações de síntese do ácido nítrico em dois grupos (reações desejadas versus reações indesejadas) e assinale a alternativa que contenha apenas as reações necessárias à formação do ácido em questão.



3. Você é o gerente responsável por uma unidade industrial produtora de ácido nítrico pelo processo Ostwald. Além do ácido nítrico, a sua empresa produz outros nitrocompostos, como nitratos de sódio e potássio, por meio de um método moderno que envolve sais de halogênios (comumente o cloreto). Um de seus colaboradores entra em seu escritório afirmando que conseguiu melhorar a concentração do ácido nítrico fabricado até 70%, portanto, é merecedor de uma promoção, já que aumentará os lucros da empresa.

Assinale a alternativa que justifique proporcionar, ou não, a promoção pedida.

a) O aumento de concentração implica numa melhoria significativa do processo de absorção e o colaborador deve receber sua gratificação imediatamente.

b) O colaborador deve ser demitido imediatamente, pois não recebeu ordens para alterar o processo químico.

c) O processo foi prejudicado, visto que o ácido obtido no processo Ostwald é de 98%.

d) O processo foi melhorado, pois a concentração final do ácido depende em grande parte das concentrações das correntes que são alimentadas na coluna absorvedora.

e) Os cálculos efetuados pelo colaborador estão errados, visto que o ácido nítrico forma um azeótropo aquoso na concentração de 69,2%.

Referências

- BRASKEM. **Ficha de informação de segurança de produtos químicos** – Ácido clorídrico. Revisão 3, 2004. Disponível em: <<https://goo.gl/NMr2m7>>. Acesso em: 1 out. 2017.
- BROWN, T. L.; LEMAY JUNIOR, H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. **Química: a ciência central**. Tradução: Robson Mendes Matos. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- BÜCHEL, K. H.; MORETTO, H. H.; WODITSCH, P. **Industrial inorganic chemistry**. Tradução para inglês por David R. Terrell. 2. ed. Weinheim-New York: Wiley-VCH, 2000.
- CASTELLAN, J. L.; CHAZAN, D. T.; D'AVILA, M. L. Dessulfuração em termoelétricas a carvão: o caso da usina de Candiota II. In: CONGRESSO DE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA EM ENERGIA ELÉTRICA, 2., 2003, [s.l.]. **Anais do II Citenel**, [s.l.], 2003, p. 330-338. Disponível em: <<http://www.mfap.com.br/pesquisa/arquivos/20090427174234-Dessulfuracao%20em%20Termoeletricas%20a%20Carvao%20O%20Caso%20da%20Usina%20de%20Candiota%20II.pdf>>. Acesso em: 8 set. 2017.
- FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. Tradução de Verônica Calado; Evaristo C. Biscaia Jr. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.
- NASCIMENTO, M.; MONTE, M. B. M.; LOUREIRO, F. E. L. Capítulo 8 Agrominerais – Potássio. In: LUZ, A. B., LINS, F. A. F. **Rochas e minerais industriais: usos e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008, p. 189. 990 p. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/522>>. Acesso em: 12 set. 2017.
- SANACOMERCIAL: IMPORTADORA E EXPORTADORA. **Informações técnicas sobre salitre do Chile potássico**: “o natural é insuperável”. São Paulo, [ca. 2010]. Disponível em: <<https://goo.gl/LUVM3i>>. Acesso em: 21 set. 2017.
- SHREVE, R. N.; BRINK JUNIOR, J. A. **Indústrias de processos químicos**. Tradução de Horácio Macedo. 4. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1997.
- TOLENTINO, N. M. C.; FOREZI, L. S. M. Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 6, n. 4, p. 1130-1138, 2014. Disponível em: <<http://rvq.sbq.org.br/imagebank/pdf/v6n4a23.pdf>>. Acesso em: 1º out. 2017.

Produção de fertilizantes

Convite ao estudo

Os vegetais apresentam folhas verdes devido à presença da clorofila. Essa substância é importante para a fotossíntese, que é a forma pela qual as plantas captam a energia do sol necessária aos seus processos vitais e de crescimento. Um elemento constituinte da clorofila, logo, importantíssimo para as plantas, é o nitrogênio. A atmosfera que respiramos é composta por, aproximadamente, 79% de N_2 que não tem valor para os vegetais, à exceção de plantas leguminosas, pois não conseguem assimilar esse nitrogênio, então o capturam de compostos nitrogenados do solo. Ao descobrir esse processo, o ser humano desenvolveu substâncias capazes de enriquecer o solo com nitrogênio, visando ajudar no desenvolvimento dos vegetais e na produção de alimentos. Tais substâncias foram denominadas de fertilizantes.

Esta unidade apresenta as informações sobre a produção industrial dos fertilizantes para que você tenha entendimento do processo, dos equipamentos utilizados e, principalmente, das operações unitárias e conversões inerentes à síntese fertilizantes.

Como a produção de fertilizantes é grande devido à sua importância para a produção de alimentos, engenheiros e químicos apresentam papel fundamental na sociedade moderna ao atuarem na produção de fertilizantes empregados na agricultura. Você se enquadra nesse caso, pois atua em uma indústria desse segmento que atende a uma vasta região agrícola, mas cuja produção de fertilizantes encontra-se no limite. Foi visando atender à necessidade da agricultura por fertilizantes que a empresa na qual você trabalha decidiu expandir a produção e designou-lhe a função de realizar uma avaliação dos processos de obtenção da amônia, ácido fosfórico e superfosfato usados no preparo de fertilizantes. Atualmente,

são instaladas novas linhas de síntese de produtos nitrogenados e fosfatados como a amônia, rocha fosfática, ácido fosfórico e superfosfatos. O seu trabalho requer que você avalie os fluxogramas, equipamento, processos e suas reações, a fim de realizar modificações necessárias à otimização da produção e apresente tais informações ao gestor da empresa. Como um profissional da indústria de fertilizantes, quais as suas atribuições dentro da empresa? A produção dos compostos químicos deve conferir segurança para os funcionários e assegurar qualidade aos produtos. Portanto, quais são os processos de síntese de fertilizantes para que isso ocorra? Como devem ser realizadas as reações químicas, a fim de otimizar as quantidades dos produtos desejados e, assim, maximizar a produção industrial? Essas são algumas das dificuldades encontradas nessas indústrias químicas. Você está preparado para enfrentá-las? Esta unidade irá lhe fornecer essas informações e outras mais.

O estudo desta unidade iniciará com a primeira seção tratando do processo de síntese da amônia e suas características. A segunda seção abordará processo industrial de obtenção do ácido fosfórico, desde a rocha fosfática utilizada como matéria-prima até as várias formas de síntese do ácido. Encerramos a unidade com a Seção 3, descrevendo a produção do superfosfato simples e triplo.

Seção 2.1

Amônia

Diálogo aberto

O nitrogênio se faz presente na estrutura da clorofila dos vegetais, tornando-se um elemento importantíssimo para a realização da fotossíntese e para o seu desenvolvimento. Além disso, ele também está presente na estrutura dos aminoácidos e é responsável pela ligação de formação das proteínas. Os vegetais não conseguem, porém, capturar o nitrogênio da atmosfera e o fazem mediante a absorção de compostos nitrogenados do solo. Plantas leguminosas realizam uma associação benéfica com bactérias fixadoras de nitrogênio e são, portanto, exceção ao exposto.

O ser humano desenvolveu substâncias denominadas fertilizantes, que são ricas em compostos nitrogenados, para adicioná-las ao solo, ajudando no desenvolvimento vegetal e maximizando a produção de alimentos na agricultura. Como isso, acarretou uma revolução verde, o consumo desse insumo cresceu vertiginosamente e várias indústrias têm seus processos projetados de forma a maximizarem a produção de fertilizantes.

Nesse cenário, retomamos a situação apresentada no “Convite ao estudo”, em que você está atuando em uma empresa que produz fertilizantes para uma vasta região agrícola. Essa empresa está aumentando a produção de seus produtos nitrogenados e também fosforados mediante a instalação de novas linhas de processo. Com a crescente demanda por fertilizantes e maior produção, a empresa objetiva aumentar seus lucros.

Para que ela aumente a produção de todos os seus produtos e fique mais próxima de atingir seu objetivo, são necessárias algumas etapas. Neste primeiro momento, imagine que você está encarregado de supervisionar a seção de produção de amônia, que já está no limite da capacidade da fábrica. A amônia é importante na formulação de fertilizantes, portanto, também para os objetivos de rentabilidade da empresa. Dessa forma, nesta seção você irá realizar a primeira etapa desse serviço, que engloba a análise da síntese de amônia. Para atingir os objetivos do seu trabalho de análise, é necessário o levantamento

de algumas informações: quais equipamentos são utilizados na síntese da amônia? Quais operações unitárias o processo requer e em qual sequência elas ocorrem? É necessário empregar algum equipamento ou material especial para realizar a conversão química?

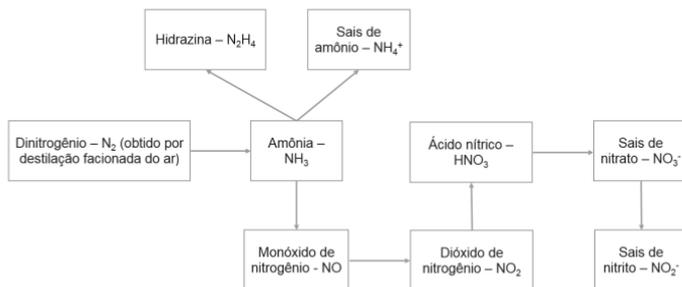
Encorajamos você a ler este material com bastante atenção e curiosidade, pois aprenderá sobre a produção da amônia por meio do processo Haber-Bosch, que é considerado um dos maiores feitos da engenharia química. Além disso, aprenderá as características da produção de outros compostos nitrogenados, como o nitrato de amônio e a ureia, sendo esta última a primeira substância de origem viva a ser sintetizada em laboratório.

Vamos iniciar o estudo?

Não pode faltar

Os fertilizantes são compostos químicos que auxiliam no desenvolvimento de plantas por conterem elementos essenciais como o nitrogênio. Foi graças à síntese dos fertilizantes que a produção de alimentos cresceu vertiginosamente no mundo todo. Apesar de o nitrogênio ser essencial às plantas e estar disponível na atmosfera na composição de 79%, os vegetais não conseguem assimilá-lo naturalmente (apenas plantas leguminosas conseguem devido à presença de bactérias específicas em suas raízes). É necessário que o nitrogênio esteja disponível no solo na forma de algum elemento nitrogenado, por exemplo, nitritos e nitratos que são apresentados na Figura 2.1, com outras substâncias nitrogenadas.

Figura 2.1 | Conversão do N_2 em alguns compostos nitrogenados

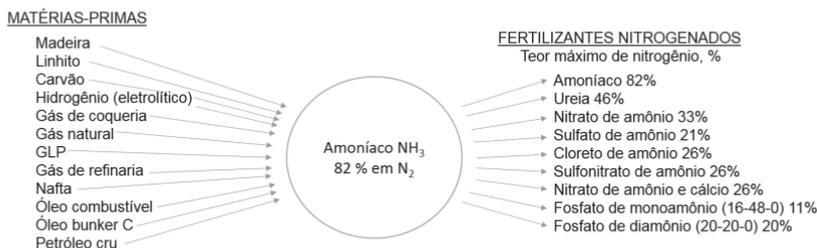


Fonte: adaptada de: Brown et al. (2005, p. 829).

A posição central da amônia na Figura 2.1 revela sua importância na conversão em outras substâncias nitrogenadas. Somente nos Estados Unidos da América são produzidas, anualmente, aproximadamente 16 milhões de toneladas de amônia, das quais 12 milhões de toneladas são empregadas na fabricação de fertilizantes (BROWN et al., 2005, p. 829).

Observe na Figura 2.2 as várias matérias-primas utilizadas para a produção da amônia na forma anidra e o seu emprego na produção de fertilizantes nitrogenados.

Figura 2.2 | Matérias-primas do amoníaco e seu uso em fertilizantes nitrogenados



Fonte: adaptada de: Shreve e Brink Jr. (1997, p. 246).

Síntese de amônia – o processo Haber-Bosch

A origem da produção da amônia remonta ao ano de 1904 e às pesquisas de equilíbrio químico da reação entre N₂, H₂ e NH₃, realizadas por Haber na Alemanha. Apenas uma década depois o processo industrial de síntese da amônia viria a existir mediante a união dos resultados da pesquisa de Haber e da parceria feita com Bosh e Mittasch, funcionários da empresa Basf. Dessa união surgiu o processo de síntese da amônia baseada em uma única reação exotérmica (BÜCHEL, MORETTO e WODITSCH, 2000, p. 29-30).



Por ser uma reação exotérmica, a diminuição da temperatura favorece o equilíbrio da reação no sentido de formação da amônia, porém, diminui a velocidade com que a reação ocorre. Industrialmente, opera-se o processo em uma temperatura baixa o suficiente para favorecer o equilíbrio, mas em determinado grau que permita uma velocidade eficiente e econômica do processo Haber-Bosch. O tipo e catalisador empregados também ditam a temperatura do processo.

Além disso, altas pressões favorecem a reação, sendo limitante o custo de manufatura dos equipamentos de operação.

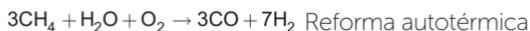
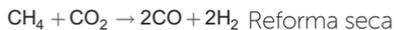
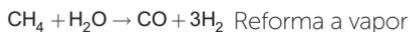
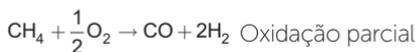
Qualquer indústria de síntese de amônia pelo processo Haber-Bosch conduz seu processo conforme os mesmos parâmetros. A temperatura de operação encontra-se na faixa de 400 °C a 500 °C, sendo o reator pressurizado de 100 bar a 1.000 bar. A corrente gasosa de alimentação é comprimida na temperatura de operação do reator, antes de ser alimentada no equipamento. A corrente de alimentação é denominada de gás de síntese e deve ser purificada previamente ao seu uso na reação. Conforme a amônia é produzida pela reação catalítica, ela deve ser removida do reator de modo a favorecer a formação de mais amônia. As diferenças entre os processos de uma indústria para outra são três: o layout industrial, a forma de purificação ou produção do gás de síntese e o tipo de catalisador empregado (BÜCHEL, MORETTO e WODITSCH, 2000, p. 30).

Quando o gás de síntese possui, além do nitrogênio e hidrogênio, monóxido de carbono, é necessário convertê-lo primeiro em dióxido de carbono em uma reação com água (*gas shift reaction*) para, somente então, purificar o gás de síntese (absorção seguida de remoção de impurezas). Caso a reação de formação da amônia seja realizada na presença de CO/CO₂, ocorrerá diminuição do rendimento e perda da eficiência do catalisador, o qual deverá ser renovado com mais frequência, encarecendo o custo de operação do processo. Vale lembrar que o monóxido de carbono é oriundo do processo de produção do hidrogênio.



Exemplificando

Observe alguns exemplos de reações utilizadas na obtenção do gás de síntese empregado na produção de amônia.



Preferencialmente, a indústria utiliza o método da reforma a vapor com o metano, visto ser um hidrocarboneto de baixo custo, porém, outras frações do petróleo podem ser utilizadas.



O gás de síntese é a matéria-prima para a síntese da amônia e, além disso, importantíssimo para a indústria petroquímica e para o processo Fischer-Tropsch. Leia mais sobre a produção do gás de síntese nas páginas de 23 a 25.

SANTANA, C. N. **Síntese de Fischer-Tropsch**: processos industriais e adsorção de CO em aglomerados metálicos. 2006. 92 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação)–Escola de Química/Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Rio de Janeiro, 2006. Disponível em: <goo.gl/Yr16mJ>. Acesso em: 6 out. 2017.

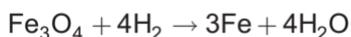
Até o momento, você aprendeu a importância da amônia na produção de compostos nitrogenados (fertilizantes), conheceu o gás de síntese (matéria-prima do processo) e, em termos gerais, a reação do processo Haber-Bosch para a fabricação da amônia. Agora, você irá conhecer um pouco mais sobre o catalisador empregado e o funcionamento do reator químico. Então, estará preparado para conhecer uma planta de produção de amônia integrada com a produção do gás de síntese.

O catalisador empregado na síntese Haber-Bosch é o ferro presente na estrutura da magnetita, ou seja, Fe_3O_4 . Além do ferro, existem substâncias denominadas de promotores (substâncias que potencializam determinada característica dos catalisadores, por exemplo, vida útil) que são misturadas ao catalisador, sendo essa mistura de componentes que participa na reação de conversão do gás de síntese em amônia e o preparo dela envolve a fusão da magnetita com os promotores em fornalhas operando a $1.500\text{ }^\circ\text{C}$ (BÜCHEL, MORETTO e WODITSCH, 2000, p. 31).



O que aconteceria ao catalisador se não fosse adicionado promotor à sua composição?

Uma vez realizada a fusão, esfria-se muito rapidamente o produto, então, o material sólido é moído e peneirado na granulometria adequada ao processo (normalmente partículas de 2 mm a 10 mm de diâmetro). O sítio ativo do catalisador que participa efetivamente do aumento de velocidade da produção de amônia é o ferro na sua forma elementar, e não na forma magnetita, portanto, necessita-se reduzir o catalisador previamente. Isso é feito, normalmente, no próprio reator de produção da amônia, embora algumas indústrias realizem a redução em plantas separadas. Observe, a seguir, a reação de redução da magnetita em ferro (BÜCHEL, MORETTO e WODITSCH, 2000, p. 31).

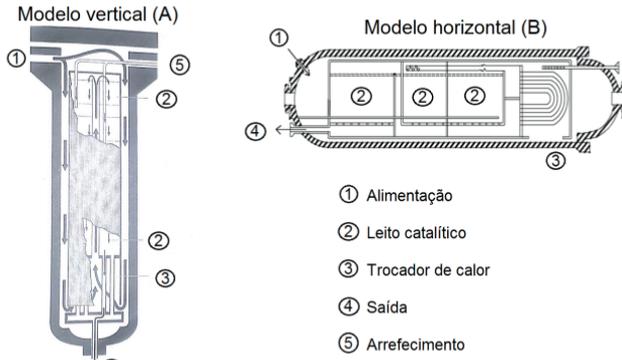


Assimile

O elemento responsável pela catálise da reação química é o ferro na sua forma elementar, sendo denominado de sítio ativo do catalisador. É necessário reduzir a magnetita para expor o ferro à reação.

O reator pressurizado é o coração do processo Haber-Bosch, sem dúvida alguma. Ele opera ciclicamente, ou seja, uma vez que o gás de síntese percorreu toda a extensão do reator, a amônia é separada dos gases não reagidos, que são, então, realimentados ao reator para uma nova conversão. Tendo em mente que a reação é exotérmica, a energia liberada é utilizada para aquecer a matéria-prima até a temperatura da reação e esse processo ocorre em um trocador de calor que é integrado ao próprio reator, ou seja, a reação e a troca térmica ocorrem no mesmo equipamento. Para que isso aconteça, a câmara de reação em que encontra-se o catalisador é envolvida por casco de alta pressão, por onde percorre o gás de síntese, de forma que o calor reacional liberado seja capturado pelo casco e transmitido ao gás de síntese (BÜCHEL, MORETTO e WODITSCH, 2000, p. 39). Outros modelos de reatores são empregados conforme mostra a Figura 2.3.

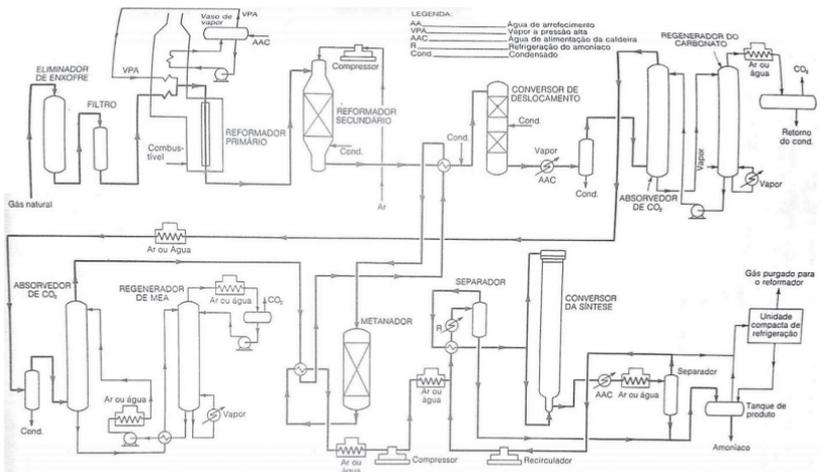
Figura 2.3 | Modelos de reatores utilizados na síntese de amônia



Fonte: adaptada de: (A) Shreve e Brink Jr. (1997, p. 251); (B) Azarhoosh, Farivar e Ebrahim (2014, p. 13442).

Para encerrar o estudo da produção de amônia, só falta conhecer o sistema de uma indústria, ou seja, as sequências de operações unitárias e de conversão química do processo Haber-Bosch. Para isso, será utilizada uma planta industrial de produção da amônia que produz o gás de síntese por meio da reforma do vapor do metano (gás natural), conforme esquema da Figura 2.4. A reforma a vapor emprega água no seu estado superaquecido e alta pressão e ocorre no reformador primário. Após isso, no reformador secundário, ocorre a injeção de ar de forma que a vazão de saída contenha três partes de hidrogênio para uma parte de nitrogênio (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 248).

Figura 2.4 | Produção de amônia a partir do gás de síntese obtido de reforma a vapor



Fonte: Shreve e Brink Jr. (1997, p. 249).

O gás de síntese que deixa o reformador secundário tem sua energia reaproveitada por meio de um trocador de calor (os trocadores de calor são representados por  ou ) antes de ser encaminhado para o conversor de deslocamento. Neste conversor ocorre a reação de deslocamento da água que converte o monóxido de carbono em dióxido de carbono (ferro é utilizado como catalisador). A purificação do gás de síntese, ou seja, a remoção do dióxido de carbono, ocorre por meio da absorção em coluna de carbonato de potássio (K_2CO_3), o qual absorve o CO_2 na coluna absorvedora e libera-o na coluna regeneradora com o K_2CO_3 reativado (SHREVE; BRINK JR. 1997, p. 248).

O processo de síntese segue com a metanação do CO e CO_2 não reagidos. O gás de síntese sai do equipamento isento de óxidos de carbono e contém a razão apropriada de $H_2:N_2$ (3:1), sendo a mistura comprimida até a pressão da reação (150 atm ou mais) antes de ser alimentada ao conversor de síntese da amônia. Uma vez que o amoníaco foi produzido (amônia isenta de água), purgam-se os gases não reagidos para recirculação ao processo e refrigera-se o NH_3 até o estado líquido para armazenamento e comercialização (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 248-250).

Os equipamentos presentes na linha de processo são construídos estruturalmente em aço temperado em liga com cromo e molibdênio, fornecendo as características de resistência à pressão de operação e ao ataque químico do hidrogênio (BÜCHEL, MORETTO e WODITSCH, 2000, p. 40-41).

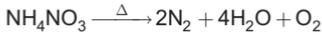
Nitrato de amônio

Com fórmula química NH_4NO_3 , o nitrato de amônio se tornou o fertilizante de maior importância para a agricultura. Isto decorreu do fato de o nitrogênio presente na porção amônio ter liberação lenta no solo e de o nitrogênio da porção nitrato ter ação rápida na fertilização. Além disso, ambos os nitrogênios perfazem um alto teor de N no fertilizante (33%), sendo uma substância de simples fabricação se comparada aos outros compostos nitrogenados e de baixo custo também. Não obstante, essa molécula também é empregada na síntese do trinitrotolueno (TNT) – explosivo – e na formação do anestésico N_2O (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 252).

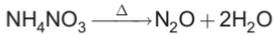


O que aconteceria se, por exemplo, o nitrato de amônio sofresse um aquecimento muito rápido?

Nesse caso ocorreria a sua detonação.



A detonação pode ser evitada mediante aquecimento controlado, levando à formação do anestésico.



O processo industrial de produção do nitrato de amônio é curto e envolve, simplesmente, a reação de neutralização entre o ácido nítrico e o amoníaco, como mostrado no fluxograma da Figura 2.5 (SHEREVE; BRINK JR., 1997, p. 253).

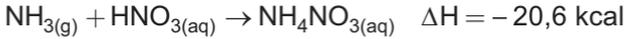
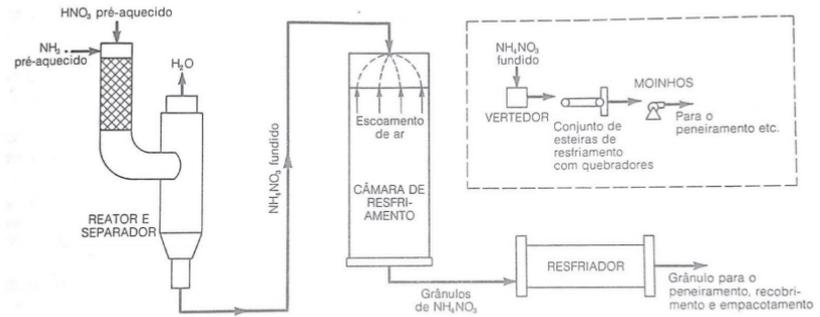


Figura 2.5 | Síntese de nitrato de amônio pela neutralização do ácido nítrico



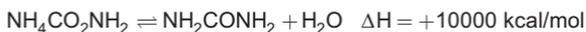
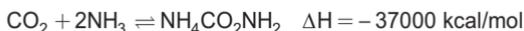
Fonte: Shreve e Brink Jr. (1997, p. 253).

Uma vez sintetizado, o nitrato de amônio é resfriado rapidamente e seus grânulos são quebrados em vários diâmetros por meio de moinhos e separados por peneiramento antes de serem empacotados para comercialização.

Ureia

A ureia é utilizada na produção de fertilizantes com elevado teor de nitrogênio (46%), na síntese de alguns tipos de plásticos, adesivos, resinas de troca iônica, e é adicionada na ração do gado como suplemento

proteico. A grande importância histórica da ureia está na sua síntese em 1828, por Wöhler, pois foi a primeira substância sintetizada por um ser vivo produzida em laboratório. A sua síntese moderna se baseia em duas reações químicas (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 254).



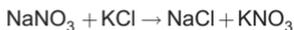
Pesquise mais

A ureia é o fertilizante mais utilizado mundialmente e apresenta um dos maiores teores de nitrogênio entre os fertilizantes disponíveis no mercado. Leia mais sobre o processo de síntese da ureia nas páginas de 254 a 257 do livro a seguir.

SHREVE, R. N.; BRINK JUNIOR, J. A. **Indústrias de processos químicos**. 4. ed. Tradução: Horácio Macedo. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1997.

Nitratos de sódio e de potássio

Em outro momento você estudou a produção de nitrato de sódio e de nitrato de potássio. A síntese de ambos os compostos está relacionada com o ácido nítrico e, por isso, foi vista com detalhes na Seção 1.3 deste material. Aqui, apresentaremos alguns aspectos adicionais da sua síntese industrial. A produção industrial ocorre mediante o processo Guggenheim e as reações de formação são mostradas na sequência.



As forças eletrostáticas que mantêm os ânions nitratos e seu cátion unidos não são fortes o suficiente para estabelecerem uma união estável com o solo e, por isso, tais compostos são lixiviados facilmente pela água da chuva. Portanto, a demanda de fertilizantes com nitratos é limitante do processo de fabricação industrial, e o cloro se torna o produto de maior interesse.

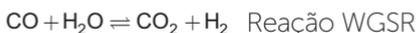
Antes da existência do processo Guggenheim para síntese de nitratos, estes eram obtidos mediante o processo Shanks, que possuía, aproximadamente, 25% de eficiência em relação ao Guggenheim, evidenciando o porquê de o processo Shanks não ser mais utilizado pela indústria.

informação importante, pois o catalisador é o coração do processo. Utilizar equipamentos revestidos com aço inoxidável também previne a corrosão e aumenta a vida útil dos equipamentos.

O metano se converterá em gás de síntese por meio de dois reformadores em série, o primeiro convertendo a maior parte da corrente gasosa e o segundo garantindo que o metano residual seja consumido.



Para remover o monóxido de carbono da corrente reacional, permitindo somente a introdução de N_2 e H_2 no reator de síntese, faz-se necessário convertê-lo em dióxido de carbono por meio da reação de deslocamento em água (do inglês, I- WGSR).



A remoção do dióxido de carbono produzido será realizada em coluna absorvedora preenchida, preferencialmente, com carbonato de potássio. Porém, pode-se realizar a operação com solução de amina (normalmente, monoetanolamina – MEA) na ausência do carbonato, sendo o mesmo regenerado e retornado ao sistema de remoção de gases. Para garantir que não existam resíduos de CO_2 nem de CO , a corrente gasosa é encaminhada a um reator de metanação, a fim de converter tais resíduos em metano, que é removido do sistema reacional.

Tendo realizado tais etapas, ajusta-se a composição da corrente de alimentação do reator para $3\text{N}_2:1\text{H}_2$, que é, então, comprimida na pressão de operação do reator (200-300 atm) antes de ser introduzida no conversor de síntese para reagir conforme a reação de Haber-Bosch.



Uma vez terminada a reação de produção da amônia, o separador de gases faz com que ela se liquefaça, tornando possível, então, retirar os gases não convertidos pelo topo da unidade de refrigeração e o amoníaco pela região inferior. Daí, esta segue para tanques de armazenagem ou comercialização, e os gases não reagidos são reciclados ao reator para nova etapa de conversão.

Após terminar o seu trabalho de análise do setor de produção de amônia, encerra-se a primeira etapa do aumento de produção de fertilizantes pela empresa que o emprega. Mais ampliações são necessárias na empresa para atingir o patamar produtivo desejado, mas

isso é trabalho para as próximas seções. Por enquanto você deu apenas um passo, mas uma vez que todas as ampliações sejam terminadas, você estará apto a apresentar as mudanças realizadas para o gestor da empresa e encerrar seu serviço.

Avançando na prática

Baixo rendimento na síntese de amônia

Descrição da situação-problema

Você é o mais novo *trainee* contratado para atuar em uma indústria química que produz fertilizantes. A linha produtora de amônia dessa indústria está apresentando problemas e você foi encaminhado ao setor para averiguar o fato. Ao chegar ao local, constatou que a eficiência da síntese de amônia estava abaixo do estipulado em projeto, sendo o valor mais baixo já registrado pela fábrica. Claramente isso é indesejável. Como *trainee* da empresa, como você investiga este problema? E como deve apresentar a proposta de solução?

Resolução da situação-problema

A abordagem apropriada para a resolução desse problema envolve estabelecer uma estratégia de investigação. Nessa estratégia levanta-se todas as possíveis causas que podem explicar a perda de eficiência na produção de amônia pelo setor industrial.

Comumente, a primeira etapa da análise do problema consiste em pesquisar como foram realizados os processos de instalação dos equipamentos da linha de fabricação. Isso é realizado por meio da revisão dos manuais armazenados no banco de dados da empresa. Outro ponto importante de ser considerado para análise é o calendário de manutenções e de paradas da fábrica. Não é desejável, mas algumas vezes durante a manutenção de um equipamento acontecem imprevistos que prejudicarão o correto funcionamento da máquina, porém, essa situação, na maioria das vezes, só é constatada posteriormente, quando do retorno das atividades do equipamento. Esse processo de iniciar a operação de uma máquina a partir do repouso

é denominado na indústria de *start-up* (ligamento, em tradução livre) e pode apresentar falhas também.

Nesse momento, você deve investigar o fluxograma do processo de síntese de amônia e determinar quais os pontos-chave que, em caso de falha ou alteração, impactam de alguma maneira na quantidade de amônia produzida e, dessa forma, reduzem a eficiência do sistema. Dois pontos importantes são:

- i) O catalisador está em inconformidade com as especificações do fabricante.
- ii) A pressão de operação do sistema de refrigeração encontra-se desregulada.

Para analisar a primeira hipótese, é preciso revisar as análises de caracterização realizadas nos catalisados no momento de aquisição do material e comparar os resultados com os valores fornecidos pelo fabricante do catalisador. Dificilmente este é um ponto de erro, mas é uma provável fonte e, por isso, deve ser levada em consideração na análise. Nesse caso, o catalisador deve ser propício para operar no processo Haber-Bosch, cujas condições de trabalho do reator são: (200-300 atm, 450 °C e composição adequada de promotores).

Toda a análise do processo realizada até o momento foi importante para encontrar a origem do problema. Tudo aponta para o sistema de medida do sistema de refrigeração.

A pressão do sistema de refrigeração é responsável por garantir que os gases que compõem a corrente de saída do reator, ou seja, a amônia produzida e o hidrogênio e nitrogênio não convertidos permaneçam em fases distintas. A amônia se liquefaz e é removida do sistema, ao passo que hidrogênio e nitrogênio ainda gasosos são reciclados novamente ao reator. Como a pressão real do sistema está menor do que a indicada pelo aparelho de medida, a amônia, ao invés de se liquefazer, decompõe-se, sendo perdida na forma de gás.

Acionar a equipe de manutenção para realizar a troca do sistema medidor é uma forma de mitigar o problema encontrado, pois evita-se a perda de amônia, devolvendo a eficiência da produção de amônia aos patamares ótimos de produção novamente.

Faça valer a pena

1. A síntese da amônia pelo processo Haber-Bosch é considerada uma das maiores contribuições da engenharia, pois permitiu o uso em grande escala de fertilizantes na agricultura, aumentando vertiginosamente a produção de alimentos e permitindo o sustento e o aumento da população mundial.

Dentre as reações químicas apresentadas, assinale a alternativa que contém a reação de síntese da amônia pelo processo Haber-Bosch.



2. O nitrato de amônio é um fertilizante muito versátil para a agricultura, pois contém em uma única molécula dois átomos de nitrogênio. Um desses átomos pertence ao grupo nitrato, que tem liberação rápida no solo, e o outro nitrogênio pertence ao amônio, que apresenta liberação lenta no solo. A união de ambos os efeitos garante níveis satisfatórios de nitrogênio para as plantações fertilizadas.

Assinale a alternativa que apresenta, aproximadamente, a quantidade de nitrogênio referente ao nitrato e ao amônio presentes em uma tonelada de NH_4NO_3 .

a) 150 kg.

b) 175 kg.

c) 225 kg.

d) 250 kg.

e) 350 kg.

3. A ureia é o fertilizante mais empregado na agricultura em vários países do mundo todo. Industrialmente ele é sintetizado por meio de duas reações químicas de características distintas.



Ambas as reações estão em equilíbrio, porém, como a formação do carbamato de amônio completa-se rapidamente, considere-a como uma reação instantânea. A segunda reação tem rendimento de 40%-70%.

Avalie o processo de síntese da ureia e assinale a alternativa que contenha dois métodos para se aumentar a conversão da produção de ureia.

- a) Aumento de temperatura e da pressão.
- b) Diminuição da temperatura e da pressão.
- c) Aumento da temperatura e da pressão.
- d) Diminuição da temperatura e reciclo dos produtos.
- e) Não é possível aumentar a conversão de um equilíbrio químico.

Seção 2.2

Ácido fosfórico

Diálogo aberto

Sempre que você vai ao mercado ou à feira comprar uma fruta ou legume, pesquisa aquele que é maior e aparentemente mais bonito antes de colocá-lo no carrinho de compras, não é verdade? Provavelmente você já sabe que para o vegetal adquirir esse vigor exacerbado ele teve de ser cultivado com o emprego de fertilizantes. Esses fertilizantes fornecem uma carga adicional dos nutrientes mais importantes para o crescimento do vegetal, dentre os quais o fósforo tem papel importante. Vale lembrar a exceção dos alimentos orgânicos, os quais são cultivados sem o emprego de fertilizantes sintéticos, porém, podem ter essa carga adicional de nutrientes oriunda de alguma fonte orgânica natural.

Você está atuando em uma indústria produtora de fertilizantes que tem expandido a sua produção para atender a uma maior demanda de fertilizantes sintéticos pela agricultura. A empresa na qual é colaborador também está passando por uma expansão na produção de fertilizantes. Esse processo de aumento da capacidade produtiva engloba três etapas, sendo que a primeira você já completou na seção anterior, atuando na análise do processo de produtos nitrogenados. Agora está na hora de executar a segunda parte da expansão, que consiste em realizar o beneficiamento da rocha fosfática e transformá-la em ácido fosfórico. Para assegurar que isso seja feito adequadamente, você foi selecionado para supervisionar a implantação do processo de beneficiamento da rocha e fazer a análise da sua conversão em ácido fosfórico. Dessa forma, precisa abordar alguns aspectos desses processos como: qual é a distribuição granulométrica do minério para fins processuais? Quais são as características da síntese do ácido fosfórico por via úmida? Qual é a sequência lógica de etapas na formulação do ácido fosfórico? Tenha em mente que ao final das três etapas de expansão da empresa, você deverá apresentar as análises feitas para o gestor da indústria.

As perguntas aqui feitas são apenas alguns dos desafios enfrentados diariamente pelos profissionais das indústrias do fósforo, porém,

existem muitos outros. Você precisa estar preparado para analisar tais perguntas e fornecer as soluções apropriadas para cada uma delas. As respostas para essas perguntas podem ser encontradas nas seções deste material, que tratam das características da rocha fosfática e seu beneficiamento, da conversão da rocha em ácido fosfórico pelo método úmido ou pela sua formação a partir do elemento fósforo puro. Vamos lá e bons estudos.

Não pode faltar

Você provavelmente já ouviu falar que pessoas que possuem uma pequena horta em casa ou têm interesse voltado ao cultivo de plantas, normalmente, misturam esterco à terra e que adicionar essa mistura às plantas algumas vezes proporcionará um rápido crescimento do vegetal, produzindo uma planta mais robusta e frutos mais saudáveis. Essa prática é bastante conhecida em diversas culturas ao redor do globo e tem sua origem com os povos cartagineses, que povoaram a região da bacia do Mar Mediterrâneo aproximadamente no ano 200 a.C.

Esse processo de adição de esterco às plantas é a forma mais rudimentar de fertilização que existe. A química por trás da técnica está no fornecimento de nutrientes, como o fósforo, essenciais ao desenvolvimento do vegetal. Você estudou na seção anterior sobre os fertilizantes à base de nitrogênio e nesta seção estudará os fertilizantes que contêm fósforo em sua composição, como a rocha fosfática e o ácido fosfórico, empregados nas indústrias de fertilizantes.

A rocha fosfática

A rocha fosfática é um mineral encontrado em jazidas no solo e é empregada na produção de diversas substâncias que contêm o elemento fósforo, como o ácido fosfórico, superfosfatos e seus derivados. Ela pode ser empregada diretamente no solo para fertilização quando pulverizada, no entanto, essa prática é desaconselhada devido ao baixo fornecimento de P_2O_5 para as plantas, dada sua baixa solubilidade (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 217).



O principal componente das rochas fosfáticas são as apatitas, cuja fórmula estrutural geral é $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$. Quando apresentam impurezas, recebem o nome de fosforita (BÜCHEL et al., 2000, p. 65).

Por questões de simplificação e de ordem didática, neste material usaremos o termo fluorapatita como sinônimo de rocha fosfática. A fórmula estrutural da fluorapatita é $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Veja no Quadro 2.1 os produtos e subprodutos gerados em cada um dos principais processos de utilização da rocha fosfática e outros reagentes necessários.

Quadro 2.1 | Exemplos de produtos e subprodutos do processamento de rocha fosfática

| Processo | Matéria-prima e reagentes | Produtos principais e derivados | Subprodutos |
|----------------------------|---|--|--|
| Acidulação | Rocha fosfática, H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , HCl , NH_3 , KCl | Superfosfato, H_3PO_4 , superfosfato triplo, fosfato de mono-diamônio, fosfato de monopotássio | Compostos de flúor, vanádio, urânio (limitado) |
| Redução no forno elétrico | Rocha fosfática, fluxo silicoso, coque (para redução), energia elétrica, água de condensação | Fósforo, H_3PO_4 , superfosfato triplo, sais de Na , K , NH_4 , Ca , P_2O_5 , haletos de fósforo | Compostos de flúor, CO , escória, ferro fosforoso |
| Metafosfato de cálcio | Rocha fosfática, fósforo, ar ou O_2 , combustível | Metafosfato de cálcio | Compostos de flúor |
| Calcinação ou desfluoração | Rocha fosfática silicosa, água ou vapor de água, combustível | Fosfato desfluorado | Compostos de flúor |

Fonte: adaptada de: Shreve e Brink Jr. (1997, p. 218).

As apatitas são encontradas em depósitos minerais de terrenos sedimentares ou de rocha ígnea, sendo o primeiro muito mais importante em quantidade. No mundo todo estima-se que existam mais de 100 bilhões de toneladas de apatitas em depósitos minerais (BÜCHEL et al., 2000, p. 65-66).

Apesar da grande quantidade de jazidas, aquelas cuja exploração é fácil, economicamente viável ou apresentam alta concentração de mineral estão se exaurindo. Por isso é comum realizar o processamento tanto da fração grossa quanto da fina das partículas mineradas. Essa operação, denominada de beneficiamento, é responsável por elevar em, aproximadamente, 25 pontos percentuais o teor de fosfato de

cálcio obtido das rochas fosfáticas (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 218-219).

O processo de beneficiamento da rocha fosfática é organizado de modo a produzir três frações de rochas com diferente granulometria. A fração graúda de *mesh* > 8 é acondicionada no silo de armazenamento (veja o fluxograma do processo de beneficiamento na Figura 2.7) previamente à sua comercialização. A pedra de granulometria -8+14, também armazenada em silos, é empregada na síntese do fosfato. Já as partículas mais finas são coletadas na forma de uma lama concentrada e usadas, também, na fabricação de fosfato (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 219-220).



Exemplificando

Para iniciar o beneficiamento da rocha fosfática, faz-se seu peneiramento para classificar os diferentes tamanhos de partículas. As peneiras possuem aberturas denominadas de *mesh*, cuja tradução do inglês é malha, representando a quantidade de aberturas por polegada linear da peneira. Dessa forma, uma peneira de *mesh* 400 apresenta 400 aberturas por polegada linear. Logo, quanto maior o *mesh* da peneira, menor será sua abertura e menor será o tamanho das partículas que atravessam a peneira. Observe um exemplo de notação de classificação de partículas resultante de um peneiramento.

Quadro 2.2 | Exemplo hipotético do peneiramento de rocha fosfática

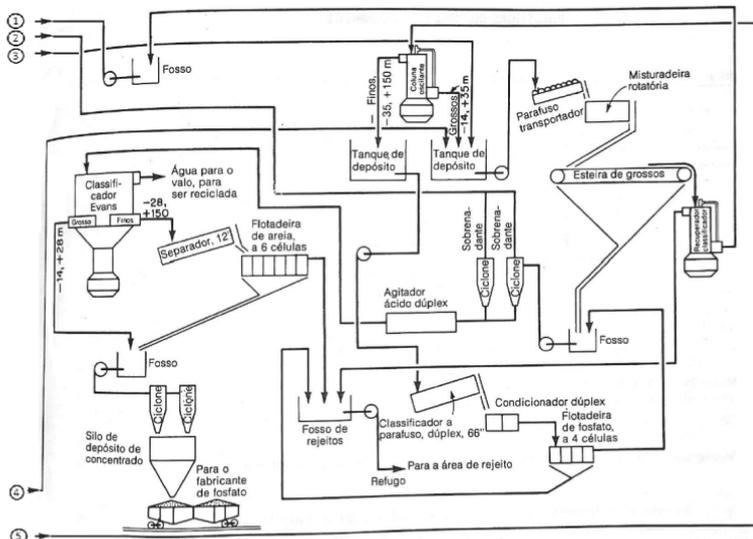
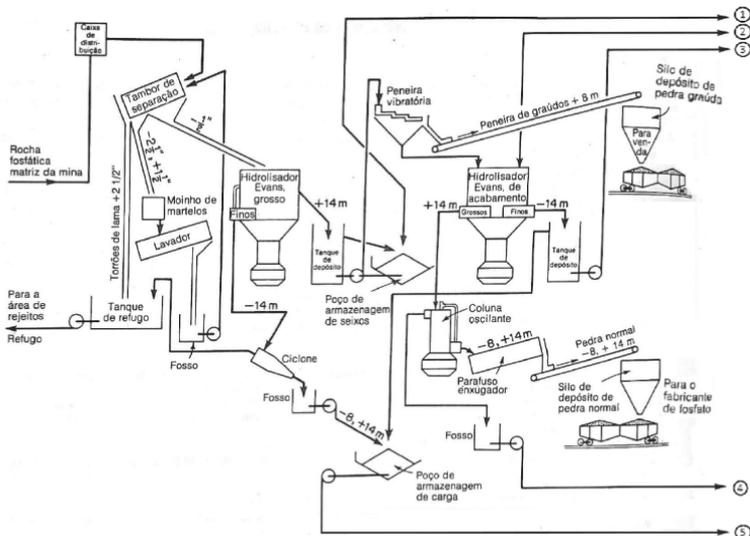
| Peneira | Massa (g) |
|---------|-----------|
| -10+14 | 2,0 |
| -14+20 | 5,0 |
| -20+28 | 10,0 |
| -28 | 15,0 |

Fonte: elaborado pelo autor.

A notação -10+14 representa a fração de partículas que passam pela peneira de *mesh* 10 e ficam retidas na peneira de *mesh* 14, ou seja, 2 gramas. Similarmente, -14+20 representam 5 gramas de partículas que atravessaram a peneira *mesh*, 14 sendo retidas pela *mesh* 20 e assim sucessivamente para todo o conjunto de peneiras. A última linha, -28, representa todas as partículas capazes de atravessar o *mesh* 28, portanto, ficam retidas no último prato do conjunto de peneiras, o qual não possui abertura (fundo cego).

Esse beneficiamento da fluorapatita em fosfato requer a sua acidificação por meio do ácido sulfúrico e da remoção do flúor por calcinação a 1.400 °C–1.500 °C com sílica ou ácido fosfórico (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 219-220).

Figura 2.7 | Exemplo do beneficiamento de rocha fosfática em usina dos Estados Unidos



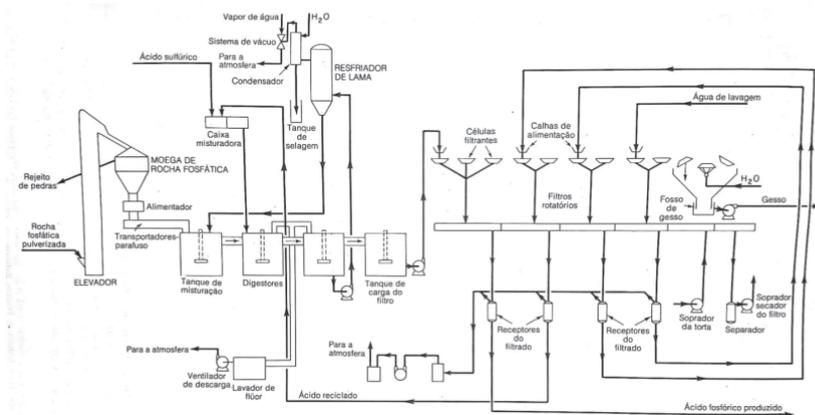
Fonte: adaptada de: Shreve e Brink Jr. (1997, p. 220-221).

Dentre os vários produtos fosforados produzidos pelo beneficiamento da fluorapatita, somente serão aplicados como fertilizantes aqueles que apresentarem boa solubilidade em água ou em citrato (pois fornece a equivalência de solubilidade em relação aos sucos vegetais). Por isso os produtos fosforados são classificados em solúveis em água, solúveis em citrato e insolúveis em água (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 220).

Ácido fosfórico

A produção do ácido fosfórico (ou ortofosfórico) pode ser conduzida pelo processo úmido, empregando a acidulação da fluorapatita com ácido sulfúrico ou pela combustão do fósforo em fornalhas apropriadas. A via úmida para síntese do ácido fosfórico pode ser executada conforme o fluxograma presente na Figura 2.8. Este é o principal método de síntese do ácido fosfórico devido à sua baixa demanda energética se comparado com o processo de combustão, sendo assim, 75% da apatita minerada convertida em ácido fosfórico (BÜCHEL et al., 2000, p. 67).

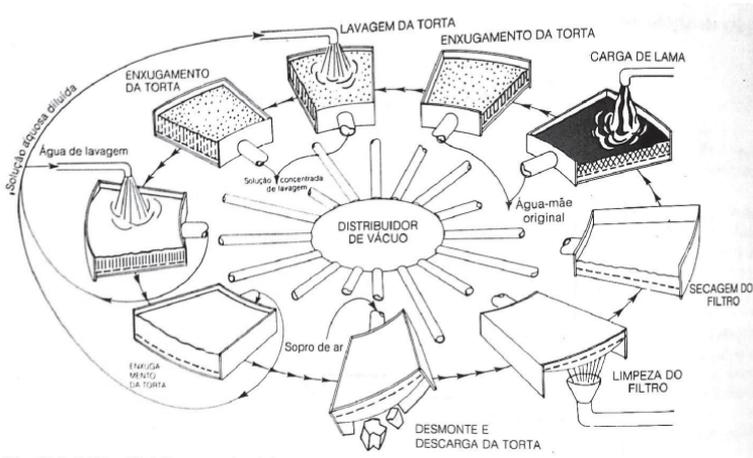
Figura 2.8 | Fluxograma da síntese de ácido fosfórico pelo método úmido



Fonte: Shreve e Brink Jr. (1997, p. 225).

O processo de produção do ácido fosfórico concentrado inicia-se com a acidificação da rocha moída utilizando ácido sulfúrico concentrado (denominado de processo Dorr) e exemplificado pela

Figura 2.9 | Filtro de bandeja a vácuo Bird-Prayon



Fonte: Shreve e Brink Jr. (1997, p. 226).

O filtro foi desenvolvido para operar continuamente. A lama é alimentada às bandejas iniciando a filtração a vácuo, sendo o equipamento rotacionado lentamente após determinado ponto em que a filtração cessa. Então, as bandejas, são viradas de cabeça para baixo, um jato de ar é introduzido e a torta úmida é despejada. A bandeja vazia é lavada ainda invertida e retorna à posição natural para uma nova rodada (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 226).

Fósforo elementar e sua conversão em ácido fosfórico

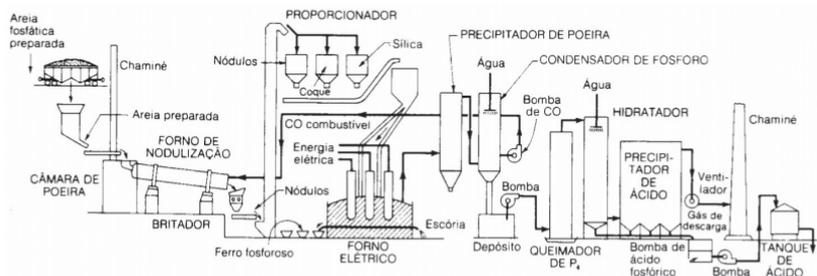
A produção industrial do fósforo elementar está baseada na volatilização do elemento em condições de redução química. A rocha fosfática é misturada com sílica e coque, sofrendo a combustão em forno elétrico com formação do fósforo puro, exemplificado pela reação química a seguir. A presença da sílica é importante, pois ela propicia a reação ácida com o flúor, formando SiF_4 , que se separa do meio reacional pela volatilização (posteriormente absorvido em água). Não é comum que as indústrias recuperem o flúor (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 227-229).



O processo industrial para síntese do fósforo elementar foi desenvolvido em 1920 e necessita, fundamentalmente, de energia

elétrica barata ou o processo seria economicamente inviável. O fluxograma desse processo é apresentado na Figura 2.10.

Figura 2.10 | Síntese industrial de fósforo elementar



Fonte: Shreve e Brink Jr. (1997, p. 228).

Antes de ser alimentado o forno elétrico com coque e sílica, ajusta-se a granulometria da rocha fosfática com *mesh* 8, pois a presença de finos impede a saída de gases de flúor, causa formação de poeira e alimentação desigual da carga ao forno (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 229).



Pesquise mais

Existem quatro formas de preparar a carga de material fosforoso:

- 1) Pelotização em tambores ou por extrusão.
- 2) Aglomeração em altas temperaturas.
- 3) Sinterização de partículas finas de fosfato e coque.
- 4) Briquetagem na presença de um aglomerador.

A base e as paredes do forno elétrico são construídas em carbono até uma altura superior àquela do meio reacional. O restante do forno é construído em material refratário, terminando em uma cúpula de ferro. Já os filetes dos eletrodos são elaborados de tal forma a facilitar sua troca após serem consumidos (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 229).

Uma vez que as matérias-primas são ajustadas, alimentadas ao forno elétrico e a reação se completou, é formado o fósforo elementar. As demais operações mostradas na Figura 2.10 são para a síntese do ácido fosfórico puro e concentrado, a partir do fósforo puro, que são representadas pelas reações químicas a seguir.



Refleta

Devido ao poder corrosivo do ácido, a câmara na qual ocorre a combustão do fósforo precisa ser revestida por material resistente, normalmente o aço inoxidável. O óxido formado interage com a água, formando o ácido que escorre pelas paredes do equipamento, absorvendo energia e ajudando, portanto, na proteção térmica do equipamento. Isso é o que ocorre quando combustão e absorção ocorrem em um único equipamento (BÜCHEL et al., 2000, p. 74-75). Como seria o processo de síntese se combustão e absorção ocorressem em equipamentos distintos?

Sem medo de errar

Com o aumento da demanda na agricultura por fertilizantes fosforados, a indústria na qual você trabalha decidiu realizar a expansão dos processos produtivos desses fertilizantes, pois já se encontravam na capacidade limite. Para que isso fosse realizado, você foi encarregado de supervisionar essa expansão, fazendo a análise da produção dos produtos fosforados e apresentando posteriormente as modificações realizadas ao gerente industrial.

Existem duas rotas distintas para produzir o ácido fosfórico: a primeira é denominada de via úmida e requer menor quantidade de energia do que o segundo processo, cujo nome é processo a seco (forno elétrico). Optou-se por realizar a síntese do ácido fosfórico por ambos os métodos, pois a via úmida proporciona um produto barato, porém, com algumas impurezas que não irão afetar sobremaneira o fertilizante. Já o processo a seco, mesmo sendo mais oneroso, proporciona ácido fosfórico puro, sendo um produto de qualidade superior.

A reação química para o processo de síntese do ácido fosfórico por via úmida é:



Como definido pela reação química, será necessário empregar ácido sulfúrico e rocha fosfática como reagentes do processo. O uso de ácido sulfúrico concentrado (óleo 50%) fornecerá um produto concentrado em ácido fosfórico e barato. Como a reação é lenta, evita-se o ataque corrosivo do ácido aos equipamentos de processo, revestindo-os em aço inoxidável. O fluxograma de blocos do processo de síntese do ácido fosfórico é apresentado na Figura 2.11.

Figura 2.11 | Fluxograma simplificado da síntese úmida do ácido fosfórico



Fonte: traduzido de: Büchel et al. (2000, p. 71).

O reator empregado é um tanque agitado no qual são adicionados continuamente os reagentes necessários à reação. Como a reação é exotérmica, ar de resfriamento é necessário.

O gesso formado na reação é do tipo sulfato de cálcio diidratado e faz-se a sua remoção por meio de lavagem realizada em vários estágios. Caso o gesso não seja removido apropriadamente, podem ocorrer muitos pontos de incrustação ou entupimento. O equipamento filtrante capaz de realizar essa operação é o filtro Bird-Prayon.

É importante notar que o HF desprendido na reação é absorvido em água posteriormente, logo, ele não é emitido para a atmosfera como poluente, mas sim encaminhado para neutralização. Esse tratamento pode ser realizado com lama de cal.

O processo a seco de formação do ácido fosfórico segue as mesmas etapas descritas na via úmida, à exceção da fonte de P, que é o fósforo elementar produzido, alimentando rocha fosfática em forno elétrico com sílica e coque, conforme a reação química:



Dois processos são necessários para converter o fósforo elementar em ácido fosfórico, sendo a primeira sua oxidação e a segunda a absorção do óxido formado em água. Ambas as operações ocorrem em um mesmo equipamento denominado de torre de absorção. O P_4 é queimado e seus gases são alimentados à torre de absorção que contém oxigênio e água para as conversões necessárias. O ácido formado é solúvel em água e escorre pelas paredes do equipamento (revestido em material inerte quimicamente) e é retirado pela porção inferior, sendo encaminhado, posteriormente, para o taque de armazenagem.

Uma vez armazenado em estoque, a indústria pode utilizar o ácido produzido, ajustando a concentração desejada (28%–30% normalmente) para a manufatura do fertilizante desejado. Além disso, o gesso produzido por via úmida pode ser comercializado, gerando um atrativo econômico extra ao processo, do contrário ele será um resíduo a ser tratado.

A coleta dessas informações encerra a segunda etapa do processo de expansão da empresa de fertilizantes na qual está trabalhando. Você cumpriu bem o seu papel na análise da produção de ácido fosfórico a partir do minério de fosfato, tendo coletado informações importantes a serem repassadas para o gerente ao final do terceiro ciclo de expansão, que é assunto da próxima seção.

Avançando na prática

Comparação dos processos a forno elétrico e via úmida

Descrição da situação-problema

Após várias etapas, você foi selecionado para ser o *trainee* industrial de uma empresa que produz fertilizantes e outros defensivos agrícolas. Após fazer o *job rotation* pelos setores da empresa, foi alocado na seção de produção de ácido fosfórico. O supervisor de produção tem planos de instalar na fábrica uma linha de produção de ácido fosfórico por meio de forno elétrico, mas, para isso, solicitou-lhe que fosse

elaborado um quadro comparando as características desse processo com a via úmida.

Resolução da situação-problema

Você aprendeu durante seu *job rotation* que este setor da fábrica é responsável pela manufatura do ácido fosfórico por via úmida. Porém, o supervisor tem interesse em implementar uma linha de síntese do ácido por meio de forno elétrico. Para comparar as operações unitárias em ambos os processos, você elaborou o Quadro 2.3 a seguir.

Quadro 2.3 | Comparação dos processos úmido e forno elétrico da síntese de ácido fosfórico

| Processo por via úmida | Processo por forno elétrico |
|--|---|
| Adição em tanque de rocha fosfática moída e H_3PO_4 reciclado do resfriador de lama. | Moagem e análise granulométrica da rocha fosfática. |
| Reação com H_2SO_4 , formando gesso e cristais de H_3PO_4 . | Apatita, sílica e coque são alimentados ao forno elétrico. |
| Reciclo da lama do resfriador. | Reação de redução à elevada temperatura. |
| Alimentação da lama ao filtro Bird-Prayon. | Separação da escória e ferro fosforoso. |
| No filtro, o gesso é separado do H_3PO_4 . | O vapor de fósforo e CO são extraídos e o fósforo é condensado. |
| Recolhimento automático do gesso pelo filtro. | Transporte do fósforo até o ponto de consumo. |
| Lavagem HF gasoso para remover o flúor. | Nebulização do fósforo fundido. |
| Utilização ou concentração do H_3PO_4 . | Oxidação do fósforo a P_2O_5 e hidratação do P_2O_5 em torre de aço inoxidável. |
| | Precipitação, filtração e purificação do H_3PO_4 . |

Fonte: Shreve e Brink Jr. (1997, p. 228).

Faça valer a pena

1. A reação de formação do ácido fosfórico pela via úmida produz, além do próprio ácido, HF, que se desprende na forma de gás e gesso. Este último pode se apresentar em duas formas distintas de hidratação e dependendo dessa hidratação existem diferenças no processo de síntese do ácido fosfórico.

Assinale a alternativa que contenha as fórmulas estruturais possíveis para o gesso formado na síntese de ácido fosfórico por via úmida.

- a) $\text{CaSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- b) $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$.
- c) $\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.
- d) $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- e) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

2. Para que a rocha fosfática alimente o forno elétrico, é necessário previamente realizar a sua moagem e ajustar o tamanho das partículas moídas, do contrário, o processo pode apresentar problemas como a formação de poeiras e o bloqueio de gases fosforados.

Analise o quadro resultante da distribuição granulométrica da moagem de rocha fosfática e assinale a alternativa verdadeira.

Quadro 2.4 | Resultado de uma análise granulométrica de rocha fosfática

| | Massa (g) |
|--------|-----------|
| +6 | 5,0 |
| -6+8 | 12,0 |
| -8+10 | 8,0 |
| -10+14 | 2,0 |
| -14 | 5,0 |

Fonte: elaborado pelo autor.

- a) A fração granulométrica apropriada para a produção de ácido fosfórico é +6.
- b) A fração granulométrica apropriada para a produção de ácido fosfórico é -6+8.
- c) A fração granulométrica apropriada para a produção de ácido fosfórico é +6

- d) A fração granulométrica apropriada para a produção de ácido fosfórico é -8+14.
- e) A fração granulométrica apropriada para a produção de ácido fosfórico é -14.

3. A síntese do ácido fosfórico a partir do fósforo é realizada pelo processo em forno elétrico. A rocha fosfática, após conversão no forno, forma o P_4 com elevada pureza para uso na síntese do ácido em queimador revestido por aço inoxidável. A ausência de impurezas é uma vantagem desse processo.

Assinale a alternativa que apresenta as operações unitárias e conversões químicas no processo de síntese do ácido fosfórico em forno elétrico.

- a) Combustão do P_4 em queimador inoxidável e absorção em torre com água.
- b) Beneficiamento da rocha fosfática, purificação de Si e coque presentes no minério, reação em forno elétrico, separação do P_4 por condensação, combustão do fósforo em queimador inoxidável, absorção em água formando ácido fosfórico.
- c) Beneficiamento da apatita, alimentação do forno com Si e coque, reação de oxidação da apatita, separação do P_4 por condensação, combustão do fósforo em queimador inoxidável, absorção em água, formando ácido fosfórico.
- d) Beneficiamento da apatita, alimentação do forno com Si e coque, reação de redução da apatita, separação do P_4 por condensação, combustão do fósforo em queimador inoxidável, absorção em água, formando ácido fosfórico.
- e) Não é possível realizar a formação do ácido fosfórico a partir do fósforo elementar.

Seção 2.3

Superfosfatos

Diálogo aberto

As substâncias que são adicionadas para a melhoria das plantações são denominadas de fertilizantes. Eles contêm nutrientes como o fósforo, indispensável para o desenvolvimento vegetal. Essas substâncias são produzidas em indústrias químicas especializadas na manipulação do elemento fósforo, fazendo-se presentes em compostos químicos como os superfosfatos simples e triplos. Essas empresas também manipulam compostos químicos de enxofre e nitrogênio em proporções apropriadas, a fim de formularem um determinado fertilizante como produto final.

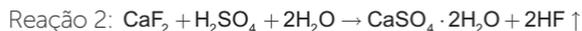
Neste momento, você está trabalhando em uma indústria química produtora de fertilizantes que passa por um processo de aumento da capacidade produtiva visando atender à crescente demanda da agricultura por fertilizantes de qualidade. O processo de expansão da empresa já concluiu a etapa de implementação da linha produtora de amônia, já iniciou o beneficiamento da rocha fosfática e a sua posterior conversão em ácido fosfórico. Para encerrar os planos expansivos da empresa, resta finalizar a expansão do setor produtivo de superfosfato, tanto simples quanto triplo. Você está encarregado pela análise dos processos de síntese desses compostos. É importante lembrar, caro aluno, que as análises realizadas nas etapas de expansão da empresa são apresentadas ao gestor na forma de um relatório assim que elas forem finalizadas. Logo, para realizar a análise desse processo e concluir a expansão da empresa, é necessário que você esclareça alguns pontos: quais são as diferenças produtivas entre o superfosfato simples e o triplo? Em questões de operação, como é possível proporcional ao superfosfato triplo maior concentração de fosfato? Como devem ser dosadas tais substâncias para que se tornem fertilizantes comerciais?

A resolução desses questionamentos é importante para a análise do processo de expansão da indústria na qual trabalha. Para respondê-los, nesta seção você deverá aprender as características dos superfosfatos e por que um é denominado de simples e o outro de triplo, bem como as diferenças dos processos de síntese, finalizando com a dosagem



Assimile

A equação química global de formação do superfosfato simples (fosfato monocálcico) envolve quatro reações, nas quais ocorre desprendimento de HF, formação de ácido fluossilícico e de gesso.



Como a matéria-prima do processo é a rocha fosfática, é necessário empregar a moagem dela até atingir uma granulometria tal que 70%–80% da distribuição de tamanhos de partículas seja capaz de atravessar uma peneira *mesh* 200. Por isso, a etapa inicial de produção do superfosfato compreende a moagem e o peneiramento da rocha fosfática ou fluorapatita (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 221).

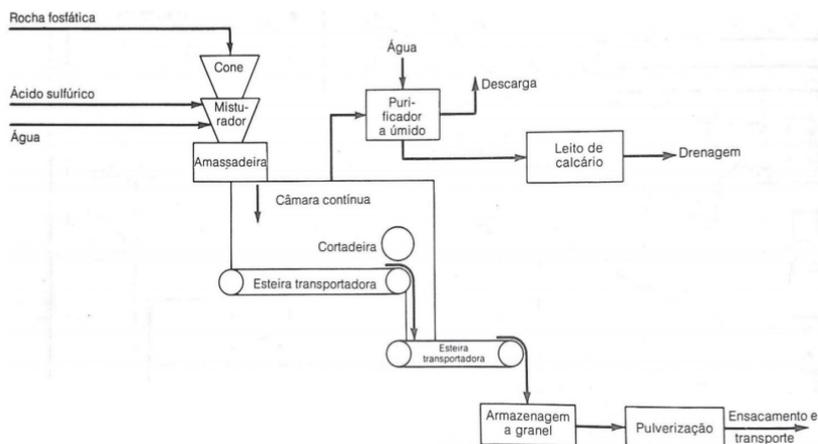


Refleta

A etapa de preparo da fluorapatita é fundamental no processo de preparo do superfosfato ordinário. Além de fornecer um produto de maior qualidade, quais são os outros benefícios que justificam utilizar a rocha fosfática moída em pequenas partículas?

São conversões e operações unitárias que também fazem parte do processo de síntese do superfosfato simples: mistura do ácido com o sistema rochoso particulado, agitação e contato (conversão química rápida) entre os reagentes, secagem do material produzido e corte em tamanhos apropriados, período de cura da massa rochosa úmida (conversão química lenta), moagem do material sólido produzido e acondicionamento para posterior comercialização (BÜCHEL et al., 2000, p. 191). Observe o fluxograma de produção do superfosfato simples na Figura 2.12.

Figura 2.12 | Fluxograma da síntese de superfosfato simples



Fonte: Shreve e Brink Jr. (1997, p. 222).

Após a moagem da rocha fosfática em granulometria apropriada ao processo, ela é alimentada a um sistema contínuo de produção por meio de um cone de mistura. Tão logo na saída do primeiro cone acopla-se um segundo cone, pelo qual são adicionados, estequiometricamente, ácido sulfúrico com concentração aproximada de 70%. Todas as matérias-primas “caem” em um tanque agitado confeccionado em aço inoxidável. A massa rochosa segue para a primeira etapa de conversão da apatita, sendo rápida e durando, aproximadamente, 20 minutos, após a qual se inicia a etapa lenta de conversão, que pode se estender por algumas semanas (BÜCHEL et al., 2000, p. 191).

A conversão rápida ocorre sobre uma esteira transportadora com uma velocidade de rolagem muito baixa e ao final desta encontra-se uma cortadeira, que fatia a massa úmida, que é empilhada para ocorrência do período de cura química. Uma vez terminadas as etapas reacionais, o material é moído até a granulometria de, aproximadamente, 150 μm . Nesse processo, o teor de P_2O_5 solúvel obtido pelo superfosfato simples é de, aproximadamente, 20% (BÜCHEL et al., 2000, p. 191).



Exemplificando

Observe um exemplo de como a conversão química da rocha fosfórica mudaria, caso o ácido reagente fosse alterado.



Nesse caso, temos a formação de um nitrofosfato, sendo a presença do nitrogênio mais um nutriente benéfico à planta disponível no fertilizante, formado após a reação (BÜCHEL et al., 2000, p. 195).

Quanto aos subprodutos oriundos do processo de síntese do superfosfato simples, lavam-se os gases com água (purificador úmido) para evitar desprendimento atmosférico (tanto a da fábrica como o do ambiente externo) de ácido fluorídrico. A água de lavagem, ácida, é tratada sobre um leito de calcário que realiza a neutralização do ácido presente (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 222).



Pesquise mais

A produção industrial do superfosfato simples teve início na Inglaterra do século XIX. No Brasil, o superfosfato simples foi o primeiro fertilizante produzido industrialmente. Leia mais particularidades sobre o processo de síntese do superfosfato simples nas páginas 64 a 66 da referência a seguir.

MONTEIRO, M. F. **Avaliação do ciclo de vida do fertilizante superfosfato simples**. 2008. 179 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo) – Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Salvador, 2008. Disponível em: <goo.gl/4T99ZY>. Acesso em: 24 out. 2017.

Superfosfato triplo

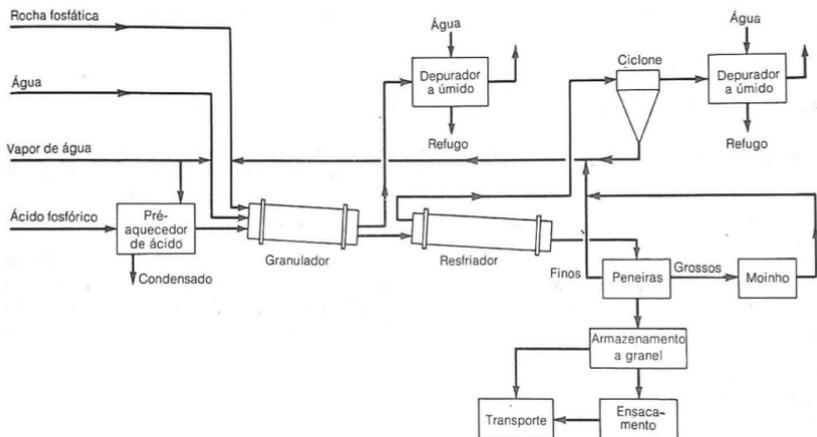
Caso sobre a rocha fosfática seja adicionado o ácido fosfórico em detrimento do sulfúrico, então, tem-se a formação do superfosfato triplo. A vantagem desse processo está em se obter um componente com concentração de P_2O_5 solúvel para os vegetais na faixa de 44% a 51%. A reação de síntese é mostrada a seguir (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 222).



Veja na Figura 2.13 o fluxograma de produção do superfosfato triplo, a fim de compará-lo com o processo de fabricação do superfosfato simples e aprender as diferenças entre ambos. Semelhante ao

superfosfato simples, esse processo também se inicia com a moagem da rocha fosfática, porém, a granulometria é de que 75% da mistura de partículas sejam capazes de atravessar uma peneira de *mesh* 200. O sistema de partículas é misturado ao ácido fosfórico 62% em misturador-granulador, o qual consiste em um vaso tubular horizontal levemente inclinado. A rotação do equipamento permite a mistura e a reação entre os componentes da mistura, sendo possível controlar a temperatura e a quantidade de água presentes na lama por meio do controle de vapor de água e de água líquida adicionada no equipamento. Além disso, a presença de um pré-aquecedor facilita o controle de temperatura da reação (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 223).

Figura 2.13 | Fluxograma de síntese do superfosfato triplo



Fonte: Shreve e Brink Jr. (1997, p. 223).

Terminada a reação, ou seja, na seção de transbordo do misturador-granulador, o material particulado segue para um resfriador cuja alimentação de ar de secagem em contracorrente desidrata o material produzido. O ar de secagem arrasta consigo algumas partículas na forma de poeira que são separadas em um ciclone e reintroduzidas ao processo de conversão por meio de uma corrente de reciclo. Já o material resfriado é armazenado para cura durante duas semanas aproximadamente. Este processo é importante para realizar a conversão lenta da rocha fosfática e aumentar a disponibilidade de fosfato solúvel que será posteriormente assimilado pelos vegetais (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 223). A lavagem dos gases de processo ocorre da mesma forma que para o processo de síntese do superfosfato simples.

Uma vez terminado o processo reacional, realiza-se a moagem na granulometria desejada de comercialização do material fertilizante, bem como seu acondicionamento para transporte e venda do material.



Pesquise mais

Uma empresa brasileira, a Fosfértil (BR/MG), detém uma patente para a produção de superfosfato triplo utilizando rocha fosfática ultrafina. Leia as características dessa tecnologia brasileira contidas nas páginas 48 e 49 da referência a seguir.

FOSFÉRTIL, Fertilizantes Fosfatados S/A. **Processo de produção de superfosfato triplo utilizando concentrado fosfático ultrafino úmido**. BR n. PI 0704792-4 A2, 15 out. 2007. Disponível em: <goo.gl/ABqtXF>. Acesso em: 24 out. 2017.

Preparação do fertilizante

Seguindo uma tradição milenar (dados mostram que os chineses utilizaram essa técnica durante 5.000 anos), até aproximadamente o ano de 1900, quase todo o enriquecimento de nutrientes no solo era feito de forma natural, por meio da mistura de excrementos animais à terra natural. Porém, por volta de 1950, 96% da agricultura empregava a adição de fertilizantes sintéticos (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 385).

Podemos analisar a agricultura segundo a ótica do equilíbrio entre duas forças. De um lado temos a agricultura que remove nutrientes do solo por meio do plantio de vegetais, os quais, após se desenvolverem com a ajuda desses nutrientes, são colhidos e encaminhados direta ou indiretamente para a nutrição humana. Em sentido oposto, temos a adição de substâncias ao solo para contrabalancear a retirada natural de nutrientes (agricultura) ou para suprir a falta originária de algum nutriente indispensável para o desenvolvimento sadio das plantas, tornando o solo mais produtivo do que o original. Vale reforçar que os três principais nutrientes, ditos macronutrientes, para as plantas são o nitrogênio, o fósforo e o potássio (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 387).



O nitrogênio é um dos principais elementos necessário aos estágios iniciais de desenvolvimento das plantas. Já o fósforo, também indispensável, é importante nos estágios avançados de desenvolvimento e na frutificação. Por fim, o potássio é importante para a produção de açúcares e fibras do vegetal, bem como melhorar sua resistência contra doenças e ao efeito nocivo do excesso de nitrogênio (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 387).

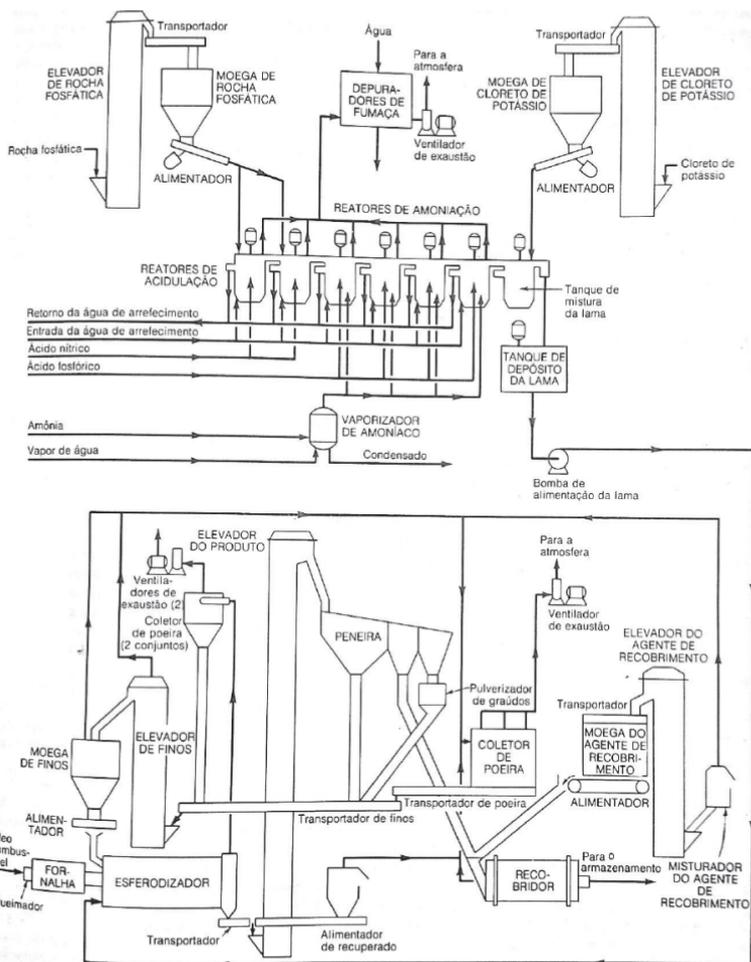
Apesar da adição de nutrientes ser essencial à agricultura, boa parte é perdida. A amônia decompõe-se na sua forma elementar e é lixiviada do solo; o fosfato reage rapidamente, formando substâncias insolúveis que não são assimiladas pelas plantas e a eficiência de potássio é somente de 50% no primeiro ano de aplicação. Para suprir tais efeitos negativos, utilizam-se fertilizantes com concentrações combinadas de nitrogênio, fosfato solúvel (P_2O_5) e potássio solúvel (K_2O) nas proporções 3-12-12, 2-12-6 ou 5-10-5 (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 387-388).



Um fertilizante do tipo 2-12-6 possui composição de nitrogênio elementar, fosfato solúvel e potássio de, respectivamente, 2%, 12% e 16%. A porcentagem remanescente da composição é devido à presença de material inerte ou materiais condicionadores do solo. Nomeiam-se tais fertilizantes de fertilizantes mistos NPK em atribuição aos seus elementos constituinte (nessa ordem).

Veja na Figura 2.14 o fluxograma de formulação de um fertilizante misto NPK na forma de *pellets*. A rocha fosfática é erguida por um elevador, a fim de que seja alimentada, por gravidade, a um moedor e, na sequência, aos reatores de amoniação, em que ocorre a sua acidificação em ácido nítrico continuamente. Somente no último reator é que se adicionam pequenas quantidades de K_2O . Depois que a lama é coletada em um tanque, é bombeada para um esferodizador, que é um equipamento especial capaz de secar a lama rotatoriamente, transformando-a em *pellets* (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 390).

Figura 2.14 | Fluxograma de formulação de um fertilizante NPK



Fonte: Shreve e Brink Jr. (1997, p. 391).

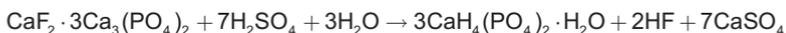
Para finalizar a formulação do fertilizante, devem ser adicionados os micronutrientes (substâncias também indispensáveis às plantas, porém, em quantidades bem menores se comparadas ao NPK), que são: S, Na, B, Fe, Mn, Zn e Cu. Cada tipo de solo deve ter sua composição analisada em laboratório, a fim de determinar, previamente, a composição de nutrientes em falta e realizar a correta formulação do fertilizante ou a compra do fertilizante apropriado (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 390).

Sem medo de errar

Você trabalha em uma empresa produtora de substâncias necessárias à agricultura, como os fertilizantes. Devido ao aumento da demanda por essas substâncias e ao fato de a empresa trabalhar em sua capacidade máxima, foi necessário aumentar a produção por meio da instalação de novas linhas de produção. Você já supervisionou a instalação de síntese de amônia, beneficiamento de rocha fosfática e produção de ácido fosfórico. Para finalizar os planos de expansão da empresa, falta apenas a análise da síntese de superfosfatos.

Tanto a síntese de superfosfato simples quanto a do triplo necessitam da etapa de acidificação da rocha fosfática. Essa acidificação é realizada por meio do ácido sulfúrico, porém, pode-se utilizar o ácido nítrico ou, como em algumas empresas, uma mistura de ácido nítrico e fosfórico. Para o triplo emprega-se somente o ácido fosfórico. O processo de acidificação também encontra diferença na granulometria da rocha fosfática. A síntese do superfosfato simples necessita que 90% das partículas rochosas passem através de uma peneira *mesh* 100, enquanto que para o superfosfato triplo é necessário que 75% atravessem a *mesh* 200, ou seja, o superfosfato triplo apresenta partículas mais finas.

As reações químicas envolvidas ocorrem em etapas e você precisa conhecê-las para entender como devem ser conduzidas operacionalmente. As reações são:



Na formação de ambos os produtos são necessárias duas etapas de reação química. A primeira é rápida, requisitando aproximadamente alguns minutos de contato rocha-ácido. A segunda etapa, lenta e demorada, exige o contato entre a rocha e o ácido utilizado durante alguns dias ou até poucas semanas. Para que a lama ácida do material sofra esse período de cura, ela é cortada e empilhada, ficando armazenada por tempo suficiente para completar as reações químicas de formação dos superfosfatos.

Uma vez terminadas as reações, tanto a lama que formou o superfosfato simples quanto a que formou o triplo são encaminhadas para uma etapa de beneficiamento granulométrico, em que as partículas são moídas e classificadas de acordo com seu diâmetro, seguindo,

então, para a seção de armazenamento a granel, ensacamento e posterior comercialização.

Vale lembrar que no processo industrial de síntese dos superfosfatos existe a formação de ácido fluorídrico, que é ácido e se volatiliza na forma gasosa. Para que não ocorra sua emissão, lavam-se os gases oriundos do processo. As gotas de água captam o HF presente e são encaminhadas para um leito de calcário que neutraliza esse ácido. Dessa forma, minimiza-se o impacto poluidor do processo.

Para que os superfosfatos sejam utilizados como fertilizantes, eles devem ter sua composição de nitrogênio, fósforo e potássio (NPK) apropriadas para o tipo de aplicação em questão. Você pode realizar a dosagem de concentração por meio da mistura de amônia, superfosfatos, fósforo de potássio ou outro fertilizante apropriado, desde que as proporções sejam 3-12-12, 2-12-6 ou 5-10-5. Solos diferentes possuem necessidades de NPK diferentes, por isso, deve-se previamente analisar as características do solo antes da fertilização e do seu uso na agricultura.

Desse modo, você participou ativamente dos processos de expansão da linha de amônia no início, passou para as linhas de beneficiamento de rocha fosfática e de conversão em ácido fosfórico, chegando, neste momento, aos superfosfatos. Com o término da análise do processo de síntese dos superfosfatos simples e triplo, encerra-se o processo de expansão da indústria de fertilizantes em que você atua e a empresa está pronta para iniciar a produção em um patamar produtivo superior. Bom trabalho!

Avançando na prática

Contaminação do solo por fósforo

Descrição da situação-problema

Você atua em uma empresa produtora de fertilizantes como responsável técnico pela linha de fabricação dos produtos fosfatados, entre eles os superfosfatos simples e triplo. O serviço de atendimento ao consumidor da empresa recebeu uma reclamação preocupante

de um importante cliente que é produtor de milho. O cliente afirma que o fertilizante da sua empresa está com a concentração de fosfato baixa, pois ele tem adicionado o fertilizante na plantação sem surtir o efeito esperado. Com isso, o desenvolvimento do milho é prejudicado, gerando prejuízos. Você, como responsável técnico, foi designado para averiguar se a concentração de fosfato no fertilizante utilizado pelo cliente e a do lote-controle (armazenado na empresa) estão adequadas ou não. Para isso, considere que o fertilizante produzido é NPK (3-12-12).

Resolução da situação-problema

A comparação entre as concentrações de fosfato no fertilizante do lote-controle e no produto utilizado pelo cliente fornecerá a resposta necessária. A análise para determinar o teor de fosfato em ambos os fertilizantes deve ser realizada em uma empresa química especializada em análises desse tipo, ou seja, um profissional terceiro precisa ser contratado para determinar os valores de fosfato, mediante as técnicas laboratoriais apropriadas. Dessa forma, o uso de um profissional que não possua ligação nem com o agricultor nem com a empresa garante a idoneidade dos valores determinados.

Após realizar as análises pertinentes para a determinação da concentração de fosfato, o profissional terceiro entrega um relatório técnico demonstrando que o teor de fosfato utilizado pelo agricultor é de 5,9% e o do lote-controle é de 6,1%, ambos com uma margem de erro de meio ponto percentual para cima ou para baixo. Portanto, ambos os valores encontram-se na mesma faixa de confiança e podem ser considerados válidos.

Como você é o responsável técnico pelo processo de fabricação do fertilizante, notou que houve um problema na fabricação do lote, pois o mesmo deveria conter 12% de fosfato, visto ser um lote de fertilizante NPK 3-12-12, e não apenas 6% em média, como constatado pelo analista. Por isso, você deve verificar o processo de fabricação do fertilizante, pois a presença de um erro fabril é evidente.

Você e sua equipe, caro aluno, analisam o processo de fabricação e notam que o sistema de peneiramento não estava adequado, pois algumas peneiras estavam parcialmente obstruídas e, com isso, não dosavam a quantidade de rocha fosfática de forma apropriada, ocasionando a produção de um fertilizante com baixo teor de

fosfato. O problema pode ser facilmente mitigado, uma vez que os equipamentos de peneiramento sejam limpos. Com isso, o processo é capaz de funcionar normalmente, produzindo, portanto, fertilizante NPK com teor de fosfato adequado, de 12%.

Com relação ao cliente, a sua empresa precisa cumprir com as obrigações legais de fornecer um novo lote de fertilizante apropriado e ressarcir financeiramente os prejuízos ocasionados pelo erro de fabricação. Para evitar esses tipos de prejuízo financeiro, é sempre importante manter um rígido controle de todas as etapas de fabricação e, também, um bom caminho de comunicação com os consumidores finais.

Faça valer a pena

1. A rocha fosfática (fluorapatita) é utilizada tanto na síntese do superfosfato simples como na do superfosfato triplo por meio da sua acidulação com ácido sulfúrico, nítrico ou fosfórico. No primeiro caso há a formação de sulfato de cálcio e o desprendimento gasoso de ácido fluorídrico, e para o superfosfato triplo só não há formação do sulfato.

Assinale a alternativa que lista a fórmula química do superfosfato simples, superfosfato triplo e da fluorapatita, nessa ordem.

- a) $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.
- b) $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; CaSO_4 ; $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- c) $\text{Ca}_3\text{H}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.
- d) $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.
- e) $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; $\text{CaF}_2 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

2. A todo processo industrial está atrelada a formação de substâncias indesejáveis que poluem o ambiente. Na síntese de superfosfatos, essas substâncias geralmente se encontram no estado gasoso ou são partículas dispersas que afetam a qualidade do ar que respiramos.

Analise o processo de síntese dos superfosfatos e assinale a alternativa que contém o material poluente gerado pelas atividades desse processo.

- a) Amônia produzida na síntese química e fluoretos gasosos emitidos pela reação química.

- b) Partículas sólidas em suspensão oriundas do beneficiamento da fluorapatita e gotículas de ácidos residuais nos tanques de conversão química.
- c) Partículas sólidas em suspensão oriundas da diluição do ácido sulfúrico no meio reacional e fluoretos gasosos emitidos pela reação química.
- d) Partículas sólidas decantadas durante o beneficiamento da fluorapatita e fluoretos gasosos emitidos somente na reação do superfosfato simples.
- e) Partículas sólidas em suspensão oriundas do beneficiamento da fluorapatita e fluoretos gasosos emitidos pela reação química.

3. Os fertilizantes NPK possuem grandes quantidades de nitrogênio, fósforo e potássio, que são facilmente assimiláveis pelos vegetais. Considere uma plantação de milho de 930 m³/ha cuja necessidade de superfosfato 40% é de 650 kg por hectare.

Assinale a alternativa que expressa a quantidade de fertilizante NPK do tipo 5-10-5 que deve ser adicionada à plantação em questão para suprir suas necessidades de fósforo.

- a) 0,11 toneladas por hectare.
- b) 1,55 toneladas por hectare.
- c) 2,60 toneladas por hectare.
- d) 3,95 toneladas por hectare.
- e) 4,40 toneladas por hectare.

Referências

- AZARHOOSH, M. J.; FARIVAR, F.; ALE EBRAHIM, H. Simulation and optimization of a horizontal ammonia synthesis reactor using genetic algorithm. **RCS Advances**, v. 4, n. 26, p. 13.419-13.429, 2014. Disponível em: <goo.gl/qjFmLe>. Acesso em: 6 out. 2017.
- BROWN, T. L.; et al. **Química: a ciência central**. 9. ed. Tradução: Robson Mendes Matos. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- BÜCHEL, K. H.; MORETTO, H. H.; WODITSCH, P. **Industrial inorganic chemistry**. 2. ed. Tradução para o inglês: David R. Terrell. Weinheim-New York: Wiley-VCH, 2000.
- FOGAÇA, J. R. V. **Poluição das águas por rejeitos da agricultura**. Brasil Escola. [s.d.]. Disponível em: <goo.gl/6HGyBK>. Acesso em: 27 out. 2017.
- FOSFÉRTIL, Fertilizantes Fosfatados S/A. **Processo de produção de superfosfato triplo utilizando concentrado fosfático ultrafino úmido**. BR n. PI 0704792-4 A2, 15 out. 2007. Disponível em: <goo.gl/ABqXF>. Acesso em: 24 out. 2017.
- INDUSTRIAL implementation of the ammonia synthesis – How does it work? 2013. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=uMkzxV_y7tY> Acesso em: 7 out. 2017.
- MAIOR mina de fósforo da América Latina – FOSFERTIL – Vale Fertilizantes – Tapira/MG. Globo, Globo Rural Reportagens. 2016. Disponível em: <goo.gl/bdSKd7>. Acesso em: 18 out. 2017.
- MONTEIRO, M. F. **Avaliação do ciclo de vida do fertilizante superfosfato simples**. 2008. 179 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo) – Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Salvador, 2008. Disponível em: <goo.gl/4T99ZY>. Acesso em: 24 out. 2017.
- O EQUILÍBRIO químico – o processo Haber. 2012. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=hGOGK6W51qM>> Acesso em: 7 out. 2017.
- RODRIGUES, S. A. **Avaliação de diferentes misturas de extratantes comerciais aplicadas à purificação de ácido fosfórico industrial**. 2011. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011, p. 1-3; 5-12. Disponível em: <goo.gl/JWEikZ>. Acesso em: 17 out. 2017.
- SANTANA, C. N. **Síntese de Fischer-Tropsch: processos industriais e adsorção de CO em aglomerados metálicos**. 2006. 92 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Escola de Química/Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Rio de Janeiro, 2006. Disponível em: <goo.gl/Yr16mJ>. Acesso em: 6 out. 2017.
- SHREVE, R. N.; BRINK JUNIOR, J. A. **Indústrias de processos químicos**. 4. ed. Tradução: Horácio Macedo. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1997.
- VÍDEO aula de química: "reação de formação da amônia" (ensino médio). 2014. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=RKvNlf4uwpQ>> Acesso em: 7 out. 2017.

Produção de cloro e dos álcalis

Convite ao estudo

Produtos usados no dia a dia, como sabão, detergentes, alvejantes, plásticos, vidros, e outros de aplicação mais restrita, como fertilizantes, explosivos e solventes apresentam em sua composição pelo menos um dos compostos químicos que você irá estudar nesta unidade de ensino. Estes são a soda, cloro, barrilha, bicarbonato, hipoclorito e clorito de sódio, ou seja, tais substâncias são usadas muitas vezes como matérias-primas para esses produtos. Os setores industriais de fabricação de cloro e produtos clorados, bem como de soda e produtos à base de sódio, são alguns dos principais entre as indústrias químicas, estando quase no mesmo patamar das indústrias de ácido sulfúrico e amônia. Devido ao grande número de substâncias à base de cloro e soda, não é difícil de imaginar que essas indústrias demandam uma grande quantidade de químicos e engenheiros químicos. Nesse sentido, você deve, ao final desta unidade conhecer, analisar e aplicar conceitos sobre os processos de fabricação envolvidos na produção de cloro e álcalis.

Suponha que você, recém-formado, acaba de ser contratado por um grupo empresarial do ramo da indústria cloro-soda e derivados, que não produz apenas cloro e soda, mas usa a produção destes como base para fabricar barrilha, bicarbonato de sódio, hipoclorito e clorato de sódio, diversificando assim sua participação no mercado. Você como funcionário terá a princípio três problemas pela frente para resolver, que são: os problemas ambientais gerados pela fabricação do cloro e da soda por células a mercúrio, perda de lucros pelo descarte do cloreto de cálcio na fabricação da barrilha e correção do

projeto de fabricação de bicarbonato de sódio. Em razão disso, você terá que ter conhecimento a respeito dos processos de fabricação dos produtos acima, incluindo operações unitárias, equipamentos e reações químicas de cada processo para sugerir soluções para os problemas mencionados acima. Neste sentido, você saberia apontar como produzir cloro e soda sem que possa haver riscos graves ao meio ambiente? Como aproveitar o cloreto de sódio ao invés de descartá-lo? Além disso, seria capaz de realizar correções em um projeto de produção de bicarbonato de sódio?

Nesta unidade de ensino, você irá aprender como a soda, o cloro, a barrilha e outros produtos de sódio são produzidos em uma indústria química. Além disso, ao final desta unidade, você terá tomado conhecimento de todas as reações químicas envolvida em cada processo e na formação de cada produto mencionado acima. Mas não apenas isso, você também desenvolverá um pensamento crítico a respeito da produção de cada substância e terá conhecimento para fazer uma análise dos processos de produção dessas substâncias. Para isso, na primeira seção você irá estudar as diferentes formas de obtenção industrial do cloro e da soda, ou simplesmente soda-cloro. Em seguida, a segunda seção tratará de um produto de sódio muito importante: o carbonato de sódio, ou, como é conhecido no mercado, barrilha, cuja fórmula molecular é **Na_2CO_3** . Por fim, esta unidade será finalizada com a produção dos compostos de sódio que têm características alvejantes: hipoclorito e clorito de sódio .

Seção 3.1

Processos Industriais Inorgânicos

Diálogo aberto

Certamente, você, antes mesmo de entrar na universidade, já ouviu falar na soda cáustica e no seu poder corrosivo e até mesmo de dissolver objetos que a princípio seria inimaginável que pudessem ser dissolvidos. Ou ainda, hoje mesmo, antes de você sair de casa, provavelmente ao tomar banho usou sabonete e xampu ou limpou a louça da cozinha com algum tipo de detergente. Caso você tenha feito pelo menos uma dessas atividades, com certeza você usou de forma indireta umas das substâncias que irá estudar nesta seção.

Sabendo que materiais de limpeza e de higiene pessoal do nosso cotidiano demandam muito consumo, pois é muito comum o uso de algum tipo de produto para esses fins, e esses materiais recebem em sua composição substâncias químicas a base de soda e cloro, não é difícil imaginar a importância da indústria química da soda cáustica e de cloro?

Suponha que você foi contratado para trabalhar em um grupo industrial do setor de soda e cloro, que fabrica também produtos derivados desses citados. No seu primeiro mês de trabalho, você foi enviado para a planta de produção de cloro e soda, a qual produz esses produtos usando células eletrolíticas a mercúrio. Essa planta com o passar do tempo vem perdendo competitividade, pois o custo de produção aumentou demasiadamente. Além disso, o ponto principal é que a empresa está sofrendo pressão pelos órgãos ambientais de fiscalização para passar a utilizar outro processo de produção, por causa do perigo ambiental que o mercúrio representa. Sabendo disso, você foi incumbido por sua supervisora de analisar a produção de cloro e soda, com o objetivo de diminuir problemas de custo, de qualidade dos produtos obtidos e de risco ambiental, sendo este último ocasionado pela produção de cloro e soda cáustica, utilizando células a mercúrio. Em razão disso, você terá que sugerir a gerência da empresa, através de um projeto, prováveis soluções para melhorar o rendimento e diminuir as impurezas no cloro e na soda, assim como na redução do impacto ambiental dessa planta.

Frente a esses desafios, quais seriam as alternativas que você proporia para tentar minimizar esses problemas? Vale a pena implantar outras tecnologias de eletrólises, mesmo tendo maior custo que o processo de eletrólise a mercúrio? Será que se deve levar em consideração apenas o rendimento dos produtos? Cabe a você, como sendo o profissional contratado para ser o responsável pela área de processos da empresa, analisar as tecnologias de produção de cloro e soda cáustica e sugerir alternativas dentro dos objetivos e da capacidade de sua empresa através da entrega de um projeto de melhorias para produção de cloro e soda.

Para isso, nesta seção, você irá aprender sobre a fabricação do cloro e da soda através dos métodos de células a diafragma, a mercúrio e de membrana, bem como através dos seus respectivos fluxogramas, equipamentos e reações. O conhecimento a respeito da fabricação de cloro e soda é essencial, pois é um dos processos industriais mais importantes. Sendo assim, vamos começar!

Não pode faltar

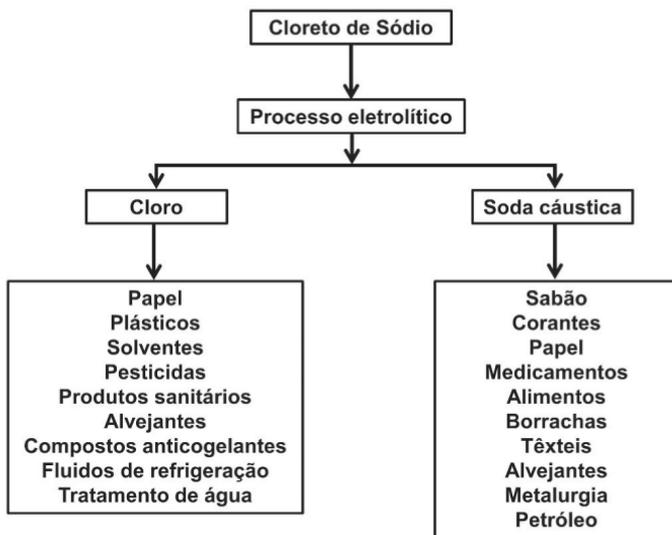
A indústria cloro-álcali é aquela que produz cloro (Cl_2) e soda (hidróxido de sódio, NaOH) pela eletrólise de uma solução aquosa de cloreto de sódio (denominada de salmoura), a qual é representada pela seguinte reação química:



Porém antes de iniciarmos nosso estudo a respeito da produção de cloro e soda, precisamos recordar brevemente o que é eletrólise. A definição básica de eletrólise é uma reação de oxirredução não espontânea, a qual é provocada por uma fonte externa de corrente elétrica. Tais reações químicas são chamadas de reações eletrolíticas e ocorrem em cubas ou células eletrolíticas (BROWN et al., 2005, p. 754).

A indústria do cloro e da soda antecede o século XIX, e com o passar do tempo surgiram tecnologias mais modernas e atualmente essa indústria é uma das mais importantes entre as indústrias químicas pesadas, possuindo diversas aplicações, como se pode ver na figura 3.1.

Figura 3.1 – Quadro das principais aplicações da indústria de cloro e soda



Fonte: Adaptada de Shreve e Brink Jr. (1997, p. 187).

Produção do Cloro e da Soda Cáustica

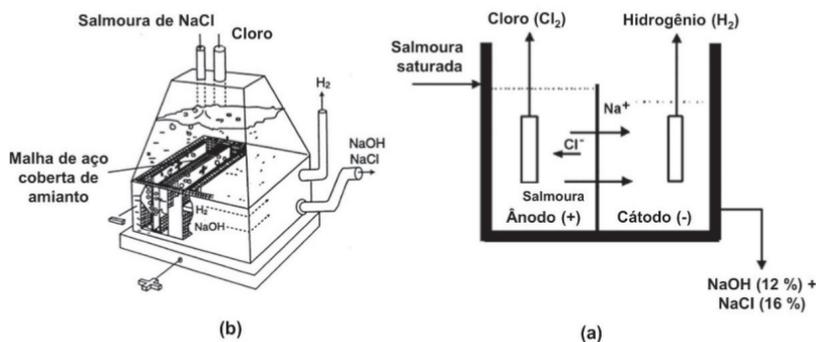
Cloro e soda são substâncias químicas completamente diferentes, mas de certa forma estão intimamente relacionadas, pois são obtidas de forma concomitante em um único processo. Eles são obtidos industrialmente na grande maioria das vezes por métodos eletrolíticos, em que se usa uma solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl). Nesse caso, a solução de salmoura é decomposta eletroliticamente por uma corrente elétrica contínua, resultando na produção de gás cloro no ânodo e de íons sódios (Na^+) que reagem com água para produzir soda cáustica (NaOH) e hidrogênio (H_2) como subproduto no cátodo. O hidrogênio produzido é usado como fonte de combustível, para produzir ácido clorídrico de alta pureza, síntese da amônia, metanol, peróxido de hidrogênio etc. (BREF, 2000 p. 9).

Com o objetivo de manter os produtos obtidos no ânodo e no cátodo separados um do outro, três tipos de tecnologias de células eletrolíticas podem ser usados na produção de cloro e soda: Célula a diafragma, célula a mercúrio e célula a membrana. Sendo esta última uma tecnologia mais recente (da década de 1980 para cá), limpa e em expansão (BREF, 2000 p. 9). Agora você irá estudar esses três processos diferentes de produção de cloro e soda cáustica separadamente.

Células a Diafragma

Industrialmente, as células a diafragma consistem em uma caixa na qual as placas de ânodo são montadas verticalmente paralelas uma à outra, como pode ser visto na figura 3.2 (a). Os cátodos são de placas ocas de aço recobertas com fibras de amianto e opcionalmente impregnadas com resinas fluororgânicas e são encaixadas entre os ânodos. Nessas células, o ânodo e cátodo são separados por um diafragma que permite a migração dos íons, mas impede a difusão dos produtos, isto é, o diafragma separa o cloro liberado no ânodo da soda e do hidrogênio produzido no cátodo. Além de separar os dois produtos, o diafragma ainda se faz necessário, pois caso contrário, o hidrogênio e cloro inflamariam-se espontaneamente, e a soda cáustica e o cloro reagiriam para formar hipoclorito de sódio (NaClO), com posterior reação para produzir clorato de sódio (NaClO_3).

Figura 3.2 – Célula a diafragma: (a) típica célula a diafragma; e (b) esquema simplificado.



Fonte: Adaptada de Bref (2000 p. 11 e 16).

Como pode ser visto na figura 3.2 (b), a salmoura é alimentada pelo compartimento do ânodo e escoava através do diafragma para dentro da câmara do cátodo. O cloro produzido no ânodo é extraído por cima, e o hidrogênio e hidróxido de sódio misturados com sal residual são produzidos no cátodo. A taxa de escoamento é controlada pela manutenção de um nível mais alto de líquido no compartimento anódico para estabelecer uma pressão hidrostática positiva e cuidadosamente controlada (BÜCHEL et al., 2000, p. 154-156).



Nesse tipo de célula, metade do NaCl é convertido em soda cáustica e o líquido que sai do compartimento catódico é composto por uma mistura de 12% de NaOH e 16% de NaCl. Necessitando assim ser concentrada em um evaporador a vapor, em que grande parte de NaCl é cristalizado e separado (usado para concentrar a solução de salmoura), obtendo-se assim uma solução final contendo 50% de NaOH. Vale salientar que a soda obtida por esse processo sempre contém certa quantidade de NaCl (SHREVE; BRINK JR. (1997, p. 191).



Através de uma animação, você pode saber mais a respeito do processo de produção de cloro e soda usando célula a diafragma no *link* a seguir:

- Funcionamento de uma **célula a diafragma**.

Disponível em: <goo.gl/fTo4Jr>. Acesso em: 13 mar. 2018.

Agora que você conhece como uma célula a diafragma opera, chegou a hora de aprender sobre as principais operações unitárias que fazem parte de uma planta industrial que usa esse processo em larga escala de cloro e soda. Assim, as principais operações unitárias são:

- *Purificação da salmoura*: remover da salmoura, cálcio, ferro e magnésio, para que a soda obtida seja mais pura e não provoque entupimento no diafragma.
- *Eletrólise da salmoura*: discutida anteriormente.
- *Evaporação e separação do sal*: elevar a concentração da soda de 12 a 50% através de evaporadores e em seguida por um separador e filtro para remover o NaCl.
- *Evaporação final*: nessa operação a soda 50% é concentrada 70-75% em um evaporador de estágio único, usando vapor a 75-100 psi.
- *Purificação especial da soda cáustica*: remover ainda mais restos de ferro coloidal, cloreto de sódio e clorato de sódio.

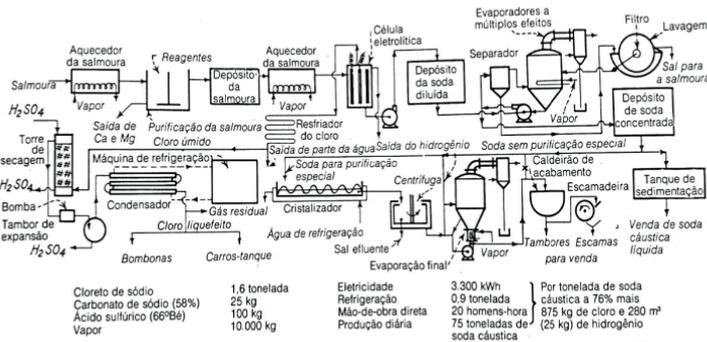


A purificação especial depende da impureza. O ferro, por exemplo, é removido tratando a soda com 1% de carbonato de cálcio, seguido por filtração. Já o cloreto e o clorato de sódio são removidos passando-se a soda cáustica a 50% por uma coluna contendo uma solução aquosa de amônia também a 50%, ou ainda através de um processo padrão em que a solução de soda é passada em contracorrente, em colunas verticais, com amônia a 70-95%.

- Secagem do cloro: Nessa operação, o cloro que sai quente e com vapor de água do ânodo é resfriado para remover água por condensação e depois seco em uma torre de secagem com ácido sulfúrico.
- Compressão e liquefação do cloro: Nessa etapa, o cloro seco é comprimido a 35 psi e liquefeito a 80 psi para armazenamento (SHREVE; BRINK Jr., 1997, p. 192-194).

Um típico fluxograma desse processo é mostrado na figura 3.3.

Figura 3.3 – Fluxograma da produção de soda cáustica e cloro em célula a diafragma



Fonte: SHREVE; BRINK JR. (1997, p. 193).

Vantagens e Desvantagens do uso de células a diafragma

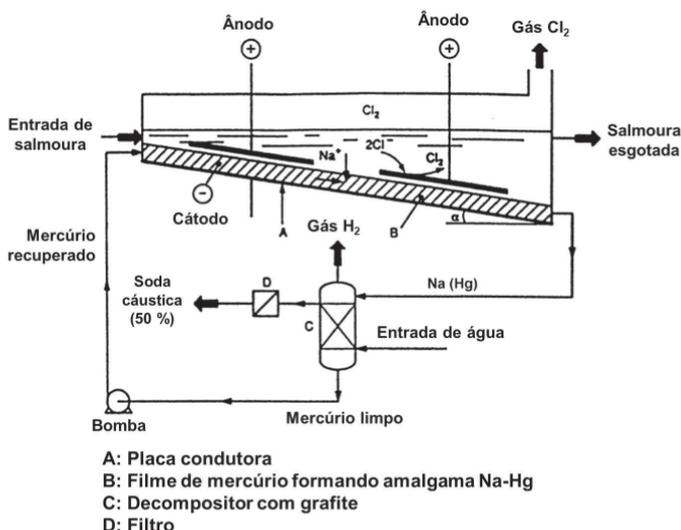
Ao se usar esse tipo de processo tem-se a vantagem em utilizar salmoura menos pura e menor consumo de energia elétrica. No entanto, as desvantagens são que a soda obtida é mais diluída, contém maior quantidade de NaCl (necessitando assim de evaporação) e o gás contém oxigênio. Além disso, usa-se fibras de amianto, um "inimigo" da saúde humana. Vale salientar que os custos dessa tecnologia são equiparados a células de mercúrio (BÜCHEL et al., 2000, p. 159).

Células a Mercúrio

No processo de células a mercúrio, há o envolvimento de basicamente duas células, como pode ser visto na figura 3.4. A primeira delas denominada de **eletrolisadora** (ou célula de salmoura) e a segunda denominada **decompositora**. Na primeira, a salmoura saturada flui através de uma calha alongada, ligeiramente inclinada na horizontal. No fundo desta calha, uma película de mercúrio (Hg) flui ao longo da célula de salmoura. Um conjunto de ânodo igualmente espaçado está suspenso logo acima do cátodo. A corrente elétrica que passa através dessa célula decompõe a salmoura, liberando gás cloro (Cl_2) no ânodo e sódio metálico (Na) no cátodo. Como é liberado na superfície do cátodo de mercúrio, o sódio forma imediatamente uma amálgama (NaHg), a qual flui da célula eletrolisadora para a célula decompositora, a qual reage com água pura que passa em contracorrente na presença de um catalisador de grafite para formar hidróxido de sódio (50%) e gás hidrogênio. O mercúrio isento de sódio é alimentado de volta na célula eletrolisadora e reutilizado.

Nesse tipo de processo, não se faz necessária nenhuma outra operação unitária para concentrar a soda, pois ela é produzida na concentração de 50%, sendo necessária apenas a filtração para remover restos de mercúrio e cloreto de sódio (BÜCHEL *et al.*, 2000, p. 152-154).

Figura 3.4 | Célula eletrolítica a mercúrio com diagrama de fluxo



Fonte: Adaptada de BREF (2000 p. 13).



Pesquise mais

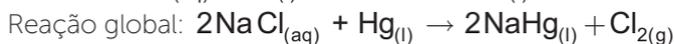
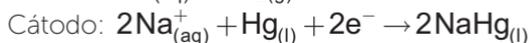
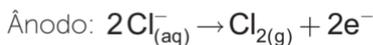
Através de uma animação, você pode saber mais a respeito do processo de produção de cloro e soda usando **célula a mercúrio** no *link* a seguir:

- Funcionamento de uma célula a mercúrio.

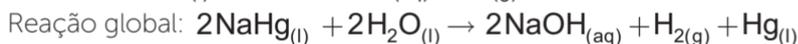
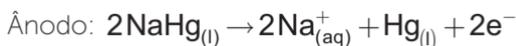
Disponível em: <goo.gl/qPRM1w>. Acesso em: 13 mar. 2018.

Nesse tipo de processo, as reações que acontecem são:

Na célula eletrolisadora:



Na célula decompositora:



Reflita

Células a mercúrio produzem soda mais pura que células a diafragma, no entanto há a desvantagem que uma pequena perda de mercúrio para o ambiente pode causar graves problemas. Isso porque uma vez que o mercúrio esteja em ambientes aquáticos, ele é transformado em uma forma mais estável, o metilmercúrio, por microrganismos aquáticos. Conseqüentemente, provoca a contaminação de peixes, e a ingestão desses peixes contaminados leva a uma doença conhecida como minimata. Sendo assim, será que vale a pena manter e/ou expandir o uso desse tipo de tecnologia, mesmo ela produzindo soda mais pura?

A escolha entre qual melhor tipo de célula, se a diafragma ou a mercúrio, depende basicamente de dois fatores principais: de matéria-prima mais barata, se o sal sólido ou a salmoura, e da pureza da soda cáustica requerida. Na célula a mercúrio, se produz soda com concentração de 50% e aproximadamente 1% de NaCl,

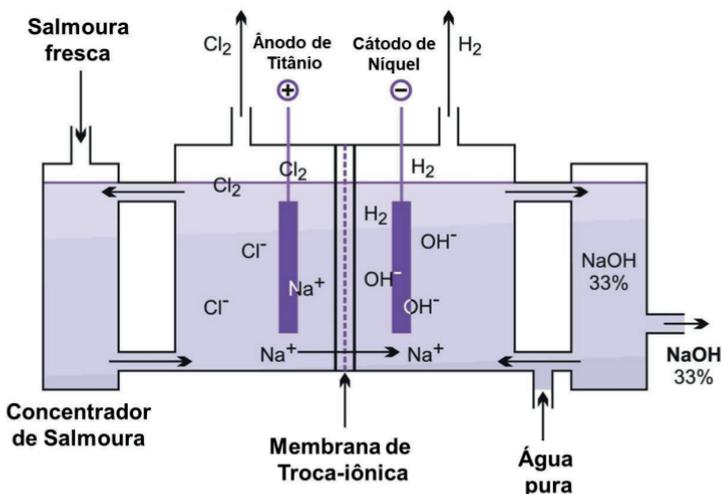
o que representa uma vantagem desse processo. Já na célula a diafragma, obtém-se soda com 12% de concentração e 16% de NaCl. No entanto, outros dois fatores devem ser considerados: a célula a mercúrio consome 15% a mais de energia que a célula a diafragma e ainda apresenta alto custo para purificar a salmoura e para evitar contaminação do meio ambiente com mercúrio, representando uma desvantagem em usar esta tecnologia (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 196; BÜCHEL et al., 2000, p. 158-159).

Célula a Membrana

Na década de 1970, o desenvolvimento de membranas de troca-iônica permitiu uma nova tecnologia para produzir cloro e soda cáustica, sendo o Japão o primeiro país a instalar esse processo em larga escala em meados da década de 1980. Hoje, é o processo mais promissor e de rápido desenvolvimento para a produção de álcalis e cloro e com o passar do tempo substituirá os outros dois tipos de células, pois contorna os problemas ambientais e de saúde pública que o mercúrio e o amianto podem provocar, respectivamente (BÜCHEL et al., 2000, p. 157).

No processo de célula a membrana, o ânodo e o cátodo são separados por uma membrana condutora de íon impermeável à água, como pode ser visto na figura 3.5.

Figura 3.5 | Esquema representativo da eletrólise de solução de salmoura em uma célula a membrana



Fonte: Adaptada de <goo.gl/qTzFmp>. Acesso em: 14 fev. 2018.

A solução de salmoura, antes de ser alimentada no compartimento anódico, em que os íons cloreto são oxidados a gás cloro, é concentrada em um sistema de recirculação, no qual a soda esgotada que sai do compartimento anódico é misturada com salmoura. Consequentemente os íons de sódio migram através da membrana para o compartimento do cátodo, que contém solução de soda cáustica fluida. A água desmineralizada adicionada ao circuito do cátodo é hidrolisada, liberando gás hidrogênio e íons hidróxidos.

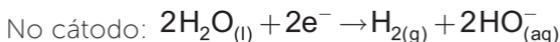
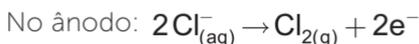


Assimile

Usar água desmineralizada é importante, pois evita a formação de sais e incrustação nos equipamentos. O que se deve ter em mente, ainda, é que o custo de tratar a água até este ponto é muito caro, no entanto, tal processo é realizado, porque o prejuízo de uma célula incrustada é muito mais alto.

Os íons Na^+ e OH^- combinam-se para produzir soda cáustica que é tipicamente levada a uma concentração de 32-35% por recirculação da solução, antes de ser descarregada da célula.

Durante esse processo ocorrem as seguintes reações:



A membrana impede a migração de íons cloreto do compartimento anódico para o compartimento catódico; portanto, a solução de soda cáustica produzida não contém sal, como no processo das células do diafragma. A salmoura empobrecida (esgotada) é descarregada do compartimento do ânodo e ressaturada com sal. Se necessário, para atingir uma concentração de 50% de soda cáustica, esta pode ser concentrada por evaporação (BREF, 2000 p. 18).

As membranas utilizadas são comumente feitas de polímeros perfluorados e podem ter de uma até três camadas, mas geralmente consistem em duas. Uma dessas camadas consiste em um polímero perfluorado com grupos carboxilatos substituídos e é adjacente ao lado catódico. A outra camada consiste em um polímero

perfluorado com grupos sulfônicos substituídos e é adjacente ao lado anódico. Para obter a resistência mecânica, a membrana é geralmente reforçada com fibras de politetrafluoretileno (PTFE), pois devem permanecer estáveis enquanto estão expostas ao cloro de um lado e uma solução cáustica forte do outro lado (BREF, 2000 p. 18).



Pesquise mais

Através de uma animação, você pode saber mais a respeito do processo de produção de cloro e soda usando **célula a membrana** no *link* a seguir:

- Funcionamento de uma célula a membrana.

Disponível em: <goo.gl/NTKTVz>. Acesso em: 14 mar. 2018.

Após conhecer todo o processo de células a membrana, você é capaz de tomar uma visão crítica dele e observar que ele apresenta vantagens e desvantagens, tais como: produz soda cáustica pura, apresenta menor consumo de eletricidade e não utiliza mercúrio e amianto. No entanto, as desvantagens são que: a soda obtida é mais diluída (33% em massa), o cloro contém oxigênio, requer salmoura muito pura, alto custo das membranas e tempo de vida útil limitada (BÜCHEL et al., 2000, p. 159).

Sem medo de errar

Atuando como profissional responsável pelo processo químico de obtenção de cloro e soda, você foi solicitado pelo seu supervisor para analisar o processo de produção de cloro e soda empregando célula a mercúrio e sugerir possíveis outras tecnologias para que a produção se torne mais limpa, menos custosa e com produtos de boa qualidade, ou seja, levar em consideração fatores como custo/benefício, rendimento dos produtos e impacto ambiental.

Após análise do processo empregado e comparando com outras tecnologias usadas no mercado nacional e internacional, você chegou as características resumidas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 | Comparação entre as tecnologias de produção de cloro e soda

| Características | Tecnologias | | |
|-------------------------------|---|-----------------------|---|
| | Diafragma | Mercúrio | Membrana |
| Qualidade da salmoura | Requer tratamento, mas pode ser menos pura que a mercúrio | Requer tratamento | Requer alta pureza, superior as demais |
| Concentração da soda cáustica | 12%, necessitando evaporar água para concentrar | 50% | 33% necessitando evaporar água para concentrar |
| Qualidade da soda cáustica | Contém 1-1,5% de NaCl | Alta | Alta |
| Qualidade do cloro | Contém oxigênio | Puro Maior consumo | Contém oxigênio |
| Energia elétrica | Menor consumo, mas, necessita de energia térmica | Maior consumo | Menor consumo, mas, necessita de energia térmica menor do que diafragma |
| Meio ambiente | Controle de amianto | Controle de mercúrio | Processo "limpo" |
| Custos | Alto, mas equiparada a de mercúrio | Alta | Aproximadamente 10% menor que as demais |

Fonte: adaptada de <goo.gl/qTzFmp> Acesso em: 14 mar. 2018.

Montar esta tabela o ajudará a avaliar os processos de produção de cloro e soda e conseqüentemente sugerir qual a melhor opção a ser adotada por sua empresa.

Comparando as características das três tecnologias, o que lhe chama atenção é o fato de as células a mercúrio produzir soda e cloro de alta pureza, sem necessidade de operações posteriores de purificação e concentração. Mas ao mesmo tempo, essa é a tecnologia que consome mais eletricidade e conseqüentemente aumenta o custo da produção. Mas a principal desvantagem é o fato do mercúrio ser um grande "vilão" do meio ambiente.

A partir da Tabela 3.1, pode-se comparar as tecnologias de diafragma e de membrana. Nessa tabela, pode-se perceber que a

tecnologia de membrana requer alta pureza da salmoura, além de o cloro produzido conter oxigênio (o que diminui a concentração dele ou, ainda, pode originar reações paralelas que prejudiquem o processo). Apesar dessas desvantagens, essa tecnologia ainda é a melhor escolha, pois produz soda de elevado grau de pureza, trabalha com menor consumo de energia elétrica, com menores custos e, além disso, não possui produtos que possam causar problemas de ambientais e de saúde pública, como mercúrio e amianto usados na tecnologia de diafragma e de mercúrio, respectivamente.

Para você formular sua conclusão, primeiramente deve-se ponderar qual o papel que sua empresa quer desempenhar no futuro, uma vez que os consumidores apresentam um comportamento crescente em buscar produtos de empresas *eco-friendly*. Para isso, as empresas devem prezar por processos ambientalmente corretos, mesmo que custem mais caro. Analisando por esse lado, as células a diafragma não parecem ser uma boa opção, uma vez que recai na desvantagem de se usar o amianto, outro produto que pode causar enormes danos à saúde humana.

Sempre ao fazer uma análise de um determinado processo, deve-se pesquisar quais as tendências mundial e nacional. Você fez isso ao analisar as tecnologias de produção de cloro e soda e constatou que a tendência é substituir células de diafragma de mercúrio por células de membranas. Inclusive em muitos países e estados brasileiros é proibido expandir e implantar plantas industriais de cloro e soda usando as tecnologias a diafragma e a mercúrio (FERNANDES *et al.*, 2000, p. 298).

Com sua análise completa dos processos possíveis de serem aplicados na produção de cloro e soda, você pode entregar um projeto na empresa e sugerir a sua gerência a implantação da tecnologia a membrana, pois é a que apresenta melhor custo/benefício, além de ser a mais moderna e mais limpa.

Avançando na prática

Fluxograma da tecnologia a membrana.

Descrição da situação-problema

Após um longo tempo trabalhando em uma indústria de cloro e soda usando tecnologia de membrana, você foi transferido para outra unidade industrial do grupo para suprir a falta de um especialista em processos a membrana. O fato é que essa unidade industrial precisa

de uma reestruturação para voltar a ser competitiva no mercado nacional. Nesse sentido, o diretor solicitou que fosse elaborado um projeto mais moderno do processo, sendo a primeira fase a entrega do fluxograma de tal processo.

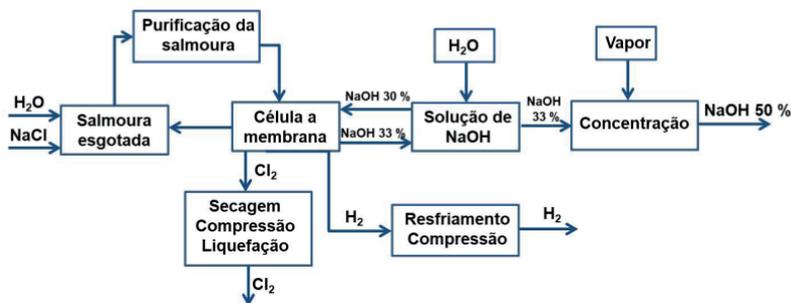
Resolução da situação-problema

Para a montagem do fluxograma de produção de cloro e soda usando células eletrolíticas a membrana, tem-se que observar dois fatores principais: o fato da salmoura que alimenta a célula ser altamente pura e o fato do compartimento catódico da célula ser continuamente alimentado com água desmineralizada, em que essa última é hidrolisada para formar íons HO^- , os quais reagem com íons Na^+ , formando, assim, NaOH diluído. Outro detalhe importante é o reaproveitamento da salmoura esgotada, aquela que não é convertida em cloro e soda na célula eletrolítica. A essa salmoura é adicionado mais sal (NaCl) e água, seguindo para a etapa de purificação e posterior alimentação da célula pelo compartimento anódico.

Os produtos obtidos seguem para posteriores tratamentos, sendo a soda concentrada através da evaporação da água com vapor e o cloro é seco, comprimido, liquefeito e armazenado.

Com base nas informações levantadas é possível projetar o fluxograma do processo de produção de cloro e soda com célula eletrolítica a membrana como o mostrado na figura 3.6.

Figura 3.6 | Fluxograma de um processo a membrana



Fonte: Adaptada de BREF (2000 p. 19).

Faça valer a pena

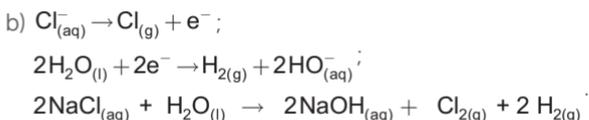
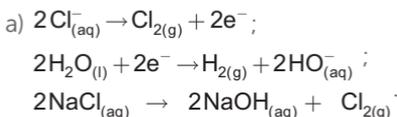
1. A indústria de produção de cloro e soda é uma das mais importantes dentre as indústrias químicas, sendo os seus produtos principais de grande interesse comercial, além de gás hidrogênio que é formado concomitante. Esses produtos podem ser obtidos atualmente por processos de eletrólises, ou seja, uso de corrente elétrica para provocar uma reação química não espontânea.

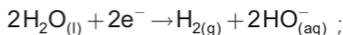
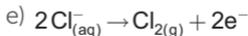
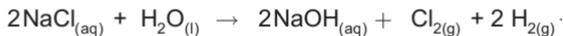
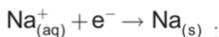
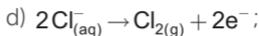
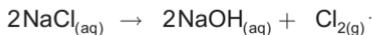
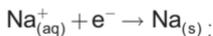
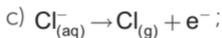
Assinale a alternativa correta que apresenta respectivamente a matéria-prima usada e as três principais tecnologias de produção de cloro e soda.

- a) Solução concentrada de KCl, célula a diafragma, célula a mercúrio e célula a membrana.
- b) Solução concentrada de NaClO, célula a diafragma, célula a mercúrio e célula a membrana.
- c) Solução concentrada de NaClO₃, célula a diafragma, célula a mercúrio e célula a membrana.
- d) Solução concentrada de NaCl, célula a diafragma, célula a mercúrio e célula a membrana.
- e) Solução concentrada de NaCl, célula a diafragma, célula a combustível e célula a membrana.

2. O cloro e a soda são gerados em compartimentos diferentes nas células eletrolíticas, em que um dos compartimentos ocorre oxidação e no outro ocorre reação de redução de espécies. A reação global que representa a formação dos produtos é a soma de duas semirreações que ocorrem no anódico e cátodo.

Sabendo que a reação de dissociação da salmoura é: $\text{NaCl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$. Escolha a alternativa correta que apresenta as semirreações que ocorrem no ânodo e no cátodo, e a reação global do processo de produção de cloro e soda, respectivamente.





3. Algumas aplicações da soda cáustica requerem que a ela esteja em sua forma sólida e não diluída, como geralmente sai das células eletrolítica. Dessa forma, para se obter a soda sólida, em forma de escamas, por exemplo, é requerido uma operação de evaporação da água para se obter quase 100% dela. Suponha que uma empresa de produção de soda cáustica precise produzir 1150 kg/h de soda em escamas para suprir a demanda de seus clientes.

Assinale a alterna em que apresenta a quantidade de sal NaCl requerida e a quantidade de cloro e hidrogênio produzidos por hora, respectivamente.

a) 1150 Kg/h; 1000 Kg/h; 28,75 kg/h.

b) 1682 Kg/h; 1000 Kg/h; 28,75 kg/h.

c) 1500 Kg/h; 500 Kg/h; 250 kg/h.

d) 841 Kg/h; 1000 Kg/h; 57,5 kg/h.

e) 1682 Kg/h; 1000 Kg/h; 57,5 kg/h.

Seção 3.2

Barrilha

Diálogo aberto

Ao olhar ao seu redor, dificilmente você não verá algum objeto de vidro. Você encontra vidro em vários objetos na sua casa para os mais diversos usos, sejam em janelas, em espelhos, garras, telas de tevês, celulares etc. Ao usar qualquer objeto de vidro, você está contribuindo para a produção e consumo de um produto químico muito importante, que é a barrilha, também denominada de carbonato de cálcio. Isso porque a principal aplicação da barrilha é na fabricação de vidros, ou seja, a barrilha é usada como matéria-prima na produção deles.

O grupo empresarial do ramo da indústria cloro-soda e compostos derivados, para o qual você foi contratado, tem uma planta de produção de barrilha que opera através do processo Solvay. Você, como parte do grupo, recebeu o desafio de resolver um problema de custo/benefício na planta de fabricação de barrilha, pois nesse processo de produção é gerado também outro subproduto em grande quantidade, o cloreto de cálcio. Suponha que a empresa não aproveita esse subproduto e ainda o descarta 100% em um aterro que não é sanitário. Este é o seu segundo problema! Será que existem outras formas de descartar? Será que não existe aplicações que demande o beneficiamento desse subproduto? Neste sentido, para tentar resolver esse problema, você precisa fornecer um destino alternativo ao cloreto de cálcio. Destino este que diminua custos e gere lucros para a empresa, ou seja, que transforme um subproduto em um produto. Dessa forma, as diretores do grupo solicitaram que você apresente possíveis destinos alternativos e aponte o mercado de demanda desse subproduto. Assim, em seu relatório, deve constar também como fará o beneficiamento desse subproduto para ser vendido como um produto.

A problemática descrita, assim como outras que você poderá enfrentar ao trabalhar em uma fábrica de barrilha, poderá ser solucionada com o aprendizado adquirido nesta seção sobre o

processo de fabricação da barrilha. Para isso você estudará desde as matérias-primas que são usadas neste processo até o seu fluxograma. Agora é com você, estude esta seção com empenho para poder fornecer soluções para um destino rentável do cloreto de cálcio.

Não pode faltar

A barrilha ou carbonato de sódio - Na_2CO_3 é um sólido branco, leve e pouco solúvel em água, que contém aproximadamente 99,3% de Na_2CO_3 . A importância desse produto se equipara a soda cáustica e ao cloro, estudados na seção anterior, assim como outros produtos à base de sódio, como o cloreto e hidróxido de sódio. Tal importância é devido às várias aplicações dessa substância química na produção de sabões, vidros, remédios, papéis, na produção de diversos produtos químicos, têxteis, metalurgia, abrandamento da água em outros processos (SHREVE e BRINK JR., 1997, p. 185-187).

A barrilha pode ser obtida em depósitos naturais, frequentemente junto com hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO_3), em um mineral chamado Trona ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Nesse caso, o mineral pode ser processado a carbonato de sódio puro por dois processos: no *processo mono-hidratado*, primeiramente o mineral é calcinado, depois dissolvido em água e em seguida filtrado para remover constituintes insolúveis e finalmente evaporado, produzindo carbonato de sódio mono-hidratado. No processo de *sesquicarbonato*, primeiramente a trona é dissolvida em água para retirar impurezas e depois calcinada (BÜCHEL et al., 2000, p. 219-220).



Pesquise mais

Nos países em que existe grande concentração de depósitos de trona (EUA, por exemplo) não se utiliza o processo Solvay para a obtenção da barrilha.

Além de ser obtida em sua forma natural, a barrilha também pode ser obtida industrialmente, como era no passado através do processo LeBlanc e atualmente pelo processo Solvay (BÜCHEL et al., 2000, p. 218). Vale ressaltar que não estudaremos o processo LeBlanc por estar ultrapassado há anos e não estar em operação em nenhuma indústria no mundo.

A produção a partir do mineral Trona supera a produção pelo processo Solvay, principalmente devido ao alto custo e por problemas de poluição deste último. No entanto, o processo industrial (Solvay) é preferido em países em que não existem grandes reservas naturais de trona (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 187-188). Dessa forma, o processo que você irá aprender nesta seção para a produção da barrilha é o processo Solvay.

Processo Solvay

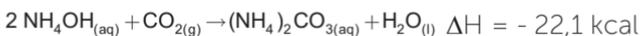
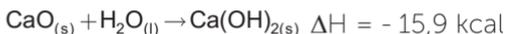
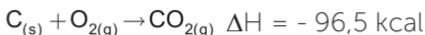
Este é o processo moderno de fabricação da barrilha, o qual veio substituir o processo LeBlanc (1773), até então universal. Tal processo, chamado também de processo da amônia-soda, começou a ser desenvolvido em 1861 pelo químico Industrial Ernest Solvay.

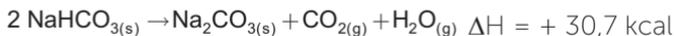
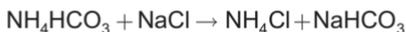
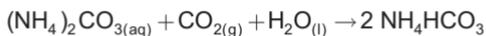
As matérias-primas desse processo são vias de regra a salmoura e o calcário, embora amônia e coque também sejam considerados como matérias-primas. Nesse caso, a amônia é um reagente cíclico no processo, ou seja, participa das reações e no final é recuperado. O melhor calcário a ser usado deve ser duro, resistente, ter pequenas concentrações de impurezas e com distribuição de tamanho entre 10 e 30 cm. O coque é usado para calcinar o calcário e fornecer uma fonte de CO_2 . O sal, cloreto de sódio, entra no processo como uma salmoura saturada e geralmente é proveniente do sal gema (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 188), que é uma rocha que, além de conter o cloreto de sódio, contém também cloreto de potássio e magnésio.

A reação global desse processo é:



Observando a equação acima parece ser um caminho óbvio para se preparar carbonato de sódio a partir de carbonato de cálcio e cloreto de sódio. No entanto, a síntese da barrilha não ocorre através dessa reação direta, principalmente por causa da baixa solubilidade do carbonato de cálcio em água. Dessa forma, o processo ocorre através de uma sequência de etapas representadas pelas equações a seguir.





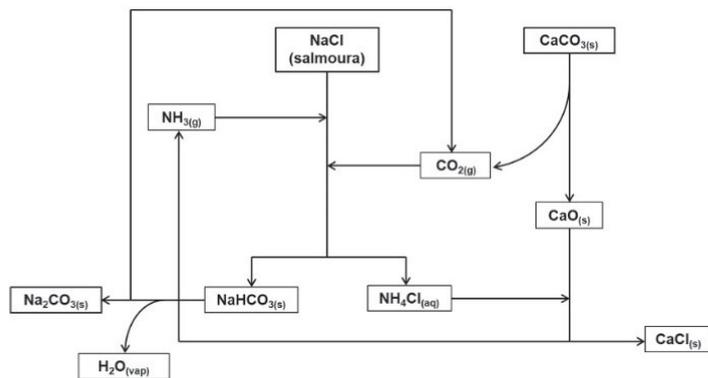
Além disso, estas reações não ocorrem isoladamente, elas ocorrem interligadas como mostra exemplo a seguir.



Exemplificando

A interligação dessas reações pode ser exemplificada através da figura 3.7, onde é apresentado um esquema simplificado.

Figura 3.7. Esquema reacional simplificado do processo Solvay



Fonte: Adaptado de: DE ARAÚJO et al. (2003, p. 140).

As reações anteriormente ocorrem na indústria de processamento da barrilha por meios de etapas coordenadas denominadas de conversões químicas (Cq), além de operações unitárias (Op) intercaladas, como mostrado na tabela 3.2, as quais podem ser vistas no fluxograma do processo Solvay na figura 3.8 (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 189).

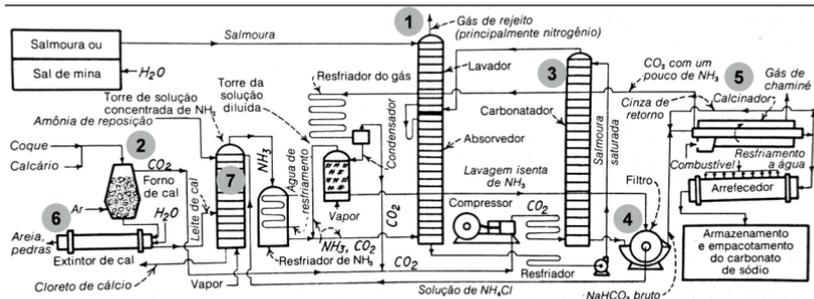
Tabela 3.2 | Etapas, operações unitárias e conversões químicas do processo Solvay

| ETAPAS | OPERAÇÕES UNITÁRIAS E CONVERSÕES QUÍMICAS |
|---|--|
| Preparação e purificação da salmoura | Mineração e solubilização do sal ou bombeamento da salmoura (Op). Purificação da salmoura (Op e Cq). |
| Amoniação da salmoura | Solubilização do NH_3 na salmoura purificada (Op e Cq). Solubilização do CO_2 diluído na salmoura purificada (Op e Cq). |
| Carbonatação da salmoura amoniada | Formação do carbonato de amônio (Cq). Formação do bicarbonato de amônio (Cq). Formação e precipitação controlada do bicarbonato de amônio (Cq). Filtração e lavagem de bicarbonato de sódio (Op). Calcinação do calcário com coque para produzir CO_2 e CaO (Cq). Compressão e arrefecimento do forno de cal ou do CO_2 diluído e adução para carbonatador (Op). |
| Calcinação do bicarbonato de sódio | Transporte e enformamento do bicarbonato de sódio úmido no calcinador (Op). Calcinação do bicarbonato de sódio (Cq e Op). Arrefecimento, peneiramento e armazenamento do barrilha (Op). Arrefecimento, purificação, compressão e adução do gás rico em CO_2 para carbonatador (Op). |
| Recuperação da amônia | Extinção da cal viva (Cq). Tratamento das águas-mães de bicarbonato de sódio por vapor e Ca(OH)_2 (Cq e Op). |

Fonte: adaptada de SHREVE e BRINK JR (1997, p. 188 e 189).

Agora que você conhece as principais operações unitárias e reações químicas do processo Solvay, é chegada a hora de aprender de forma mais detalhada as etapas desse processo. O fluxograma mostrado na figura 3.8 ajudará a você entender melhor todo o processo.

Figura 3.8 – Fluxograma da fabricação da barrilha pelo processo Solvay



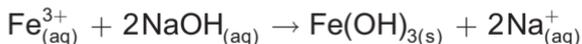
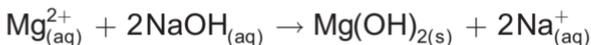
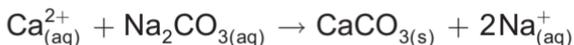
Fonte: SHREVE; BRINK JR (1997, p. 189).

Antes de entrar no processo, a salmoura (solução de NaCl) é concentrada por evaporação até ao menos 30%, impurezas, como cálcio, magnésio e ferro, são removidas por precipitação e em seguida filtradas. O principal objetivo em purificar a salmoura é: prevenir a contaminação da barrilha final, prevenir o desgaste dos equipamentos do processo, redução do consumo de energia na etapa de evaporação e diminuir ciclos de limpeza.



Assimile

Para remover impurezas da salmoura, como sulfato de cálcio, sais de magnésio e ferro, são adicionados carbonato de sódio e hidróxido de sódio. Consequentemente, os carbonatos e hidróxidos das impurezas precipitam e são removidos por filtração. As reações químicas que demonstram isso são:



Os sais de cálcio, magnésio e ferro de salmoura ainda podem ser precipitados com amônia diluída e CO_2 em uma série de torres de lavagem. Nesse caso, a salmoura é separada, pois, como resultado, CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ decantam no fundo de cubas, e a solução de salmoura pura é bombeada para a torre de absorção de amônia (NPTEL, 2017).

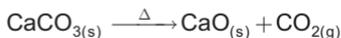
De acordo com a ECI (2017), são apresentadas a seguir as principais etapas do processo de Solvay, em que você pode localizar as diferentes etapas enumeradas no fluxograma da figura 3.8.

1. Amoniação da salmoura: O gás de amônia é absorvido em salmoura concentrada para dar uma solução contendo cloreto de sódio e amônia. Os íons $\text{Na}_{(\text{aq})}^+$, $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$, $\text{NH}_{4(\text{aq})}^+$, $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$ e NH_3 estão presentes.

2. Formação de CaO e CO_2 : Os fornos são alimentados com uma mistura de calcário : coque (13 : 1 em massa). O coque oxida em uma contracorrente de ar preaquecido:



O calor da combustão aumenta a temperatura do forno a 900-1000 °C e o calcário se decompõe:



O gás, contendo aproximadamente 40% de dióxido de carbono, é liberado do pó de cal e enviado para as torres de carbonatação (Solvay). O resíduo, óxido de cálcio, é usado na recuperação de amônia (ver passo 7).

3. Torre Solvay ou Torre de Carbonatação: Este é o estágio-chave do processo. A salmoura amoniada do passo (1) é alimentada no topo da Torre Solvay (carbonatação), enquanto que o dióxido de carbono dos passos (2) e (5) percorre de baixo para cima. Essa torre é alta e contém um conjunto de defletores em forma de cogumelo para diminuir a velocidade e quebrar o fluxo líquido, de modo que o dióxido de carbono possa ser absorvido eficientemente pela solução. O dióxido de carbono, na dissolução, reage com a amônia dissolvida para formar hidrogenocarbonato de amônio:



A solução agora contém íons $\text{Na}_{(\text{aq})}^+$, $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$, $\text{NH}_{4(\text{aq})}^+$ e $\text{HCO}_{3(\text{aq})}^-$. Das quatro substâncias que podem ser formadas por combinações diferentes desses íons, o bicarbonato de sódio (NH_4HCO_3) é o menos solúvel. Além disso, a presença de íons amônios na mistura faz com que predominem íons bicarbonatos, em detrimento dos íons carbonatos, que são bases de **Brønsted** muito fortes. Assim, ele precipita como um sólido na parte inferior da torre, que está resfriada. O processo líquido é:



A suspensão de bicarbonato de sódio sólido em uma solução de

cloreto de amônio é retirada pela base da torre e segue para filtração.

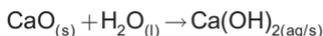
4. Separação do hidrogenocarbonato de sódio: A suspensão é filtrada para separar o hidrogenocarbonato de sódio sólido da solução de cloreto de amônio, onde esta última é então utilizada no estágio (7).

5. Formação do carbonato de sódio (barrilha): O hidrogenocarbonato de sódio é aquecido em fornos rotativos a 250 °C, de modo que se decompõe a carbonato de sódio (barrilha), água e dióxido de carbono:



A barrilha sai do forno de calcinação, passa pelo arrefecedor para ser resfriada e logo após é empacotada e armazenada para uso como barrilha leve. Além disso, pode-se obter barrilha pesada (granular) a partir da barrilha leve. Nesse caso, a barrilha leve é transformada em uma pasta com água, para formar carbonato de sódio monohidratado. Este último é então aquecido para produzir a forma anidra com cristais muito maiores. Esses cristais têm um tamanho de partícula semelhante ao da areia, de modo que os dois produzam uma mistura homogênea, que é importante para a fabricação de vidro – o principal uso da barrilha da pesada.

6. Formação de hidróxido de cálcio: As duas últimas etapas, (6) e (7), dizem respeito à regeneração de amônia a partir do cloreto de amônio (produzidos na etapa 3). A cal “viva” do passo (2) é “apagada” com excesso de água, resultando em “leite de cal” ($\text{Ca}(\text{OH})_2$):



7. Regeneração da amônia: A suspensão de hidróxido de cálcio é misturada com a solução de cloreto de amônio oriunda da etapa (4) e aquecida:



A amônia é assim recuperada e enviada de volta a etapa (1), e o cloreto de cálcio é o subproduto de todo o processo.

O cloreto de amônio volta para o destilador de amônia para reagir com o leite de cal e o bicarbonato de sódio é bombeado para o forno de calcinação, onde será queimado. O CO_2 e restos de amônia serão recuperados no condensador e reaproveitados na Torre Solvay.

Como você pôde ver, esse passo a passo do processo é muito elegante, e, em teoria, as únicas matérias-primas de fato são o calcário

e a salmoura, pois a amônia é regenerada e o coque é usado apenas para produzir CO_2 . Vale a pena salientar que inevitavelmente ocorrem pequenas perdas de amônia, e esta é recomposta por adições extras, conforme a quantidade requerida na etapa (1).



Refleta

Caro aluno, a etapa de carbonatação resulta no bicarbonato de amônia, que consequentemente reage com a salmoura (NaCl) e produz bicarbonato de sódio (NaHCO_3), o qual é retido nos filtros do processo Solvay. Este último também é um produto de interesse comercial devido às suas aplicações. Dessa forma, será que o melhor processo de obtenção do bicarbonato de sódio é através do processo Solvay? Quais seriam as implicações sobre o produto final obtido como uma vertente do processo Solvay? Existem outros processos industriais para a obtenção do bicarbonato de sódio? Pense a respeito!

Aspectos Ambientais

O método Solvay não apresenta maiores problemas ambiental, pois é pouco poluidor. Mas certa atenção deve ser dada as fontes poluidoras, que são elas: gases e sólidos.

Os gases CO_2 e NH_3 , embora sejam gerados, consumidos e regenerados dentro do próprio processo, eventualmente pode ocorrer vazamento de algum dos vários equipamentos do processo pelos quais esses gases passam e ser liberado no ar atmosférico, causando assim poluição. Vale salientar que esse é de longe o maior problema do processo Solvay, pois é de grande interesse das indústrias em não deixar ocorrer vazamento, pois são gases que são usados como insumos no processo.

O principal resíduo sólido gerado é por sua vez o próprio subproduto, o CaCl_2 . Sendo o principal problema o risco de salinizar águas dos rios e lagos quando descartado incorretamente. O descarte mais comum é o realizado no mar, quando a indústria está próxima da costa oceânica, ou então em lagoas. E em alguns casos, o cloreto de cálcio é aportado em aterros comuns o que não é o adequado, pois há o risco dos íons lixiviarem e contaminarem águas de consumo da população. Ao descartar em aterros, a melhor opção é aterro sanitário.

Talvez a geração de CaCl_2 como subproduto seja a maior desvantagem desse processo, pois a quantidade gerada é maior do que seus usos, que são: como aglutinante de poeiras, agente descongelante e anticongelante, agente secante, como salmoura pesada na perfuração de poços de petróleo e gás, estabilizante de solos, como fonte de íons cálcios na indústria química, purificação de águas, na indústria de alimentos, farmacêutica entre outras (BREF, 2007, p. 487). Neste caso, o cloreto de cálcio pode ser beneficiado como descrito adiante.



Pesquise mais

A sociedade portuguesa de química publicou em seu boletim uma comparação entre os processos LeBlanc e Solvay pelo ponto de vista ambiental. Você pode ler esta análise no artigo: Fabrico Industrial do Carbonato de sódio no século XIX: exemplos precoces de química verde e ecologia industrial, de Machado, A. A. S. C. Química, Lisboa, n. 113, p. 25-30, abril-junho 2009. Disponível em: <goo.gl/ndBSAR> Acesso em: 14 mar. 2018.

Beneficiamento do Cloreto de Cálcio

O cloreto de cálcio oriundo de uma planta Solvay pode ser beneficiado a fim de ser comercializado como produto e conseqüentemente usado como comentado anteriormente. Neste caso, as operações unitárias visam maximizar a concentração e eliminar impurezas deste. Em uma primeira fase, a solução é filtrada e evaporada de **10 – 12%** até aproximadamente **41%** em um processo de evaporação de efeito múltiplo para forçar a precipitação de NaCl residual, assim como outros, os sais de cálcio (ex. sulfatos e carbonatos). Em seguida, estas impurezas são removidas por filtração ou centrifugação e são devolvidas à principal estação de tratamento de efluentes da unidade de produção de barrilha, obtendo assim solução pura de CaCl_2 a **41%**.

O cloreto de cálcio ainda pode ser diluído a licores com **35%** para evitar a precipitação de cristais, ou concentrado por evaporação para diversos teores (**77 – 100%**) para atender às aplicações específicas. A evaporação final da solução para a concentração de **70 – 72%** de CaCl_2 ocorre em evaporador aquecido a vapor de segundo estágio ou a gás de combustão. A solução concentrada é então enviada

para uma máquina de descamação para obter CaCl_2 como flocos. Estes são secos por gases de combustão gerados pela queima de gás natural em um secador de tambor rotativo. Em última etapa, o cloreto de cálcio é arrefecido em um refrigerador de tambor rotativo, ensacado, paletizado e enviado para armazenamento.

Sem medo de errar

Agora é a hora de você pôr em prática os conhecimentos adquiridos para tentar resolver o problema do mau aproveitamento do cloreto de cálcio. Esta substância é gerada durante a fabricação da barrilha em plantas de processo Solvay e seu destino final é inconveniente para indústria que você trabalha, pois é gerada em grande quantidade e o seu descarte ainda não é o mais adequado. Dessa forma, você precisa fornecer um destino alternativo para essa substância, de um modo que ela deixe de ser um ônus para a empresa e se transforme em algo rentável. Além disso, você deve entregar um relatório contendo as prováveis alternativas para o descarte e ainda especificar como fará o beneficiamento desse subproduto para ser vendido como um produto.

Para tentar encontrar soluções para essa situação, o primeiro ponto a ser considerado é o fato de esse subproduto ser gerado em grande quantidade. O segundo ponto a ser considerado é o fato do destino dado a essa substância pela sua empresa. O terceiro ponto é buscar alternativas para inserir esse subproduto no mercado. O quarto e último ponto é você explicar como fará o beneficiamento desse subproduto para ser vendido.

Ao analisar a produção de barrilha pelo processo Solvay, o que se deve ter em mente é que sempre irá ter uma grande produção de cloreto de cálcio como subproduto. Isso não seria um ponto negativo se a demanda para esse subproduto fosse menor que a oferta, ou seja, se produz mais do que se usa. Nesse caso, é necessário dá um destino ao excedente. Daí surge o segundo ponto a se pensar. No passado, era uma prática em quase toda fábrica de barrilha desacatar o cloreto de cálcio em lagos e rios, porém hoje em dia esse procedimento não é mais permitido, pois isso aumentaria a concentração dos íons cloreto a níveis inaceitáveis. Dessa forma, você pode especificar em seu relatório que esse subproduto deve ser descartado em aterros sanitários, ao invés de aterros comuns, como o faz sua empresa, o

que impede o risco de contaminação do solo e/ou lenço freático. Além disso, outra forma de descartá-lo é bombeando-o para o mar em forma de solução aquosa. Esse é o procedimento mais comum quando as indústrias de barrilha estão localizadas próximas à costa oceânica, uma vez que nesse caso não causa nenhum dano a vida aquática, pois esta solução é diluída pela água do mar. Vale salientar que no Brasil o descarte desse subproduto não é considerado, pois não existem indústrias de barrilha.

No entanto, ao sugerir as formas de descarte anteriormente em seu relatório, você ainda não está resolvendo o problema por completo, pois ainda não resolveu a questão de custos com o descarte desse subproduto. Dessa forma, você deve propor que ao invés de descartar 100% o cloreto de cálcio, que grande parte dele seja beneficiado para poder ser vendido como um produto. Nesse caso, você deve indicar quais os principais mercados para esse subproduto, que são: descongelamento de neve e gelo em ruas e estradas (pois tem função desidratante); na indústria de cimento, como aditivo; nas indústrias alimentícia e farmacêutica, como agente secante do ar e de gases; na fabricação de outros produtos químicos, como aditivo em concretos; no tratamento de água, na construção de rodovias; na indústria de papel, no beneficiamento de petróleo, entre outras indústrias.

Após você verificar e definir o mercado para esse subproduto, o passo seguinte é detalhar no relatório como fará o processamento desse subproduto para ser vendido como um produto. Tais etapas de processamento do cloreto de cálcio visam principalmente a remoção de impurezas e concentrá-lo. Para isso, o líquido que sai da torre de regeneração da amônia, contendo de 10 a 12% de CaCl_2 , deve ser primeiramente filtrado para remoção de materiais suspensos e em seguida deve ser concentrado até aproximadamente 41% em um processo de evaporação de efeito múltiplo. Essa operação faz com que qualquer cloreto de sódio residual torne-se insolúvel e também permite a precipitação de outros sais de cálcio insolúveis, tais como sulfatos e carbonatos. Em outra etapa, esses sais são removidos por filtração ou centrifugação, obtendo-se assim uma solução de CaCl_2 41% pura.

Outro fator que você deve considerar é o de produzir cloreto de cálcio com diferentes concentrações, atendendo assim a diferentes

demandas. Por exemplo, clientes que geralmente requerem CaCl_2 em solução, esta deve ser diluída de 41 para 35% para evitar cristalização desse sal. Alternativamente, a solução a 41% pode ainda ser evaporada para produzir cloreto de cálcio sólido com concentração entre 77 e 100%. Nesse caso, a evaporação pode ocorrer usando vapor de segundo estágio ou em evaporador aquecido a gás. A solução concentrada é então enviada para uma máquina de escamação, onde são obtidos CaCl_2 em escamas. Em seguida, esses vão para um secador de tambor rotativo, em que as escamas de CaCl_2 são secas. Como última etapa, o produto é então arrefecido em um tambor rotativo refrigerado, ensacado e armazenamento.

Com o final dessa parte descritiva do beneficiamento do cloreto de cálcio, você pode concluir seu relatório, pois você analisou todos os pontos do problema inicial. Você encontrou saída para transformar um subproduto que era 100% descartado em produto, e o excedente, aquele que não tem demanda comercial, você sugeriu as possíveis formas corretas de descarte. Resolvendo assim a questão econômica da empresa, ou seja, comercializar um produto que antes era tratado como descarte.

Avançando na prática

Fluxograma do Processo Solvay

Descrição da situação-problema

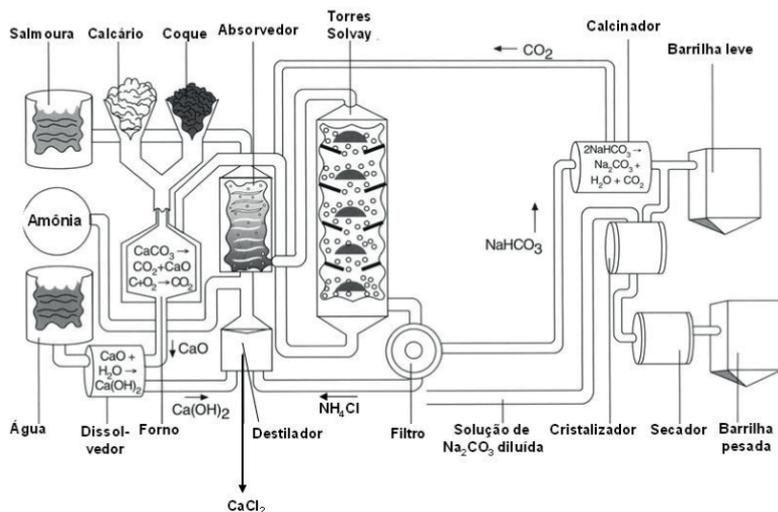
Após 10 anos trabalhando em uma indústria de fabricação barrilha, você adquiriu muita experiência e ganhou notoriedade no meio por sua competência técnica e gerencial. Devido a isso, você recebeu um convite de uma indústria concorrente para atuar como supervisor de produção e alavancar a produção de barrilha. Para isso, foi garantido a você uma modernização da planta Solvay e como contrapartida foi exigido um novo fluxograma da produção. Você se sente capaz de assumir uma responsabilidade tão importante como essa? Você realmente tem habilidade técnica para pensar em todas as variáveis e elaborar um novo fluxograma do processo Solvay? É hora de você lançar mão e colocar em prática tudo que você aprendeu sobre o processo Solvay!

Resolução da situação-problema

Você como um profissional competente e dedicado cuidou logo de elaborar o fluxograma do processo Solvay. Para isso, deve-se ter em mente as matérias-primas e quais as especificações do produto final para, então, decidir quais operações unitárias, conversões químicas e equipamentos serão usados. Além disso, deve-se saber as principais etapas do processo a serem incluídas, dentre elas: 1) Amoniação da salmoura, que ocorre no absorvedor; 2) Formação de CO_2 , que ocorre no forno pela pirólise entre calcário e coque; 3) Torres de Solvay ou Carbonatação, onde ocorre a formação do NaHCO_3 ; 4) Formação da barrilha pela calcinação do NaHCO_3 e 5) Regeneração da amônia, que ocorre misturando as solução de Ca(OH)_2 e NH_4Cl (RSC, 2017, p. 2).

Considerando as principais etapas descritas e mais o que você aprendeu nesta seção, você pode elaborar um fluxograma como o apresentado na figura 3.9.

Figura 3.9 | Fluxograma do processo Solvay.



Fonte: adaptada de RSC (2017, p. 3):.

Faça valer a pena

1. O consumo de barrilha é tido também como um termômetro da economia de um país, uma vez que é usada para vários fins. Ela pode ser obtida de duas formas: através do minério trona ou industrialmente, por meio da rota sintética pelo processo Solvay. Sendo este último o mais usado atualmente, devido à ausência de jazidas do minério trona na maioria dos países produtores de barrilha.

Assinale a alternativa correta em que apresenta as formulas moleculares das matérias-primas, do(s) produto e do(s) subproduto(s) na produção de barrilha pelo processo Solvay, respectivamente.

- a) Matérias-primas: CaCO_3 , NaCl , NH_3 , Coque (C). Produto: Na_2CO_3 . Subproduto: NaHCO_3 .
- b) Matérias-primas: CaCO_3 , NaCl , NH_3 , Coque (C). Produtos: Na_2CO_3 , NaHCO_3 . Subproduto: CaCl_2 , Ca(OH)_2 .
- c) Matérias-primas: CaCO_3 , NaCl . Produto: Na_2CO_3 . Subproduto: CaCl_2 .
- d) Matérias-primas: CaCO_3 , NaCl , NH_3 , CO_2 . Produto: Na_2CO_3 . Subproduto: CaCl_2 .
- e) Matérias-primas: CaCO_3 , NaCl , Coque (C). Produto: Na_2CO_3 . Subproduto: CaCl_2 .

2. A etapa de carbonatação é o estágio-chave do processo Solvay. Nessa etapa, a salmoura amoniada tem seu fluxo de cima para baixo em torres denominadas Solvay, enquanto que dióxido de carbono tem seu fluxo em contracorrente. Na linguagem química, a reação global que ocorre nessa etapa do processo é $\text{NaCl}_{(\text{aq})} + \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NaHCO}_{3(\text{s})} + \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$.

Assinale a alternativa em que apresenta as etapas da reação química global acima.

- a) $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$; $\text{NaCl}_{(\text{aq})} + \text{NH}_4\text{HCO}_{3(\text{aq})} \rightarrow \text{NaHCO}_{2(\text{s})} + \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$.
- b) $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$; $\text{NaCl}_{(\text{aq})} + \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{NaOH}_{(\text{aq})} + \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$.
- c) $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{HCO}_{3(\text{aq})}$; $\text{NaCl}_{(\text{aq})} + \text{NH}_4\text{HCO}_{3(\text{aq})} \rightarrow \text{NaHCO}_{2(\text{s})} + \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$.



3. Você, após contratado por uma empresa, liderou o processo de modernização de toda a planta de produção de barrilha pelo processo Solvay e conseguiu elevar a conversão de insumos em barrilha de 65 para 90%, ou seja, você conseguiu aumentar a capacidade de produção de barrilha usando a mesma quantidade de matéria-prima. Sabendo que agora a empresa produz 2 ton/h de barrilha.

Escolha a alternativa que apresentam as quantidades requeridas de salmoura a 50% e de calcário se a empresa operar com a capacidade acima, respectivamente.

- a) 1225,30 kg/h; 2098,55 kg/h
- b) 4900,00 kg/h; 2098,55 kg/h
- c) 2450,00 kg/h; 2098,55 kg/h
- d) 4900,00 kg/h; 1888,70 kg/h
- e) 2205,50 kg/h; 1888,70 kg/h

Seção 3.3

Compostos de Sódio

Diálogo aberto

Você já deve ter ouvido falar do bicarbonato de sódio, ou inclusive já o comeu na forma de fermento químico, usado em bolos e tortas. No entanto, o bicarbonato de sódio tem vários outros fins, até mesmo curiosos, como esfoliante corporal, para polir unhas, suavizar pele, desodorizante, eliminar manchas nas axilas, banho relaxante, combate à azia, entre outras aplicações. Não é por acaso que é um dos compostos de sódio mais consumidos mundialmente.

Lembre-se de que você está trabalhando em um grupo empresarial do ramo da indústria cloro-soda e derivados. Esse grupo tem uma planta de fabricação de barrilha operando através do processo Solvay e existe um projeto para produzir o bicarbonato de sódio a partir da produção da barrilha. Mais especificamente, esse projeto visa aproveitar parte do bicarbonato de sódio retido nos filtros da planta de produção de barrilha para comercializá-lo e expandir o portfólio de produtos da empresa. Além disso, segundo os diretores, uma das vantagens desse projeto é que se passaria a comercializar dois produtos de grande demanda em uma única planta industrial. Dessa forma, você terá a missão de analisar o projeto existente e comparar com o processo de produção empregado mundialmente, para então elaborar um relatório técnico da viabilidade desse projeto. Após sua análise, você terá que entregar um novo relatório técnico contendo a sua avaliação sobre esse projeto e as modificações. Quais argumentos técnicos você usaria para justificar seu parecer a respeito do projeto antigo e de mudanças propostas? Quais os parâmetros de processos devem ser considerados nesta etapa? Existem formas alternativas para produção do bicarbonato de sódio que apresentem outras vantagens em relação ao projeto proposto?

Para cumprir essa tarefa com sucesso e responder as perguntas acima, você irá adquirir os conhecimentos necessários estudando os métodos de produção do bicarbonato de sódio, assim como de outros compostos de sódio. Através do estudo desta seção, você

conhecerá as principais operações unitárias, conversões químicas e equipamentos usados, bem como os fluxogramas de cada processo. Não tenho dúvida de que com seu empenho você irá superar mais esse desafio.

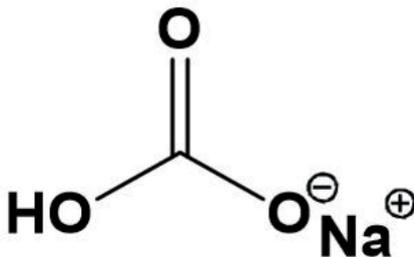
Não pode faltar

São inúmeros os compostos a base de sódio: bicarbonato de sódio (NaHCO_3), sulfato de sódio (NaSO_4), oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), acetato de sódio (CH_3COONa), fosfato de sódio (Na_3PO_4), nitrato de sódio (NaNO_3), hidrogenofosfato de sódio (Na_2HPO_4), hipoclorito de sódio (NaOCl), clorito de sódio (NaOCl_2), sulfito de sódio (Na_2SO_3), óxido de sódio (Na_2O), hidrogenosulfato de sódio (NaHSO_4) etc. No entanto, nesta seção, você irá aprender sobre os métodos de preparação de apenas três deles, que são: bicarbonato de sódio (NaHCO_3), hipoclorito (NaOCl) e clorito de sódio (NaOCl_2). Fique atento, pois esses três compostos são muito usados no nosso dia a dia, principalmente como agentes de limpeza e de branqueamento.

Bicarbonato de Sódio

O bicarbonato de sódio (NaHCO_3), ou hidrogeno carbonato de sódio, é um sal sólido de cor branca e solúvel em água, com sabor levemente salgado e alcalino, cuja geometria estrutural é trigonal planar, como pode ser vista na figura 3.10.

Figura 3.10 | Estrutura do bicarbonato de sódio



A grande importância desse composto de sódio se dá principalmente pelas suas inúmeras aplicações e usos, sendo as mais comuns: na manufatura de levedura em pó, em extintores de incêndio, na carbonatação de água, na fabricação de artigos de couro, na indústria

de alimentos (principalmente de fermento em pó), na indústria têxtil e de papel, em materiais de limpeza, nos setores de borracha e química, na produção de medicamentos, em comida de animais etc. (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 189 e BÜCHEL et al., 2000, p. 222-223).

O bicarbonato de sódio ocorre naturalmente como o mineral nacolita (BÜCHEL et al., 2000, p. 222), mas é mais obtido através de processos industriais. Porém, ele não é obtido mediante a refinação do sólido bruto retido nos filtros do processo de produção do carbonato de sódio, como foi visto na seção anterior. Os motivos para isso são vários: (1) Dificuldade em secar completamente esse bicarbonato; (2) a amônia incorporada nesse sólido seria perdida; (3) Mesmo uma pequena quantidade de amônia confere ao bicarbonato odor, tornando-o assim inadequado para muitas aplicações; e (4) Além disso, o bicarbonato obtido em uma planta tradicional Solvay conteria uma grande quantidade de outras impurezas além de amônia (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 189).

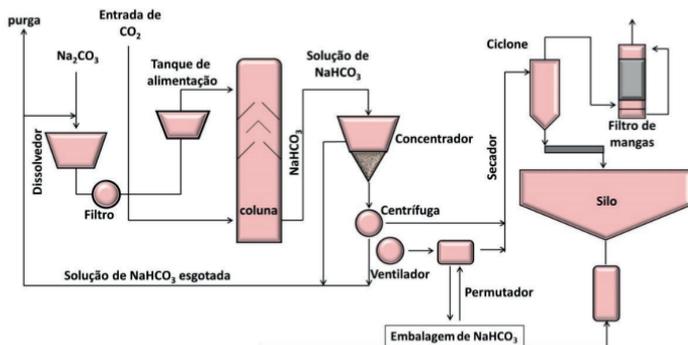
O método mais comum de produção de bicarbonato de sódio é preparando-se inicialmente uma solução saturada de carbonato de sódio (barrilha) e fazendo com que essa solução reaja com o dióxido de carbono puro, como representado pela equação química a seguir (BÜCHEL et al., 2000, p. 222):



Fabricação do Bicarbonato de Sódio

O bicarbonato de sódio não é obtido pelo processo Solvay, possuindo um processo próprio de produção. A figura 3.11 mostra o fluxograma deste processo, que será detalhado a seguir.

Figura 3.11 | Fluxograma de produção de bicarbonato de sódio



Fonte: adaptada de MAIAISE (2001, p. 2).

O carbonato de sódio é dissolvido em um tanque com agitação (Dissolvedor), a solução é filtrada para remover quaisquer materiais não solúveis e, em seguida, é bombeada através de um tanque de alimentação para o topo da coluna de carbonatação. Dióxido de carbono purificado é introduzido no fundo da coluna, mantido sob pressão e temperatura em torno de **40 °C**. À medida que a solução saturada de carbonato de sódio desce através da coluna, ela esfria e reage com o dióxido de carbono em contracorrente para formar cristais de bicarbonato de sódio.



Refleta

Uma vez que a reação dentro na coluna de absorção libera bastante calor, por ser exotérmica, o que poderia acontecer se a temperatura dentro da coluna, ou seja, a temperatura de contato entre a solução de carbonato de sódio e **CO₂**, ultrapassar os **40 °C**?

Os cristais são coletados no fundo da coluna e transferidos para um tanque (Concentrador) para concentrar o bicarbonato por decantação. No decantador, o sobrenadante é coletado e levado de volta ao dissolvedor. A seguir, a solução de bicarbonato concentrado é centrifugada e a torta resultante de baixa umidade está pronta para secar. O filtrado que é removido da centrífuga também é conduzido para o dissolvedor, onde é usado para saturar mais cristal de bicarbonato de sódio. A torta filtrada é então seca em uma esteira transportadora de correia contínua a **70 °C** ou em um secador de tubo vertical chamado secador Flash (Ciclone). Em seguida, o bicarbonato de sódio pode ser armazenado e embalado, sendo que nesse ponto possui pureza de **99,9%** (SHREVE ; BRINK JR., 1997, p. 189. MAIAISE, 2011).

Os cristais secos podem ser separados em várias classes por tamanho de partícula. Os tipos padrão de bicarbonato de sódio e tipos especiais são fabricados para atender aos requisitos específicos dos clientes, e o tamanho de partícula é o principal deles. Pó tipo 1 e granulado fino tipo 2 (granulos maiores que o tipo 1) possuem uma ampla gama de usos em alimentos, produtos químicos e produtos farmacêuticos. As classes granulares tipo 4 e tipo 5 (granulos maiores que o tipo 4) são encontrados em alimentos, produtos de limpeza, produtos farmacêuticos e muitos

outros. O bicarbonato de sódio de grau industrial é usado em diversas aplicações, incluindo fluidos de perfuração de poços de petróleo, materiais de extinção de incêndio e tratamento de água.

Cada classe vai para uma caixa de espera, em que a atmosfera, o dióxido de carbono e a umidade são controlados para cura do produto. Uma vez curados, as classes estão prontas para serem embaladas e transportadas (MAIAISE, 2011).

Hipoclorito de Sódio

Agora você irá aprender sobre um dos compostos de sódio mais comuns em nossos lares, o hipoclorito de sódio (NaOCl). Ele é o principal composto da tão popular água sanitária, ou ainda conhecido por alvejante ou cloro. O hipoclorito de sódio pertence à classe dos compostos de cloro-oxigênio, ou seja, possui em sua estrutura os átomos de cloro e oxigênio, além do átomo de sódio (QNInter, 2017).

O hipoclorito de sódio na sua forma sólida possui cor branca e tem temperatura de fusão de **18 °C** (forma penta-hidratada). Porém, é em forma de solução aquosa de coloração amarelada que ele é usado como alvejante. Para usos domésticos, geralmente, contém **2,0 – 2,5%** de hipoclorito de sódio, e na sua forma concentrada, tal qual é produzido industrialmente, contém de **12 a 15%**. Tal concentração confere um pH altamente alcalino, tornando-se corrosivo e perigoso para seu manuseio (QNINTER, 2017).

Dentre os mais variados usos e aplicações, seus principais usos se dão no branqueamento (descoloração) de roupas e na desinfecção de ambientes (hospitalares e casas, principalmente cozinhas e banheiros) e de água potável (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 198. BÜCHEL *et al.*, 2000, p. 174).

Fabricação do Hipoclorito de Sódio

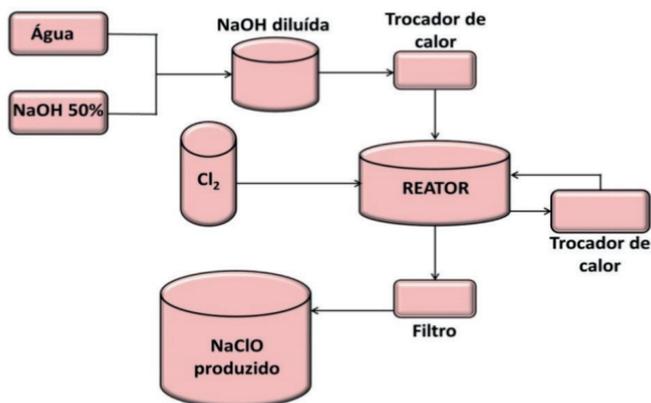
O método industrial mais comum de produção de hipoclorito de sódio usa como matérias-primas uma solução de soda cáustica (NaOH). Assim, a maioria das grandes indústrias produtoras de soda e cloro também produz o hipoclorito de sódio, pois elas produzem as matérias-primas. A formação do NaOCl se processa como mostra a equação química a seguir (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 198):



O hipoclorito de sódio convencional é facilmente produzido em processos descontínuos e contínuos através do borbulhamento de cloro (Cl_2) numa solução de hidróxido de sódio. Nesse caso, a proporção de adição de cloro à quantidade de hidróxido de sódio é controlada para permitir o excesso de soda necessário para estabilizar o produto final. Além disso, a concentração da soda usada é muito importante, pois influencia na concentração do hipoclorito final (BÜCHEL *et al.*, 2000, p. 167).

Um típico fluxograma de produção de hipoclorito de sódio é mostrado na figura 3.12. Assim, antes de ser adicionada ao reator de cloração, onde ocorre de fato a reação acima, a soda cáustica passa por mais uma diluição. Tal diluição faz com que a solução aqueça, por isso, faz-se necessário um sistema de refrigeração com trocadores de calor, para evitar que ela entre no reator aquecida. Como a reação entre a soda e o cloro é extremamente exotérmica ($\Delta H = -103 \text{ kJ/mol}$) e o hipoclorito é facilmente convertido em clorato a altas temperaturas, a temperatura da reação deve ser mantida abaixo de 40°C . Para isso, são utilizados trocadores de calor construídos com placas de titânio. Além disso, a cloração é geralmente realizada de tal modo que um ligeiro excesso de soda é requerido a fim de aumentar a estabilidade da solução (BÜCHEL *et al.*, 2000, p. 167-168. DE LUCCA, 2006, p. 23-28). Após verificação da formação do hipoclorito, ele é filtrado para remover eventuais impurezas sólidas e encaminhado para torres de armazenamento e distribuição.

Figura 3.12 | Fluxograma de fabricação do hipoclorito de sódio



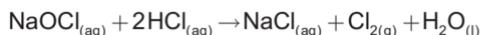
Fonte: adaptada de: DE LUCCA (2006, p. 29).



Outro método de produção de hipoclorito é através da eletrólise de uma solução concentrada de NaCl. Nesse caso, a célula de produção não possui diafragma e opera em elevada densidade de corrente elétrica (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 198). Para conhecer mais a respeito desse método de obtenção, você pode ler em *Produção eletroquímica de cloro ativo, uma alternativa viável para processos de desinfecção*.

Disponível em: <goo.gl/pzKPsK>. Acesso em: 14 mar. 2018.

O controle de qualidade do hipoclorito de sódio obtido é determinado através de análises de alcalinidade da solução ou também pelo grau de cloro ativo (ou livre), que é determinada pela quantidade de cloro produzido pela adição de ácido clorídrico em relação à massa do produto, de acordo com a seguinte reação (BÜCHEL et al., 2000, p. 167):



A proporção exata de cloro e soda cáustica dependerá da quantidade de excesso de soda cáustica desejada pelo fabricante de hipoclorito de sódio. Uma ótima aproximação da quantidade de matérias-primas necessárias para produzir uma determinada concentração de solução de hipoclorito pode ser calculada da seguinte forma:

$$\text{Cloro: kg de Cl}_2 = \frac{(\% \text{Cl}_2 \text{ livre} \times \text{GS}_{\text{NaOCl}} \times d_{\text{água}} \times \text{Litros de NaOCl})}{100\%}$$

Soda sólida (98%):

$$\text{kg de NaOH} = (\text{kg de Cl}_2 \times 1,15) + \frac{(\% \text{ excesso NaOH} \times \text{GS}_{\text{NaOCl}} \times d_{\text{água}} \times \text{Litros de NaOCl})}{100\%}$$

Soda líquida:

$$\text{kg de NaOH} = (\text{kg de Cl}_2 \times 1,13) + \frac{(\% \text{ excesso NaOH} \times \text{GS}_{\text{NaOCl}} \times d_{\text{água}} \times \text{Litros de NaOCl})}{\% \text{ solução de NaOH}}$$

$$\text{Água: kg de Água} = (\text{Litros de NaOCl} \times d_{\text{água}} \times \text{GS}_{\text{NaOCl}}) - (\text{kg de Cl}_2 + \text{kg de NaOH sólido})$$

Em que:

$$d_{\text{água}} = \text{densidade da água (kg / L)}$$

$$\text{GS}_{\text{NaOCl}} = \text{gravidade específica do NaOCl (adimensional)}$$

Vale salientar que gravidade específica pode ser chamada também de densidade relativa, sendo definida como a razão entre a densidade de uma dada substância e a densidade de uma substância escolhida como referência, no nosso caso, a água.



Como é possível determinar as quantidades de cloro, soda sólida e água necessárias para produzir 3785,41 L de alvejante contendo **5,0%** de cloro ativo e usando **0,27%** de excesso de soda cáustica? Considere que, com essas concentrações, a gravidade específica do NaOCl é 1,075.

Resolução:

As quantidades de matérias-primas são encontradas substituindo os dados nas fórmulas acima:

Assim, a quantidade de cloro é:

$$\text{kg de Cl}_2 = \frac{5\% \times 1,075 \times 1 \text{ kg/L} \times 3785,41 \text{ L}}{100\%} = 203,47 \text{ kg}$$

Quantidade de soda (sólida):

$$\text{kg de NaOH} = (203,47 \text{ kg} \times 1,15) + \frac{(0,27\% \times 1,075 \times 1 \text{ kg/L} \times 3785,41)}{100\%}$$

$$\text{kg de NaOH} = 245 \text{ kg}$$

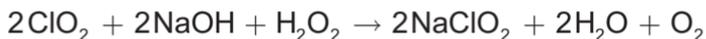
Quantidade de água:

$$\text{kg de água} = (3785,41 \text{ L} \cdot 1 \text{ kg/L} \cdot 1,075) - (203,47 + 245) \text{ kg} = 3620,85 \text{ kg}$$

Assim, para se produzir 3785,41 litros de alvejante com **5%** de cloro ativo são necessário 203,5 Kg de cloro, 245 Kg de soda cáustica a **98%** e 3620,85 kg de água.

Clorito de Sódio

Dentre os cloritos, apenas o clorito de sódio (NaClO_2) é industrialmente importante. Ele é produzido pela redução parcial do clorato de sódio (NaClO_3) ao dióxido de cloro (ClO_2) e a posterior conversão do dióxido de cloro em clorito de sódio em uma solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH) na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) que atua como um agente redutor. Um excesso de peróxido e soda é necessário para garantir a reação completa da seguinte maneira:

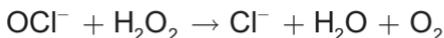


No entanto, caso a quantidade de peróxido de hidrogênio seja insuficiente e sob meio altamente alcalino, ClO_2 pode sofrer

reação de desproporcionalmente ao clorito e ao clorato, da seguinte maneira:



Além disso, qualquer cloro presente estaria na forma de hipoclorito devido às fortes condições alcalinas. Posteriormente, o hipoclorito reagirá com peróxido de hidrogênio para produzir o cloreto da seguinte forma:



Os íons cloretos (Cl^-) acima podem reagir com íons sódio (Na^+) e formar cloreto de sódio, NaCl , no meio. Devido a isso, o clorito de sódio é fornecido como misturas (solução) com cloreto de sódio ou na sua forma sólida como mono-hidrato (BÜCHEL et al., 2000, p. 170).



Assimile

Reações de desproporcionamento são muito comuns para compostos cloro-oxigênio devido aos vários estados de oxidações do cloro, como mostra os diagramas de Latimer abaixo com os respectivos números de oxidação e o potencial padrão.

Diagrama de Latimer para o cloro em solução ácida (SHRIVER et al. 2008, p. 173-176):

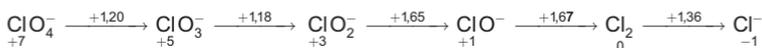


Diagrama de Latimer para o cloro em solução básica:



O clorito de sódio é um forte agente oxidante, por isso, é usado como um excelente agente de branqueamento nas indústrias de celulose e têxtil, particularmente no clareamento final da polpa *Kraft*. Além disso, é usado na fabricação do dióxido de cloro, o qual tem poder oxidante 2,5 maior que o cloro (SHREVE; BRINK JR., 1997, p. 198).

Sem medo de errar

A empresa em que você trabalha voltou os olhos ao mercado de bicarbonato de sódio como uma oportunidade de crescimento no mercado nacional através da implantação da produção de deste, aproveitando a planta industrial de fabricação de carbonato de sódio pelo processo Solvay. É nesse contexto que você é inserido, pois é o responsável por analisar e emitir um parecer técnico a respeito da viabilidade desse projeto, ou seja, se você recomenda ou não a implantação desse projeto.

Dessa forma, após analisar a ideia que visa refinar o bicarbonato de sódio bruto retido nos filtros do processo Solvay, você pode questionar alguns pontos, por exemplo: Como seria a secagem e a eliminação de impurezas desse bicarbonato? Esse produto teria pureza adequada? Traria de fato retorno para a empresa ou seria um gargalo na linha de produção?

Tendo em vista que o projeto visa aproveitar parte do bicarbonato de sódio bruto produzido na coluna de carbonatação do processo Solvay e analisando o método de obtenção de bicarbonato usado mundialmente, você deve pontuar em seu relatório que o projeto não é viável tecnicamente em razão de quatro fatores principais: (1) Dificuldade em secar completamente esse bicarbonato, uma vez que está impregnado com amônia; (2) Caso fosse seco, perderia a amônia incorporada nesse sólido, desperdiçando assim amônia que poderia ser reaproveitada no processo de fabricação da barrilha; (3) Mesmo uma pequena quantidade de amônia conferiria ao bicarbonato um odor característico, tornando-o assim inadequado para muitas aplicações; e (4) Além disso, o bicarbonato obtido em uma planta tradicional Solvay conteria uma grande quantidade de outras impurezas, além de amônia, como, cloreto de sódio, proveniente da salmoura, e cloreto de amônio (NH_4Cl). Todos esses fatores fariam com encarecesse a produção e ainda obteria um produto de má qualidade. Dessa forma, em seu relatório você deve ser enfático em não recomendar a ideia da empresa em implantar o projeto de fabricação de NaHCO_3 produzido em uma planta Solvay.

No entanto, além de você não recomendar tal projeto, ainda pode sugerir outro processo de obtenção de bicarbonato. Tal proposta visa usar o carbonato de sódio como matéria-prima, uma

vez que a produção desse produto já está bem controlada pela empresa. Nesse caso, você pode propor que solução de carbonato de sódio seja aduzida no topo de uma coluna, semelhante à torre de carbonatação usado na fabricação da barrilha, e na base dessa coluna, mantida a **40 °C**, seja injetado monóxido de carbono pressurizado, fazendo com que o contato em contracorrente forme o bicarbonato de sódio, que é removido pela base dessa coluna, filtrado, concentrado por decantação em um tanque, filtrado novamente, centrifugado e seco em uma esteira transportadora de correia contínua a **70 °C**, ou em um secador, tipo ciclone. Produzindo bicarbonato dessa forma, você deve deixar claro em seu relatório que o produto é de excelente qualidade, uma vez que possui pureza de **99,9%**.

Com a não aceitação e indicação de mudanças no projeto, você se mostra conhecedor do processo de produção de bicarbonato, pois foi através da análise da produção de um composto de sódio muito importante que você chegou a tais conclusões e sugestões.

Avançando na prática

Impureza no clorito de sódio.

Descrição da situação-problema

O grupo empresarial do setor de produção de cloro e álcalis em que você trabalha tem várias empresas subsidiárias de médio-pequeno porte nesse setor. Uma dessas subsidiárias está passando por problemas recorrentes de impurezas no produto final, ela produz clorito de sódio por batelada, cuja proporção entre as matérias-primas $\text{Cl}_2\text{O} : \text{NaOH} : \text{H}_2\text{O}_2$ é 2:2:1. Mais especificamente, a concentração de clorato misturado ao clorito aumenta com o tempo de reação. Uma das suas funções dentro do grupo é fornecer suporte técnico às empresas subsidiárias, desde a resolução de problemas pontuais até tomada de decisões mais importante, como implantação de uma nova linha de produção. Dessa forma, você foi designado pela diretoria do grupo a averiguar o que pode está acontecendo, ou seja, averiguar quais são os contaminantes e quais são as causas.

Resolução da situação-problema

Ao voltar os olhos para o processo, mais especificamente para as quantidades de matérias-primas, você pode verificar que a quantidade de peróxido de hidrogênio adicionado não está em excesso e sim em quantidade estequiométrica. Dessa forma, como o meio reacional é fortemente alcalino devido ao hidróxido de sódio, há tendência de a reação de formação do clorito ser desfavorecida e conseqüentemente produzir clorato de sódio, pois não há peróxido de hidrogênio suficiente para reduzir todo o dióxido de cloro à clorito. A formação dessa impureza é evidenciada pela seguinte reação química:



Como se vê, pela equação química acima, na ausência de um agente redutor, sempre há reação de desproporcionamento e conseqüentemente a formação de clorato de sódio no meio. Sabendo disso, você ordena que a quantidade de peróxido de hidrogênio seja dobrada para garantir que a reação entre dióxido de cloro e a solução de NaOH se complete.

Faça valer a pena

1. A etapa principal de preparação de bicarbonato de sódio ocorre em uma coluna de carbonatação, em que uma solução saturada de carbonato de sódio (barrilha) reage com dióxido de carbono puro de acordo com a seguinte reação química: $\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{CO}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{NaHCO}_{3(\text{s})}$.

Escolha a alternativa em que apresenta a informação correta do que ocorre na coluna de carbonatação.

- a) A solução saturada de carbonato de sódio e dióxido de carbono sobem, através da coluna, reagem e esfriam.
- b) A solução saturada de carbonato de sódio e dióxido de carbono descem, através da coluna, reagem e esfriam.
- c) A solução saturada de carbonato de sódio sobe, através da coluna, esfria e reage com o dióxido de carbono em contracorrente.
- d) O dióxido de carbono desce, através da coluna, esfria e reage com a solução saturada de carbonato de sódio em contracorrente.
- e) A solução saturada de carbonato de sódio desce, através da coluna, esfria e reage com o dióxido de carbono em contracorrente.

2. O clorito de sódio é obtido industrialmente pela conversão do dióxido de cloro em uma solução alcalina de hidróxido de sódio na presença de peróxido de hidrogênio. Sendo que esses dois últimos são usados em excesso.

Escolha a alternativa correta que corresponde à função do peróxido de hidrogênio nesse método de produção de clorito de sódio.

- a) Atua como agente espectador.
- b) Atua como catalisador.
- c) Atua como agente redutor.
- d) Atua como agente oxidante.
- e) Atua como agente acidificante.

3. Hipoclorito de sódio convencional é facilmente produzido em processos descontínuos e contínuos através do borbulhamento de cloro numa solução de hidróxido de sódio. Nesse caso, não apenas a proporção de cloro e hidróxido de sódio é controlada, mas também a temperatura do reator.

Escolha a alternativa em que apresenta a afirmação correta a respeito da reação entre cloro e a soda.

- a) A reação entre a soda e o cloro é extremamente endotérmica e o hipoclorito é facilmente convertido em clorato a baixas temperaturas. Assim, a temperatura da reação deve ser mantida acima de 40 °C.
- b) A reação entre a soda e o cloro é extremamente exotérmica e o hipoclorito é facilmente convertido em clorato a altas temperaturas. Assim, a temperatura da reação deve ser mantida acima de 40 °C.
- c) A reação entre a soda e o cloro é extremamente exotérmica e o hipoclorito é facilmente convertido em clorato a baixas temperaturas. Assim, a temperatura da reação deve ser mantida abaixo de 40 °C.
- d) A reação entre a soda e o cloro é extremamente exotérmica e o hipoclorito é facilmente convertido em clorato a altas temperaturas. Assim, a temperatura da reação deve ser mantida abaixo de 40 °C.
- e) A reação entre a soda e o cloro é extremamente endotérmica e o hipoclorito é facilmente convertido em clorato a altas temperaturas. Assim, a temperatura da reação deve ser mantida abaixo de 40 °C.

Referências

BREF – Reference Document on Best Available Techniques. **Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others Industry**. Seville, 2007. Disponível em: <goo.gl/qcyzr> Acesso em: 19 Dez de 2017.

_____. In: **The Chlor-Alkali Manufacturing industry**. Seville. 2000. Disponível em: <goo.gl/X4X64J> Acesso em: 29 out. 2017.

BROWN, T. L.; LEMAY JUNIOR, H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. **Química A Ciência Central**. 9a ed. Tradução Robson Mendes Matos. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BÜCHEL, K. H.; MORETTO, H. H.; WODITSCH, P. **Industrial Inorganic Chemistry**. 2nd ed. Tradução para inglês por David R. Terrell. Weinheim-New York: Wiley-VCH, 2000.

DE ARAÚJO, A. L.; NEVES, C. A.; FERREIRA, A. M.; ARAKI, K. Simulação do Processo Solvay no Laboratório Didático. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 1, p. 114-116, 1998.

DE LUCCA, L. **Controle de qualidade do Hipoclorito de Sódio no Processo de Produção**. 2006. 40 f. Trabalho de conclusão de curso (Monografia) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2006.

ECI – The Essential Chemical Industry. **Chlorine**. 2016. Disponível em: <goo.gl/qTzFmp> Acesso em: 3 dez. 2017

ECI – The Essential Chemical Industry: **Sodium Carbonate**. Disponível em: <goo.gl/aZT1Eg> Acesso em 15 nov. 2017.

FERNANDES, E.; GUIMARÃES, B. A.; GLÓRIA, A. M. S. O setor de soda-cloro no Brasil e no mundo. **BNDES Setorial**. Rio de Janeiro, n. 29, p. 279-320, 2009. Disponível em: <goo.gl/c1m5WM> Acesso em: 30 out. 2017.

MAIAISE, F. C. L. **Dimensionamento dos equipamentos de uma planta para produção de Bicarbonato de Sódio**. 2011. 41 f. Trabalho de conclusão de curso (Monografia) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2011.

NPTEL - **National Programme on Technology Enhanced Learning**: Sodium carbonate. Disponível em: <goo.gl/J9Y9X7> Acesso em 16 nov. 2017.

OLIVEIRA JUNIOR, R. P.; MARTINS, D. E. A.; OLIVEIRA, M. A. S. Produção de eletroquímica de cloro ativo, uma alternativa viável para processos de desinfecção. In: **Anais do 120 Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XII Encita**. 2006, São José dos Campos: ITA, 2006. Disponível em: <goo.gl/Njw51f>. Acesso em: 26 nov. 2017.

QNInter – Química Nova Interativa, Sociedade Brasileira de Química. **Hipoclorito de Sódio**. Disponível em: <goo.gl/7KZt3Z> Acesso em: 22 nov. 2017.

RSC – Royal Society of Chemistry. **Manufacturing sodium carbonate by the Solvay**

process. Disponível em: <goo.gl/HUkAdV> Acesso em 18 nov. 2017.

SHREVE, R. N.; BRINK JUNIOR, J. A. **Indústrias de Processos Químicos**. 4. ed. Tradução de Horácio Macedo. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1997.

SHRIVER, D. F. et al. **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

EURO CHLOR. **The diaphragm cell process**. 2017. Disponível em: <goo.gl/fTo4Jr> Acesso em: 2 Nov. 2017.

_____. **The mercury cell process**. 2017. Disponível em: <goo.gl/qPRM1w> Acesso em: 2 Nov. 2017.

_____. **The membrane cell process**. 2017. Disponível em: <goo.gl/NTKTVz> Acesso em: 2 Nov. 2017.

Outros processos inorgânicos

Convite ao estudo

Seja pessoalmente ou pela televisão você provavelmente já viu edifícios espelhados ou revestidos com cerâmicas. A construção civil é um dos ramos da economia de um país que mais reflete o quão este país é forte ou não economicamente. Basta sairmos na rua e observar. O setor da construção civil traz com ela outros setores, pois ao se construir um prédio, por exemplo, demanda diversos materiais de construção. É aí que entra a indústria do cimento, da cerâmica e do vidro. Essas indústrias produzem os materiais que são a base da construção civil, pois não existe nenhum prédio residencial ou comercial que não leve cimento, cerâmica e vidro em sua construção. Nesse sentido, é muito importante aprender sobre o processo de fabricação desses produtos tão demandados.

Esta unidade abordará conteúdos e conceitos acerca dos processos industriais de fabricação de vidro, cimento e cerâmica. Com isso, você terá conhecimento dos principais processos, dos equipamentos, das operações unitárias e conversões químicas empregadas bem como saberá aplicar os conceitos na realização da avaliação dos processos de obtenção de vidro, cimento e cerâmica.

Sabendo que o setor da construção civil é um dos que mais demandam interesse por materiais a base de cimento, vidro e cerâmica, uma grande construtora contratou você como consultor para auxiliar na compra dos materiais acima a serem usados em suas construções. Tal construtora deseja comprar materiais de alta qualidade, pois os últimos lotes comprados vieram com problemas, tais como: placas de

vidros e louças de cerâmicas com irregularidades e cimento de baixa resistência – o que afeta diretamente a segurança e a qualidade das construções. Neste contexto, você como consultor da construtora, deverá atuar junto aos engenheiros e químicos das indústrias que produzem esses materiais para sanar os problemas acima mencionados. Na fábrica de vidros você deverá trabalhar no método e nos parâmetros da produção de vidros planos. Na fábrica de cimento você deverá atuar para melhorar a resistência do cimento produzido para a construtora e na fábrica de cerâmicas deverá analisar mudanças na estrutura da linha de produção. Você seria capaz de ajudar tecnicamente os engenheiros e químicos na correção e melhoria da qualidade dos produtos? Conseguiria encontrar falhas nos parâmetros de produções desses materiais? Seria capaz de apresentar um projeto de reestruturação da planta de produção de materiais cerâmicos?

A aprendizagem desta unidade começará pelo estudo do processo de fabricação de vidros, seus diferentes tipos e sua reciclagem. A segunda seção abordará o tema cimento, em que será estudado o processo de fabricação do clínquer e do cimento Portland, o coprocessamento de pneus e as funções dos aditivos. Na terceira e última seção, você irá aprender sobre o processo de fabricação de porcelanas, louças sanitárias, refratários e esmaltes, assim como os fluxogramas e equipamentos usados nesses processos.

Seção 4.1

Vidro

Diálogo aberto

Nos dias atuais, o ser humano moderno tem ao seu redor uma grande variedade de objetos de vidro. Esse é um material secular e é um dos mais importantes para a vida prática de nós seres humanos, sendo que é quase impossível não usar, ou no mínimo ver, algum objeto de vidro no nosso dia a dia, uma vez que é usado para fazer desde um simples copo até objetos de decoração e arte ou especiais, como o para-brisa de um automóvel e as fibras ópticas.

A construção civil é um dos setores que mais demandam vidros, principalmente os edifícios espelhados ou revestidos com esse material. É nesse contexto que você se insere, pois foi contratado por uma grande construtora da área de engenharia civil para ser consultor e dar suporte com relação à escolha, à qualidade, às especificações técnicas dos produtos e até mesmo colaborar junto às fábricas fornecedoras de materiais. É neste último caso que você terá o seu primeiro desafio dentro da construtora, pois foi constatado que alguns lotes de vidros planos adquiridos vieram com irregularidades, tais como, bolhas, ondulações e espessuras em desconformidade. A fábrica fornecedora utiliza o método Float de produção, porém, possui uma planta antiga que opera usando matérias-primas com a seguinte composição: 80% de sílica, 10% de barrilha, 5% de calcário, 4% de magnésio, 0,7% de alumina e 0,3% de potássio. Além disso, o vidro líquido sai do forno de fusão a **1300 °C** e entra no banho de estanho a **800 °C**; é recozido em um Lehr cujas temperaturas de entrada e saída são **550 e 300 °C**, respectivamente; usando atmosfera de N_2 / H_2 . Porém nesta fábrica o forno não é fechado e a inspeção é realizada manualmente. Como a construtora é a maior cliente da fábrica de vidros plano, você tem aval para analisar o processo de produção e sugerir possíveis modificações e correções na linha de produção, assim como elaborar um fluxograma mais moderno para atualizar o processo.

Nesse sentido, você deve ter conhecimentos técnicos a respeito

da produção de vidros planos para avaliar e analisar o processo de fabricação e entregar seu parecer na forma de um relatório técnico. Para isso, você terá que questionar alguns pontos: A proporção das matérias-primas utilizadas está correta? O método de produção está de acordo com a finalidade do vidro? As temperaturas nas diferentes etapas estão adequadas?

Para adquirir os meios para analisar a linha de produção de vidro, é indispensável que nesta seção você estude os tipos de vidros, conheça os métodos e os respectivos fluxogramas de fabricação, além das reações químicas envolvidas e operações unitárias. Uma vez tendo os conhecimentos acima, você estará preparado para este desafio!

Não pode faltar

A fabricação de vidro é datada de 5000 anos atrás, aproximadamente no século 2 a.C., e sempre foi considerada uma arte, pois tratava a produção desse material como um processo artesanal, em que a primeira técnica usada foi o sopro de vidro, que ainda é usada para a produção de vidros especiais. Apesar de ser um setor secular, a produção em massa de vidro apenas começou a partir da introdução do processamento mecânico no final do século XIX (BÜCHEL et al., 2000, p. 325).

Os usos e as aplicações dos vidros são muito numerosos, basta você olhar ao seu redor que irá ver vidros em janelas, lâmpadas, lustres, espelhos, relógios, objetos de decoração, copos, taças, xícaras, pratos, garrafas, frascos de medicamentos, produtos alimentícios entre outros. Além desses, os vidros também são utilizados em muitos equipamentos eletroeletrônicos, micro-ondas, fogões, vidros de automóveis, vitrines de lojas, em edifícios, dentre outros (ALVES, GIMENEZ e MAZALLI, 2001).

Existem várias definições para vidros. Uma mais geral define vidro como um produto essencialmente inorgânico fundido, que após um forte aumento da viscosidade, provocado por um resfriamento, solidifica sem cristalização (BÜCHEL et al., 2000, p. 325). Do ponto de vista físico, o vidro é definido como um líquido sub-resfriado, rígido, sem ponto de fusão definido e com viscosidade elevada para impedir a cristalização. Do ponto de vista químico, vidro é o resultado da mistura de óxidos inorgânicos resultantes da decomposição e

da fusão de compostos alcalinos, alcalino-terrosos, de areia e de outras substâncias, que no final se forma um material não-cristalino (SHREVE e BRINK JR., p. 160).

! Atenção

Muitas vezes o termo *não cristalino* é usado como sinônimo de *amorfo*, mas em se tratando de vidro, existe uma diferença conceitual entre esses dois termos. Um sólido não cristalino é aquele que tem ausência de simetria e periodicidade translacional dos átomos bem como exibe o fenômeno de *transição vítrea*. Já um sólido amorfo é um sólido não cristalino que não exibe transição vítrea. Logo, a diferença crucial está em apresentar ou não transição vítrea. Sendo esta última definida como a faixa de temperatura em que os átomos se aproximam de uma condição de mobilidade bastante reduzida dentro do líquido até o momento que eles se fixam em suas posições, quando se diminui a temperatura (ALVES, GIMENEZ E MAZALLI, 2001).

É a partir da definição do ponto de vista químico que os diferentes tipos de vidros são produzidos, ou seja, eles são divididos em função de suas composições químicas. Nesse sentido, ao longo das próximas páginas você irá aprender quais as composições e os tipos existentes de alguns vidros.

Tipos de vidros

Embora existam várias formulações para a produção de vidros, os principais componentes deles são a areia (sílica - SiO_2), a Barrilha (Na_2CO_3) e a cal (CaO), sendo qualquer outro componente adicionado considerado secundário, mesmo que provoquem efeitos importantes. Consequentemente, os vidros são classificados em:

- **Vidro de sílica vítrea:** É feito em alta temperatura por meio da pirólise do tetracloreto de silício (SiCl_4). Esse vidro apresenta alta resistência térmica devido ao baixo coeficiente de expansão térmica e pelo elevado ponto de amolecimento. Além de alta resistência mecânica e química.
- **Vidro de silicatos alcalinos:** Esses são vidros solúveis e usados unicamente como soluções de silicatos. São formados apenas por dois componentes, areia e barrilha.
- **Vidro de sódio e cálcio:** São os fabricados em maior

quantidade, pois são usados na fabricação de diversos vidros, tais como vasos, vidros planos e janelas de automóveis, louças de mesa, entre outros. Em geral a composição desse tipo de vidro é de 70 a 74% de SiO_2 , de 10 a 13% de CaO e de 13 a 16% de Na_2O .

- **Vidro de chumbo:** É obtido a partir de óxido de chumbo (PbO), sílica e álcalis (Na_2O e K_2O). Além disso, são muito importantes em trabalhos óticos, devido ao elevado índice de refração e grande dispersão, na fabricação de bulbos de lâmpadas e em válvulas eletrônicas.
- **Vidro de borossilicato:** É um dos vidros mais resistentes do mercado; contém de 13 a 28% de óxido de boro (B_2O_3) e de 80 a 87% de sílica. O coeficiente de expansão térmica baixo, a resistência ao choque, a estabilidade química excelente e a resistência elétrica elevada fazem com que esse vidro seja usado em objetos que requeiram alta resistência.
- **Vidro de alumina e borossilicato:** Ao se adicionar alumina (Al_2O_3) a uma formulação de vidro de silicato alcalino, o vidro se torna menos viscoso a temperaturas mais altas. Como consequência, ele pode ser aquecido a temperaturas superiores, sem apresentar deformação quando comparados com vidros de sódio e cálcio ou alguns vidros de borossilicatos.
- **Vidros especiais:** Fazem parte dessa classe os vidros opalinos ou translúcidos, coloridos, vidro com alto teor de sílica, vitrocerâmica (ex. placas usadas em fogões elétricos), vidro de segurança: laminado ou temperado, vidro fotossensível, fibra óptica e fibra de vidro.



Pesquise mais

Para saber mais a respeito da composição, das propriedades físicas e dos métodos de fabricação dos vidros especiais, leia as páginas 162, e de 172 a 175 no Capítulo 11: Indústrias do Vidro. SHREVE, R. N.; BRINK JUNIOR, J. A. **Indústrias de Processos Químicos**. 4. ed. Tradução de Horácio Macedo. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1997. p. 159-175.

Fabricação de Vidros

Ao tratar da seleção das matérias-primas para fabricação de vidro, deve-se considerar fatores como pureza, disponibilidade, tendência de emissões indesejáveis e custo. (BUCHEL et al., p. 329).

Além das matérias-primas mencionadas anteriormente (areia (sílica), barrilha e cal) podem ser usados também outros componentes secundários, como a dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), fonte de óxidos de metais alcalino-terrosos; feldspato ($\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, em que R_2O pode ser Na_2O ou K_2O) ou outros silicatos de alumínio como fonte de óxido de alumínio; além de óxido de chumbo, bórax, entre outros juntamente a óxidos de metais de transição para conferir cor ao vidro (BUCHELL, p. 329; SHREVE e BRINK JR., p. 163).

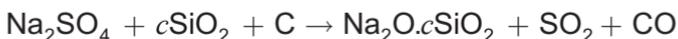
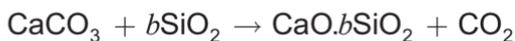
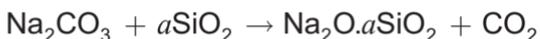
Uma importante matéria-prima é a sucata de vidro, que são cacos de vidros provenientes de vidros imperfeitos, de recortes, de refugos e ainda de reciclagem. Tal matéria-prima facilita a fusão e pode constituir de 10 a 80% da fração em massa (SHREVE e BRINK JR., p. 163).



Exemplificando

No caso da fabricação de embalagens de vidro, a porcentagem de sucata varia entre 10 e 15%, e para a fabricação de chapa de vidro, pode ser adicionado de 20 a 50%. Por motivos de pureza, é preferível a utilização de sucata de vidro da própria fábrica.

As reações químicas envolvidas no processo de fabricação de vidro são resumidas da seguinte forma:

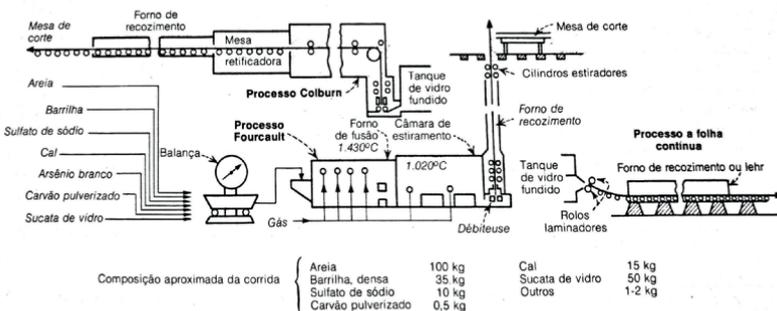


Por meio das reações químicas acima e das principais operações unitárias (Op) e conversões químicas (Cq) a seguir é que ocorre a fabricação dos vidros: transporte das matérias-primas para fábrica (Op), depósitos de matérias-primas (Op), transporte, pesagem, mistura e introdução da massa no forno (Op), reações no forno para formação do vidro (Cq), queima de combustível para assegurar a

temperatura necessária para a formação do vidro (Op), regeneração e recuperação de calor (Op), moldagem dos produtos (Op), recozimento do vidro (Op) e acabamento final dos produtos das peças (Op) (SHREVE e BRINK JR., p. 164).

Na prática, a fabricação de vidro pode ser dividida principalmente em quatro etapas: fusão, conformação ou moldagem, recozimento e acabamento. Essas quatro etapas podem ser vistas, por exemplo, nos fluxogramas da produção de vidros planos na Figura 4.1.

Figura 4.1 | Fluxogramas da fabricação de vidro plano



Fonte: Shreve e Brink Jr. (1997, p. 164).

Fusão: pode ser realizada tanto em **fornos de cadinho** como em fornos-tanques. Os fornos de cadinho geralmente têm capacidade máxima de 2 toneladas e são adorados principalmente para pequena produção de vidros especiais, como vidro ótico, vidro artístico e vidro planos. Em um forno-tanque, como o mostrado na Figura 4.2, as matérias-primas são introduzidas por uma extremidade em um tanque de tijolos refratários. O vidro se acumula em uma massa líquida, em que são incididas as chamas alternadamente de um lado e do outro e em seguida é retirado pela extremidade oposta do tanque, em fluxo contínuo (SHREVE e BRINK JR. p. 164).

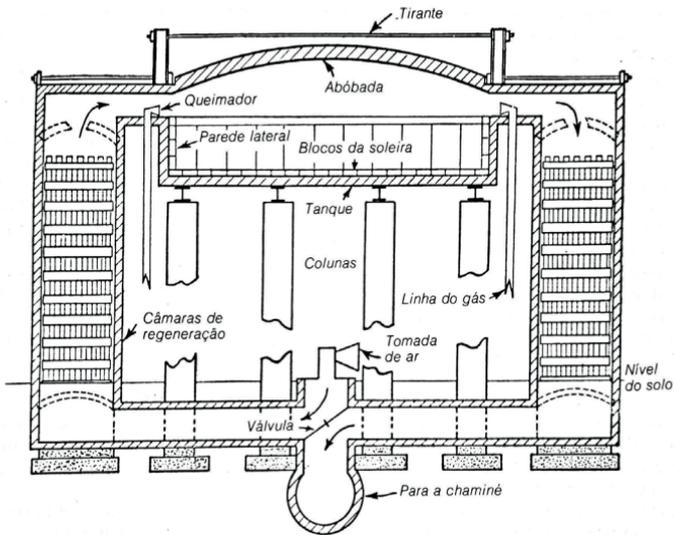


Assimile

O forno-tanque é do tipo regenerativo, operando assim em dois ciclos, ou seja, com duas câmaras de regeneração. O calor de combustão, após ceder calor para a fusão do vidro durante a passagem pelo forno, desce por umas das câmaras de regeneração. Concomitantemente,

o ar é pré-aquecido ao passar pela outra câmara, é misturado com o gás combustível inflamado e conseqüentemente obtém-se uma chama mais quente. Esse processo regenerativo tem o objetivo de economizar calor e atingir temperaturas mais elevadas.

Figura 4.2 | Corte transversal de um forno-tanque



Fonte: Shreve e Brink Jr. (1997, p. 165).

Conformação ou moldagem: Atualmente a conformação do vidro é quase que total realizada em plantas automatizadas com altas taxas de produção. Nessa etapa, o vidro passa de líquido viscoso para sólido. Os tipos de vidros mais comuns conformados em plantas automatizadas são: vidro de janela, chapa de vidro, vidro por flutuação (vidro *float*), vidro aromado e vidro fantasia, garrafas, bulbos de lâmpadas e tubos. Dentre esses tipos você irá aprender com mais detalhes sobre as conformações dos vidros de janela, chapa de vidro e vidro por flutuação.

Vidro de janela: fabricado por meio dos processos contínuos, Fourcault e o Colburn, os quais você pode ver na Figura 4.1. No processo Fourcault, o vidro proveniente do tanque de fusão é

transferido para uma câmara de estiramento, a qual está a 1020 °C. Em seguida, ele é puxado na vertical por meio de uma débiteuse, usando uma máquina de estirar. O vidro é continuamente puxado para cima na forma de uma fita e com velocidade constante, enquanto é arrefecido por serpentinas de água. Ainda nesse percurso, a fita passa por um forno de recozimento, e, ao sair, é cortada em folhas e lapidada. Outro método de estirar vidros é por meio do processo Colburn. O início desse processo é similar ao Fourcault, mas depois de percorrer 91 cm na vertical é aquecido e curvado em um rolete horizontal, sendo impelido para frente por barras de uma correia transportadora. A folha de vidro se move por uma mesa retificadora, por um forno de recozimento, e chega à mesa de corte (SHREVE e BRINK JR. p. 166).

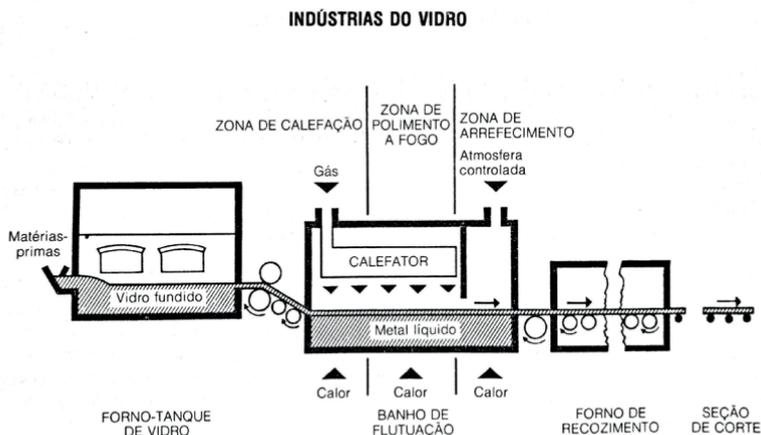
Chapa de Vidro: Fabricado em um processo automático de folha contínua, como o que se pode ver na Figura 4.1, primeiramente as matérias-primas são alimentadas por uma das extremidades do forno, são fundidas a 1593 °C, passa pela zona de refinação e sai pela extremidade oposta, em fluxo contínuo. Em seguida, o vidro fundido escoar por uma boca construída de refratário e passa entre dois rolos laminados, os quais são resfriados com água, para adquirir característica de fita plástica. Essa fita é puxada para baixo e desloca-se sobre uma série de roletes, que giram com velocidade ligeiramente superior à dos rolos laminados. À medida que esfria, ela é retificada quando entra no forno de recozimento. Ou ainda, essa fita percorre algumas dezenas de metros em que, nesse percurso, será recozida, esmerilhada, polida e inspecionada antes de ser cortada.

A chapa de vidro pode ainda ser esmerilhada em ambas as faces concomitantemente, em um processo denominado **polimento geminado**. Nesse processo, a fita que emerge do forno é esmerilhada simultaneamente na face de cima e na face de baixo (SHREVE e BRINK JR. p. 166-167).

Vidro por Flutuação ou vidro float: Esse processo consiste em derramar o vidro fundido sobre um banho de estanho fundido em um tanque de flutuação (ou banho de flutuação) a fim de formar uma lâmina de vidro com as superfícies superior e inferior

paralelas, devido à influência da gravidade e da tensão superficial. O vidro fundido utilizado no início do processo é obtido por meio da seguinte composição de matérias-primas: 72% de sílica (areia + vidro reciclado), 14% de barrilha, 9% de calcário, 4% de magnésio, 0,7% de alumina e 0,3% de potássio e a aproximadamente 1100 °C. Um típico fluxograma desse processo pode ser visto na Figura 4.3.

Figura 4.3 | Fluxograma do processo de produção de vidro *float*



Fonte: Shreve e Brink Jr. (1997, p. 169).

O tanque consiste em uma caixa de estrutura de aço revestida com refratários que contém o estanho fundido, medindo de 55-60 m de comprimento, 4-10m de largura, dividido em 15 a 20 baías. O tanque é hermeticamente fechado e com atmosfera ligeiramente reduzida pela injeção de uma mistura de nitrogênio e hidrogênio para evitar a oxidação da superfície do estanho, o que prejudicaria a superfície de contato entre o vidro e o estanho (BREF, 2001). O estanho líquido é usado devido às suas propriedades físicas: baixo ponto de fusão (**231,9 °C**), alto ponto de ebulição (**2602 °C**) e densidade maior que a do vidro. Essas propriedades permitem que o vidro flutue e que o estanho permaneça líquido e sem pressão de vapor significativa sobre a faixa de temperatura requerida (TOQUETTO, 2017).

Nesse processo o vidro fundido proveniente do forno flui por meio de um canal revestido com refratário e entra no banho por um bico também de refratário, que assegura o espalhamento

uniforme do vidro sobre o estanho. Quando o vidro entra no banho, a temperatura do estanho é de cerca de **1000 °C**, sendo resfriado até cerca de **600 °C** na saída do banho. À medida que o vidro flui sobre a superfície do banho, ele adquire espessura uniforme e planicidade quase perfeita.

Dentro do tanque têm vários pares de rolos (*top-rolls*) ajustáveis em direção, altura, penetração e ângulo, que puxam a lâmina de vidro em ambas as arestas por rodas dentadas, cuja taxa de fluxo de vidro e velocidade de rotação dos rolos ajudam a regular a espessura do vidro. Ao sair do banho de estanho, o vidro segue para o recozimento em um túnel (*Lehr*), com temperatura controlada, podendo receber na entrada desse túnel pulverização de **SO₂** em ambos os lados, a fim de que seja protegida a superfície contra o contato dos rolos. O túnel é dividido em seções em que há aquecimento e resfriamento indireto ou direto, porém, de forma controlada. O vidro é, portanto, gradualmente resfriado de **550 a 200 °C**, a fim de reduzir as tensões residuais causadas durante o processo de formação. Após recozimento, o vidro é inspecionado por scanners para detectar falhas, como impurezas e bolhas de ar. Uma vez que o vidro esteja livre de defeitos, é cortado em placas, empilhado verticalmente, estocado e distribuído. As bordas dos vidros, que contêm marcas dos rolos, são cortadas e recicladas para o forno juntamente com aqueles que apresentam defeitos (BREF, 2001).

Recozimento: Todos os objetos de vidro precisam ser recozidos para reduzir a tensão, e tal procedimento pode ser realizado basicamente por duas operações: (a) manter a massa de vidro acima de uma dada temperatura crítica e mantê-lo dilatado por um tempo para que as tensões internas sejam reduzidas graças ao escoamento plástico; (b) resfriamento da massa até temperatura ambiente de forma lenta para manter as tensões abaixo desse máximo.

Acabamento: Todos os tipos de vidros, após serem recozidos, precisam passar por algum processo de acabamento, como limpeza, esmerilhamento, lapidação, despolimento, esmaltação, gradação e calibração. Embora nem todos sejam usados para todos os vidros, pelo menos dois deles precisam ser.



De acordo com Montana e Bastos (2013), os principais mercados de vidros planos no Brasil e no mundo são a construção civil e a indústria automobilística, embora sejam utilizados, em menor escala, em eletrodomésticos e móveis. Pensando acerca do método de produção do vidro para os fins acima, qual seria o método adequado de fabricação? Em outras palavras, qual o melhor método de conformação desse tipo de vidro?

Agora que você aprendeu a respeito dos processos de fabricações de vidros, é hora de saber sobre uma parte importante de se trabalhar com vidros: a reciclagem, ou seja, a reutilização.

Reciclagem de Vidros

O vidro é um dos produtos manufaturados mais fáceis de reciclar, pois é 100% reutilizável, além de poder ser reciclado inúmeras vezes, seja como produto pronto (ex. garrafas de cervejas e de refrigerantes), seja na forma de cacos, que são usados como matérias-primas na produção de outros produtos. Nesse último caso, são vários os benefícios para uma indústria de vidros em se usar cacos: diminui a demanda por extração de novas matérias-primas; evita poluir o meio ambiente, uma vez que vidros não são biodegradáveis; usa-se menos energia e água, conseqüentemente barateia os custos industriais, e aumenta a vida útil dos fornos (CEMPRE, 2017).

Todo vidro reciclado antes de ser introduzido nos fornos devem passar por um processo de beneficiamento para retirada de impurezas, como: partes metálicas, pedras, concretos, matéria-orgânica, plásticos, pedaços de madeiras e papeis. Além disso, os cacos devem ser segregados por tipo e cores para garantir o padrão de qualidade do novo produto a ser manufaturado. Após serem limpos, os cacos são moídos e depois misturados com as outras matérias-primas no forno de fusão (ABIVIDRO, 2017).

Sem medo de errar

Materiais a base de vidro estão entre os principais materiais usados na construção civil, principalmente na área de construção de edifícios empresariais. Você, consultor de uma grande empresa de construção civil, que constrói edifícios espelhados e envidraçados,

ficou responsável por encontrar as razões da má qualidade dos vidros planos adquiridos pela construtora. Para se fazer essa avaliação, você necessita analisar a planta industrial, verificando as operações unitárias e variáveis de controle. Mais especificamente, você deve analisar os seguintes pontos do processo: matérias-primas e a proporção entre elas; temperaturas nas diferentes etapas (ex. no forno de fusão, no banho float e no recozimento); velocidade dos top-rolls dentro do banho; atmosfera dentro do tanque de flutuação e setor de inspeção.

Ao analisar o início do processo utilizado, ou seja, as matérias-primas, você pode verificar que os tipos estão corretos, porém, a proporção entre elas não está, uma vez que a fábrica usa 80% de sílica, 10% de barrilha, 5% de calcário, 4% de magnésio, 0,7% de alumina e 0,3% de potássio ao invés de 72% de sílica (areia + vidro reciclado), 14% de barrilha, 9% de calcário, 4% de magnésio, 0,7% de alumina e 0,3% de potássio. Tal diminuição nas proporções de barrilha e calcário e aumento da quantidade de sílica pode fazer com que as placas de vidro percam resistência.

Uma variável importante nesse tipo de vidro é a temperatura nos diferentes estágios: forno de fusão, no banho float e no túnel de recozimento. Analisando o forno de fusão, você deve observar que a temperatura de saída do vidro fundido está acima do adequado, pois sai a **1300 °C** ao invés de **1100 °C**. Conseqüentemente, ele entra no banho float também com temperatura acima do esperado. Como um agravante adicional, a temperatura do banho de estanho também está inadequada, uma vez que está a **800 °C** ao invés de **1000 °C**, fazendo com que haja considerável variação de temperatura (**400 °C**), uma vez que o vidro fundido vem a aproximadamente **1200 °C** do forno de fusão. Conseqüentemente essa diferença de temperatura pode provocar ondulações no vidro, assim como bolhas de **CO₂** que ficaram na massa de vidro, ainda provenientes do forno de fusão.

Além disso, você deve verificar que apesar da temperatura de entrada na etapa de recozimento estar correta, a temperatura de saída estará acima da adequada, pois é de **300 °C** ao invés de **200 °C**. Neste caso, pode ser que a tensão no vidro não seja

reduzida totalmente, tornando-o mais frágil.

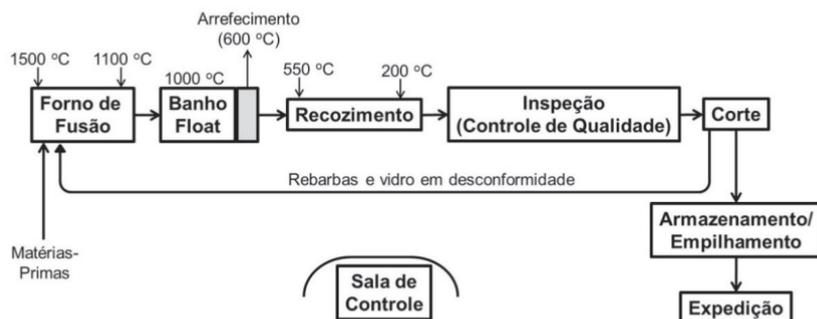
Outra variável que você deve analisar é a velocidade com que o vidro é estirado dentro do banho float. Ele é estirado por top-rolls, que possuem rodas dentadas que seguram nas bordas do vidro e o puxa para o recozimento. Caso a velocidade deles não seja constante, surge a causa na desconformidade em relação à espessura das placas de vidros planos.

Ainda dentro do banho float, você deve constatar que a atmosfera dentro dele está controlada, ou seja, está entrando, pois não está fechado. Para o correto funcionamento, o banho deve estar hermeticamente fechado e com atmosfera mantida, ligeiramente reduzida pela injeção de uma mistura de N_2 / H_2 , para evitar a oxidação do estanho e, conseqüentemente, prejudicar a superfície de contato entre o vidro e o estanho. Nesse caso, a oxidação da superfície de estanho é transferida diretamente para a superfície de vidro em forma de irregularidade.

Por fim, você deve observar que não existe um setor de inspeção de automática, ou seja, não existe um controle de qualidade efetivo para detectar falhas nos vidros antes de serem cortados, empilhados e expedidos. Nesse caso, a melhor opção é usar scanners equipados com lasers.

Após avaliar e analisar todo o processo e constatar os pontos que estão provocando irregularidades no vidro plano, você deve deixar claro em seu relatório os seguintes ajustes: adoção de um setor de controle de qualidade para inspecionar as placas de vidro, cuja inspeção deve ser feita com lasers para que sejam encontradas as imperfeições; diminuir a temperatura de saída do vidro fundido de **1300 °C** para **1100 °C**; aumentar a temperatura de entrada no banho float de 800 para 1000 °C; verificar a velocidade dos top-rolls por meio de calibração, deixando-a constante e de acordo com a espessura desejada da placa de vidro, e manter o banho hermeticamente fechado e com atmosfera levemente reduzida. Além disso, você ainda deve produzir um novo fluxograma (mais moderno), como o mostrado da Figura 4.4, e anexar ao relatório.

Figura 4.4 | Fluxograma moderno da produção de vidro plano *float*



Fonte: adaptado de Carvalho (2007).

Desse modo você se inseriu na fábrica que fornece vidros planos para a construtora na qual você trabalha e, por meio de uma avaliação e análise criteriosa do processo de produção, conseguiu colaborar deixando um relatório com as modificações necessárias a serem realizadas na planta para que a empresa volte a produzir vidros com qualidade.

Avançando na prática

Reciclagem do vidro

Descrição da situação-problema

A reciclagem sempre teve importância na indústria vidreira e nos últimos anos ganhou mais força com os esforços feitos para estimular a coleta seletiva de resíduos. Nesse sentido, você foi contratado por uma indústria de embalagens que está com dificuldade em conseguir vidro reciclado para usar como matéria-prima. Diante desse problema, atribuíram a você a função de elaborar e entregar um mapa de reciclagem de vidro para ser usado como material educativo para a população. Para isso, pense se há o melhor ponto de partida (etapa) para a elaboração do mapa e não deixe de considerar etapas como fabricação, uso, coleta e reprocessamento.

Resolução da situação-problema

Para começar a pensar a respeito deste mapa de reciclagem do vidro, primeiro pense em todas as etapas possíveis e depois disponha essas etapas em um ciclo, em que não se tenha um início nem um final, pois apesar de não ser biodegradável, o vidro é 100% reciclável e 100% reutilizável, além de que, com um quilo de vidro reciclado se faz outro quilo de vidro sem emissão de CO_2 para o meio ambiente, uma vez que o vidro já está na forma de óxidos. Por exemplo, as principais etapas desse ciclo são a fabricação, a utilização, o descarte e a reciclagem/reutilização. Tendo em mente essas quatro etapas, você pode detalhar um pouco mais e incluir etapas como coleta, seleção, limpeza, trituração, envasamento, distribuição entre outras. Assim, ao reunir essas etapas em ciclo lógico, você deve chegar ao ciclo de reciclagem de vidro similar ao da Figura 4.4.

Figura 4.5 | Ciclo infinito da reciclagem do vidro



Fonte: adaptada de <goo.gl/ADkWqs>. Acesso em: 17 dez. 2017.

Faça valer a pena

1. Atualmente existem centenas de formulações para a produção de vidros, principalmente devido aos diferentes tipos de componentes e suas proporções, no entanto, as matérias-primas bases continuam sendo as mesmas que as usadas há 2000 anos.

Assinale a alternativa que contém apenas as três matérias-primas bases para a formulação dos vidros.

- a) Areia, barrilha e feldspato.
- b) Areia, barrilha e cal.
- c) Areia, feldspato e cal.
- d) Areia, barrilha e bórax.
- e) Areia, barrilha, cal, alumina e bórax.

2. Os métodos de fabricação de vidros podem ser divididos em quatro etapas básicas: fusão, conformação ou moldagem, recozimento e acabamento. Assim, depois de conformada, a peça de vidro possui tensões devido ao esfriamento desigual que sempre ocorre durante qualquer processo de conformação, conseqüentemente ela deve ser recozida.

Assinale a alternativa correta que diz respeito à etapa de recozimento de peças de vidros.

- a) Consiste em aquecer o produto até uma temperatura em que a viscosidade seja baixa o suficiente para que macroscopicamente o vidro flua e alivie as tensões existentes na massa.
- b) Consiste em resfriar o produto até uma temperatura em que o vidro escoe pela força de seu próprio peso e alivie as tensões existentes na massa.
- c) Consiste em aquecer o produto até uma temperatura em que o vidro escoe pela força de seu próprio peso e alivie as tensões existentes na massa.
- d) Consiste em aquecer o produto até uma temperatura em que a viscosidade seja baixa o suficiente para que microscopicamente o vidro flua e alivie as tensões existentes na massa.
- e) Consiste em resfriar o produto até uma temperatura em que a viscosidade seja baixa o suficiente para que microscopicamente o vidro flua e alivie as tensões existentes na massa.

3. O vidro plano de melhor qualidade é conformado em uma câmara denominada Float. Nesse processo, uma folha de vidro fundida advinda do forno de fusão é colocada para flutuar em um banho de estanho fundido de aproximadamente 50 m de comprimento e com atmosfera quimicamente controlada.

Assinale a alternativa que explica corretamente a escolha de estanho em detrimento de outro metal nesse processo.

- a) Porque possui baixo ponto de fusão, $231,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, e alto ponto de ebulição, $2602\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantendo-se líquido em uma ampla faixa de temperatura, além de possuir densidade muito maior que a do vidro.
- b) Porque é um metal que não se oxida.
- c) Porque possui baixo ponto de fusão, $231,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, e alto ponto de ebulição, $2602\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantendo-se líquido em uma ampla faixa de temperatura, além de possuir densidade menor que a do vidro.
- d) Porque possui baixo ponto de fusão, $231,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, e baixo ponto de ebulição, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantendo-se líquido em uma estreita faixa de temperatura, além de possuir densidade muito maior que a do vidro.
- e) Porque é um metal ambientalmente inofensivo.

Seção 4.2

Cimento

Diálogo aberto

O cimento é um dos produtos industrializados mais consumidos no Brasil, para se ter uma ideia dessa afirmação, basta olhar ao seu redor que verá algum tipo de construção. Tais construções têm como componente principal o cimento, que é usado desde revestimento de paredes, pisos, calçadas e lajes até concreto armado na construção de edifícios, ou seja, em obras estruturais. Dessa forma, devido ao grande uso desse produto, pois se usa cimento em qualquer tipo de construção, é que a indústria cimenteira é uma das mais importantes no Brasil em termos de produção e consumo.

Atualmente, você, caro aluno, é consultor em um grande consórcio empresarial da construção civil e encontra-se diante de um desafio a ser resolvido a respeito da qualidade do cimento comprado pelas construtoras do consórcio. Mais especificamente em testes realizados em corpos de prova no laboratório da construtora, verificou-se que a resistência mecânica dos corpos de prova se encontram abaixo do limite de segurança estabelecido em norma, o que acarreta inconformidade e um grande risco de acidente, caso o cimento seja utilizado. O seu trabalho como consultor é estudar as causas do problema e mitigar as falhas, proporcionando qualidade adequada ao cimento produzido. Para atingir os objetivos do seu trabalho, você precisa analisar todo o processo de fabricação de cimento e produzir um relatório que será apresentado aos acionistas do grupo empresarial.

Para pensar a respeito, em seu relatório você deve responder algumas perguntas, tais como: qual o tipo de cimento ideal para usar em obras estruturais? Qual a proporção requerida de matérias-primas e adições? Quais tipos de adições? Qual temperatura correta para formação e resfriamento do clínquer? Qual melhor o método de produção: via úmida ou via seca?

Para isso, você terá que estudar com afinco nesta seção a fabricação do clínquer e do cimento, os fluxogramas dos métodos

de obtenção, as operações unitárias e as reações químicas envolvidas na formação do clínquer, além do coprocessamento de pneus inservíveis para a geração de energia e o uso de PET em cimentos. Uma vez estudado o conteúdo mencionado, você terá total capacidade e conhecimento para avaliar e analisar o processo de fabricação de cimento e indicar as possíveis correções na planta.

Não pode faltar

Em 1824, o inglês Joseph Aspdin patenteou um cimento artificial obtido pela calcinação de calcários argilosos, em que estes se transformavam em um pó fino e, posteriormente, após hidratação e secagem, em concreto resistente. Tal concreto recebeu o nome de cimento *Portland*, por se assemelhar a uma famosa pedra de construção oriunda da Ilha de *Portland*, na Inglaterra (SHREVE e BRINK JR. 1997, p. 138). Desde então o cimento se tornou um dos produtos mais utilizados no mundo e hoje em dia está presente em qualquer tipo de construção, desde uma simples moradia até a mais complexa obra de infraestrutura, uma vez que é o componente básico do concreto, que é um dos materiais mais consumidos no mundo.

De acordo com a ABNT (1991, p. 2), cimento *Portland* é definido como um aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer *Portland*, ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio. Durante a moagem é permitido adicionar a esta mistura materiais pozolânicos, escórias granuladas de alto-forno e/ou materiais carbonáticos. Por sua vez, clínquer *Portland* é definido como o produto constituído, em sua maior parte, de silicatos de cálcio com propriedades hidráulicas.

Matérias-primas

As principais matérias-primas do cimento são calcário e argila, tendo o gesso (gipsita) também como um aditivo importante. O calcário é constituído principalmente por carbonato de cálcio (CaCO_3), que também pode conter impurezas, como magnésio, silício, alumínio ou ferro, dependendo da origem geológica. A argila é constituída principalmente por silicatos de alumínio e ferro, fornecendo assim, óxidos de alumínio, ferro e silício, respectivamente. Dessa forma, pode-se usar bauxita, minérios de ferro e areia para corrigir os teores desses componentes. O gesso constituído principalmente por sulfato de cálcio (CaSO_4) pode ser

anidro, di-hidratado ou penta-hidratado. O mesmo é adicionado ao produto final do processo de fabricação de cimento para regular o tempo de pega por meios de reações de hidratação que ocorrem nessa fase.

O cimento pode ainda ter sua composição modificada por meio da adição de outros componentes, com o objetivo de conferir alguma propriedade específica, como, por exemplo, o aumento da resistência e tempo de pega. Dessa forma, além do gesso, citado anteriormente, podem ser adicionados ao clínquer, filer calcário, pozolanas e escória de alto-forno (GAUTO e ROSA, 2013, p. 175).

Funções dos aditivos

Gesso: Tem a finalidade de regular o tempo de pega, ou seja, o tempo de endurecimento, permitindo, assim, que o cimento possa ser trabalhável por, pelo menos, meia hora.

Filer calcário: Tem a finalidade de diminuir a porcentagem de vazios, melhorar a trabalhabilidade e o acabamento, além de elevar a resistência inicial do cimento.

Pozolana: Confere ao cimento maior resistência a meios agressivos, como água do mar, esgotos, solos sulfurosos e a agregados reativos. Além de diminuir o calor de hidratação, a permeabilidade, a segregação de agregados, proporcionar maior trabalhabilidade e estabilidade de volume. O cimento pozolânico é ideal para aplicações que necessitam baixo calor de hidratação, como, por exemplo, concretagem de grandes volumes.

Escória de alto-forno: Confere ao cimento maior durabilidade e resistência final (GAUTO e ROSA, 2013, p. 179-180).

Tipos de cimentos

Existem basicamente quatro tipos cimento: cimento *Portland*; cimento de alta alumina; cimentos especiais, resistentes à corrosão, e cimento controlado (SHREVE e BRINCK Jr., 1997, p. 140).

1. **Cimento Portland:** o mercado brasileiro dispõe de oito diferentes tipos de cimento que atendem aos vários tipos de construções (ABCP, 2018).
 - **Cimento Portland Comum:** Subdivido em Cimento Portland Comum (CP I) e Cimento Portland Comum sem aditivo (CP I-S).
 - **Cimento Portland Composto:** Subdivido em Cimento Portland Composto com Escória (CP II-E), Cimento Portland

Composto com Pozolana (CP II-P) e Cimento Portland Composto com Filer (CP II-F).

- **Cimento Portland de Alto-Forno** (CP III).
- **Cimento Portland Pozolana** (CP IV).
- **Cimento Portland de Alto Alta Resistência Inicial** (CP V-ARI).
- **Cimento Portland de Resistente a Sulfatos** (RS).
- **Cimento Portland de Calor de Hidratação** (BC).
- **Cimento Portland Branco** (CPB).



Pesquise mais

Para saber mais a respeito da aplicação de cada tipo de cimento, assim como suas composições, leia as páginas de 11 a 17 no ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. Guia Básico de Utilização do Cimento Portland. São Paulo, 2002. Disponível em: <goo.gl/JyrxCo> Acesso em: 24 dez. 2017.

2. **Cimento de alta alumina:** Cimento de aluminato de cálcio, cuja fabricação é realizada pela fusão da mistura de calcário e bauxita. Esse cimento se caracteriza pela taxa muito rápida de endurecimento e por resistência superior à água do mar e águas contendo sulfatos.
3. **Cimentos especiais, resistentes à corrosão:** Usados em revestimentos à prova de corrosão, como de reatores, tanques de armazenamentos, torres de absorção, tanques de decapagem, entre outras.
4. **Cimento controlado:** Não se contrai nem racha durante o endurecimento, sendo obtido pela adição de 10 a 20% de sulfoaluminato de cálcio (oriundo da bauxita e gesso) ao cimento *Portland* (SHREVE e BRINCK Jr., 1997, p. 138-140).



Refleta

A exposição de estruturas de cimento a meios corrosivos pode implicar em graves acidentes, pois pode afetar a estabilidade e durabilidade das estruturas. Tais processos corrosivos estão associados a fatores mecânicos, físicos, químicos e ainda biológicos. A respeito da corrosão

por fatores químicos, reflita como as reações químicas estão por trás desses processos e quais ações podem ser utilizadas para evitar esse fenômeno.

Fabricação do Cimento

Agora que você já aprendeu quais matérias-primas e quais os diferentes tipos de cimento, é chegada a hora de estudar os principais procedimentos de fabricação do cimento Portland, incluindo as operações unitárias e conversões químicas que compõem esses processos.

Operações Unitárias, Conversões Química e Energética

As operações unitárias preparam as matérias-primas nas proporções e estados físicos apropriados de cominuição para que as conversões químicas ocorram na temperatura de calcinação, mediante decomposição ou neutralização. Além de desidratação das argilas e descarbonatação do carbonato de cálcio.

Durante a queima das matérias-primas para formar o clínquer, ocorrem várias reações químicas: evaporação de água, decomposição de carbonatos, desidroxilação das argilas e a formação dos silicatos de cálcio, de ferro e de alumínio (GAUTO e ROSA, 2013, p. 177-178). Tais reações químicas podem ser resumidas como a seguir:

1. *Evaporação de água livre:* Ocorre em torno de 100 °C .



2. *Decomposição dos carbonatos de magnésio e de cálcio:* O calcário (CaCO_3) apresenta em sua composição carbonato de magnésio (MgCO_3) e sua decomposição tem início a 340 °C , de acordo com a seguinte reação química:



Já a decomposição do CaCO_3 ocorre em temperaturas acima de 800 °C , de acordo com a reação química a seguir:



Essa é umas das principais reações de obtenção do clínquer devido ao elevado consumo de energia para realizá-la.

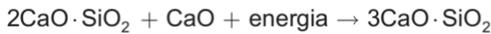
3. **Desidroxilação das argilas:** As primeiras reações de formação

do clínquer começam em 550 °C com a desidroxilação, dando origem a silicatos de alumínio e ferro que, por sua vez, reagem com CaO, que é liberado pela decomposição do CaCO_3 .

4. **Formação do silicato dicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$):** Começa a 900 °C por meio da reação lenta entre sílica e CaO e é finalizada em, aproximadamente, 1200 °C .



5. **Formação do silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$):** A formação desse silicato ocorre entre 1200 e 1400 °C por meio da seguinte reação:



Procedimentos de Fabricação

Existem dois procedimentos de fabricação de cimento, o processo **úmido** e o **seco**, sendo que o processo úmido está sendo substituído pelo processo a seco em virtude da economia de energia, do controle mais preciso e da melhor mistura da matéria-prima que esse último proporciona. Os dois processos podem ser vistos por meio do fluxograma da Figura 4.6.

Figura 4.6 | Fluxograma dos processos úmido e seco de fabricação de cimento Portland

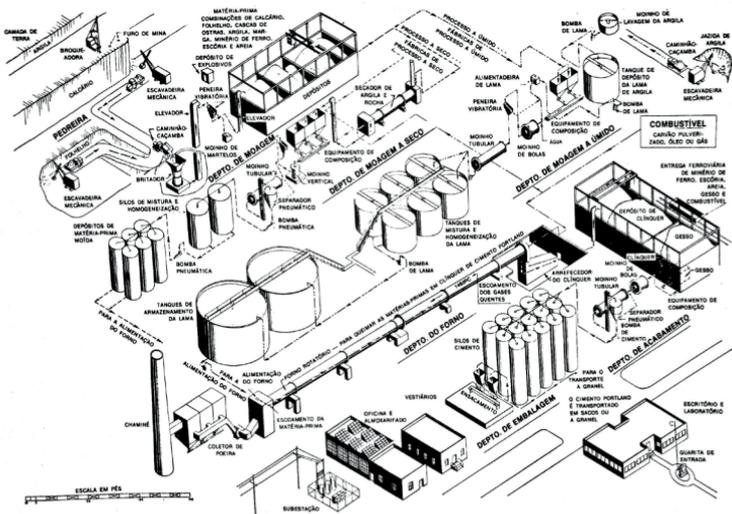


Fig. 10.1 Fluxograma, em perspectiva isométrica, dos processos a seco e a úmido de fabricação do cimento portland. (Portland Cement Association.)

Fonte: Shreve e Brink Jr. (1997, p. 143).

Processo úmido: As matérias-primas são britadas a seco, moídas em moinho tubular (ou de bolas) a úmido, a suspensão é peneirada, bombeada para tanques para mistura homogênea da lama por meio de braços giratórios e em seguida enviada para tanques de armazenamento da lama.

Processo seco: As matérias-primas são britadas, moídas em moinhos giratórios ou de martelos, secas, classificadas, minuídas em moinhos tubulares e depois classificadas pneumáticamente. O produto desse processo é denominado farinha crua. Essa farinha passa ainda por uma mistura completa em silos de homogeneização e é enviada para depósitos (silos). Em seguida, a farinha crua passa por uma etapa de pré-aquecimento e pré-calcinação em uma torre de ciclones (não mostrado no fluxograma da Figura 4.6), para facilitar o processo no interior do forno, por meio da retirada de água de adsorção e hidratação bem como da descarbonatação do calcário. Nessa torre, a temperatura da farinha aumenta à medida que se aproxima do forno, chegando a **800 °C** no final do processo, em que ocorre a pré-calcinação. O material seco e pulverizado é alimentado no forno, em que ocorre a formação do clínquer (considerado uma rocha artificial) por meio das reações químicas mencionadas anteriormente. O combustível que alimenta o forno para a calcinação do material pode ser coque de petróleo, óleo, gás, pneus, carvão pulverizado entre outros, assim como a combinação entre eles (SHREVE e BRINK Jr., 1997, p. 141-142). O forno é rotatório, construído por tijolos refratários; dependendo da fábrica, mede de 60 a 200 m de comprimento e 2 a 6 m de diâmetro; possui inclinação entre **5° e 10°**, de modo que a mistura que entra pela extremidade superior (temperatura de aproximadamente **900 – 1000 °C**) segue lentamente para a extremidade mais baixa, em que ocorre o final da clinquerização, a **1450 °C**, formando o clínquer, que sai do forno em forma de grânulos (3 a 19 mm); é descarregado em arrefecedores, que abaixam a temperatura até, aproximadamente, **200 °C**, rapidamente, e é moído em moinhos tubulares de bola, recebendo a adição de gesso e outros aditivos, como escória de ferro e pozolana. Finalmente o cimento é separado em um separador pneumático, armazenado em silos e ensacado.

Composição do Clínquer

No processo de clínquerização, os óxidos de silício (SiO_2), de cálcio (CaO), alumínio (Al_2O_3) e ferro (Fe_2O_3) reagem para dar origem aos principais compostos a seguir:

- **Silicato dicálcico** ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) - C_2S : 11 a 53% e confere resistência final (tempo de pega de 1 ano).
- **Silicato tricálcico** ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) - C_3S : 18 a 66% e confere resistência inicial (tempo de pega de 7 a 8 dias).
- **Aluminato tricálcico** ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) - C_3A : 5 a 20% provoca a pega, mas precisa ser retardado com gesso.
- **Ferro aluminato tetracálcico** ($4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) - C_4AF : 4 a 14% e abaixa a temperatura do clínquer.

Coprocessamento de Pneus

Frente à problemática do uso de combustíveis fósseis (não renováveis), como o coque de petróleo, óleo combustível e carvão mineral, a indústria de cimento tem buscado cada vez mais substituir combustíveis de fontes de energia tradicionais, mencionadas acima, por fontes de energias renováveis, como, por exemplo, por meio do coprocessamento de pneus inservíveis. Tal processo, além de dar um destino ambientalmente adequado aos pneus, diminui a emissão de gases poluentes, como óxidos de nitrogênios (NO_x), dióxidos de enxofre (SO_2), monóxido de carbono (CO), e dióxido de carbono (CO_2), que provocam desequilíbrio do efeito estufa e prejudicam a qualidade do ar. Além disso, esse processo leva a uma diminuição dos custos de produção.



Assimile

Coprocessamento consiste na destruição de resíduos nos fornos rotativos durante o processo de produção do clínquer, resíduos que substituem parte da matéria-prima e principalmente parte dos combustíveis fósseis não renováveis, sem alterar a qualidade do cimento (ABCP, 2016). Tal processo é regulamentado por meio da Resolução CONAMA nº 264/99 (CONAMA, 1999), que estabelece limites de emissões atmosféricas para as instalações de fornos de clínquer de acordo com testes realizados com o acompanhamento do órgão ambiental competente.

O coprocessamento de pneus pode ser realizado utilizando tanto **pneus inteiros** como **picados** para alimentar os fornos rotativos de obtenção de clínquer, sendo que, no caso de pneus picados, é requerido maior investimento inicial com a compra de equipamentos de trituração, além de manutenção e operação desses equipamentos. Porém isso é compensado pelo ganho de operação, uma vez que ocorrem menos variações de parâmetros essenciais no sistema de combustão, como por exemplo, na emissão de CO. Nesse caso, a alimentação dos pneus picados é realizada no pré-calcinador, em que os pedaços queimam junto com combustível fóssil.

Já a utilização de pneus inteiros tem a vantagem do baixo custo de investimento, além de permitir que a alimentação seja realizada no pré-calcinador ou diretamente no forno de calcinação. No entanto, a utilização de pneus inteiros leva a algumas dificuldades técnicas, como a estabilidade térmica do forno rotativo, pois é necessário ter característica altamente oxidante, caso contrário, pode influenciar na qualidade do clínquer e no aumento de emissões de CO nos gases de exaustão (FREITAS, 2010).

Nesse sentido o coprocessamento de pneus pela indústria cimenteira possui vantagens, como: eliminação definitiva, técnica e ambientalmente segura dos pneus; substituição de recursos energéticos não renováveis; ferramenta sustentável para gestão de resíduos de pneus; preservação e redução de danos provocados pela extração combustíveis fósseis nas jazidas; destruição dos pneus velhos hospedeiros dos mosquitos da dengue; redução das emissões de gases poluentes e agravadores do efeito estufa; diminuição de custos de produção e geração de novos empregos com a coleta dos pneus (ABCP, 2017). Partes dessas vantagens podem ser demonstradas por meio da Tabela 4.1, em que é comparada a utilização de coque e pneus como combustíveis.

Tabela 4.1 | Característica dos combustíveis utilizados no forno de clínquer

| Item | Coque | Pneu |
|--------------------------|----------|----------|
| PCI (kcal / kg) | 8.192,41 | 8.302,28 |
| Percentual de S (%) | 6,46 | 1,72 |
| Preço do Produto (R\$/t) | 170,00 | 80,00 |

PCI = Poder Calorífico Inferior

Fonte: Freitas e Nóbrega (2014).

Uso de PET em Cimentos

Na mesma linha do coprocessamento de pneus, a busca por novas alternativas de preservação ambiental e a tendência de escassez de recursos naturais faz com que se busquem novos conceitos e novas soluções técnicas visando a sustentabilidade. Nesse sentido, a reciclagem e usos de resíduo PET (Polietileno tereftalato) em concretos na construção civil tem sido objeto de estudo.

O PET é um dos mais importantes plásticos e largamente usado em todo mundo como embalagens, especialmente por indústrias de refrigerantes e sucos, das quais 53% não são reaproveitadas, ou seja, são descartadas na natureza, contaminando solos e rios. Nesse contexto, uma solução mais eficaz e menos onerosa pode ser encontrada na utilização desse material reciclado, como fibra de reforço em concretos, que pode fornecer novas e desejáveis propriedades não encontradas em matriz convencional de cimento Portland/agregados/água de amassamento, como, por exemplo, controle de retração, e melhorar a ductilidade em concretos considerados frágeis. Além disso, a utilização deste resíduo como componente em materiais de construção agrega, também, valor aos resíduos do processo produtivo da indústria de reciclagem de PET (MODRO, 2008).

Geralmente a inserção do PET em concretos processados a partir de cimento *Portland* ocorre pela substituição de agregados usuais como, areia e brita.



Exemplificando

Tijolos obtidos por meio da adição aos traços de cimento Portland de 5, 10 e 15% de fibras de PET, em substituição aos agregados (areia e brita), mostraram-se com resistência adequada para determinados usos após testes de resistência mecânica. Nesse caso, testes de resistência à compressão axial e diametral evidenciou que a porcentagem ideal é 10%, pois é nessa porcentagem em que a resistência à tração e a resistência à compressão apresentam maior equilíbrio (SCHETTINO, 2015).

De modo geral, tijolos de concreto obtidos usando PET, denominados de tijolos ecológicos, podem ser usados na construção civil em locais não estruturais, aquelas que requerem alta resistência mecânica. No entanto, podem perfeitamente serem usados em

alvenarias internas, capas de lajes nervuradas, em lajes pré-moldadas, em escadas, base de enchimento de pisos, calçadas, entre outros locais. Além disso, devido à redução da densidade desses tijolos, provocam também economia de tempo de execução em mão de obra e custo mais baixo, uma vez que o material reciclado é mais barato que os materiais agregados (MODRO, 2008).

Sem medo de errar

A produção de cimento pode ser usada como um indicador econômico, uma vez que é muito demandado pela indústria da construção civil, ou seja, quanto mais se constroem edifícios e casas, maior consumo de cimento é requerido. Não é difícil enxergar a importância da indústria cimenteira, pois há construções por todas as partes e estas empregam, por via de regra, cimento.

Foi atribuída a você, como consultor de um grande consórcio do ramo da construção civil, a função de verificar as causas da perda da resistência de concretos preparados com o cimento adquirido nessa fábrica. Nesse caso, a finalização desse trabalho ocorrerá mediante entrega de relatório aos acionistas da construtora e da fábrica.

Para começar a resolver esse problema, você precisa identificar qual o tipo ideal de cimento para a construtora. Nesse caso, basta consultar os diferentes tipos de cimentos e em qual tipo de construção cada um deles é indicado. Tendo em vista que a construtora precisa de um cimento estrutural, ou seja, aquele que pode ser utilizado em fundação e que resista a grandes pressões axiais, você identifica que o tipo de cimento ideal é o cimento Portland CP II-E-40, o qual é usado para estruturas fortes, com alta resistência e secagem rápida, como, por exemplo, fundações, vigas, lajes e pilares. O código significa que é um Cimento Portland (CP) Composto (II) com adição de 6-34% de escória (E) de alto-forno, 56 a 94% de clínquer mais gesso e que apresenta valor mínimo de resistência à compressão de 40 MPa.

Uma vez identificado o tipo de cimento ideal para a construtora, você precisa avaliar e analisar a fabricação desse tipo de cimento na fábrica. Sua análise deve considerar as matérias-primas variáveis do processo, como temperaturas – nas diversas etapas – e a composição das matérias-primas e do clínquer. Nesse sentido, você pode pontuar no relatório as seguintes observações:

- Como o cimento CP II-E40, além de conferir alta resistência

ao concreto, também é caracterizado pelo rápido tempo de endurecimento, logo requer que a composição do clínquer tenha maior porcentagem de silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). Tal porcentagem é adquirida trabalhando na alteração da composição das matérias-primas, nesse caso deve ser aumentada a quantidade de calcário com relação à quantidade de argila.

- Após a dosagem do calcário e argila, eles devem ser misturados, moídos e passar por um processo de secagem e pré-calcinação em torres ciclones. Ao descer pelos diferentes estágios dessa torre, a temperatura nos ciclones deve ser cada vez maior para a retirada de água adsorvida ($100\text{ }^\circ\text{C}$) e de hidratação ($350\text{ }^\circ\text{C}$), para promover a desidroxilação das argilas e a descarbonatação de óxidos de magnésio e cálcio (550 a $800\text{ }^\circ\text{C}$).
- Antes da farinha entrar no forno, ela deve ser pré-calcinada entre 800 e $900\text{ }^\circ\text{C}$, para preparação do material para clinquerização dentro do forno por meio da remoção completa de carbonatos. Aqui você pode sugerir a instalação de um segundo queimador com entrada de combustível.
- Você deve alertar para a etapa mais importante da fabricação do cimento, a formação do clínquer. A temperatura dentro do forno deve ser controlada nas diferentes regiões, para que se tenha controle sobre a formação dos produtos C_3A , C_4AF , C_2S e C_3S , os quais devem ocorrer nas temperaturas $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $1100\text{ }^\circ\text{C}$, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ e $1300 - 1450\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.
- Outra etapa que se requer bastante atenção é o resfriamento do clínquer, o qual deve ser rápido, pois, caso contrário, as reações de complementação de clinquerização podem ser afetadas, conduzindo assim a um cimento de baixa qualidade. Por exemplo, caso o resfriamento seja lento, pode-se ocorrer a decomposição do silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) e silicato dicálcico e cal, como mostra a equação química abaixo:



Além disso, os cristais de C_3A e C_4AF podem crescer e formar uma fase muito cristalina. Assim, o clínquer deve ser resfriado, da temperatura de saída do forno, até $200\text{ }^\circ\text{C}$ em arrefecedores, para garantir um clínquer mais fácil de moer, com maior porcentagem de $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, menor conteúdo de cal livre, menor conteúdo de fases

indesejadas, menor expansão e, claro, maior resistência.

- A próxima etapa de controle é a moagem e a adição de gesso e escória de alto-forno na proporção indicada anteriormente em um moinho tubular de bolas. Após moagem, o cimento é separado em um separador pneumático para atingir a forma de pó fino (pulverizado).

Dessa forma, após identificar o tipo de cimento que deve ser fornecido para a construtora e fazer uma análise do processo de fabricação do cimento, você pode entregar o relatório técnico aos diretores do grupo empresarial com os pontos acima.

Avançando na prática

Coprocessamento de Pneus

Descrição da situação-problema

Apesar dos significativos avanços tecnológicos, a fabricação de cimento Portland ainda é altamente intensiva em consumo de energia térmica e elétrica. Nesse sentido, é uma tendência mundial em se buscar fontes alternativas de energia, seja com a finalidade de diminuir custos, seja para diminuir impactos ambientais. Com isso, a indústria cimenteira, pela qual você foi recentemente contratado, irá modificar seu processo a fim de realizar o coprocessamento de pneus inservíveis e, para isso, necessita de um fluxograma do coprocesso, visto que a geração térmica ocorrerá junto à clinquerização. Você deverá elaborar o fluxograma necessário e apresentá-lo ao gerente da fábrica, tendo em vista que, para finalizar o serviço, é necessário responder algumas perguntas, como: onde inserir esse combustível nos fornos? Os pneus são inseridos picados ou inteiros?

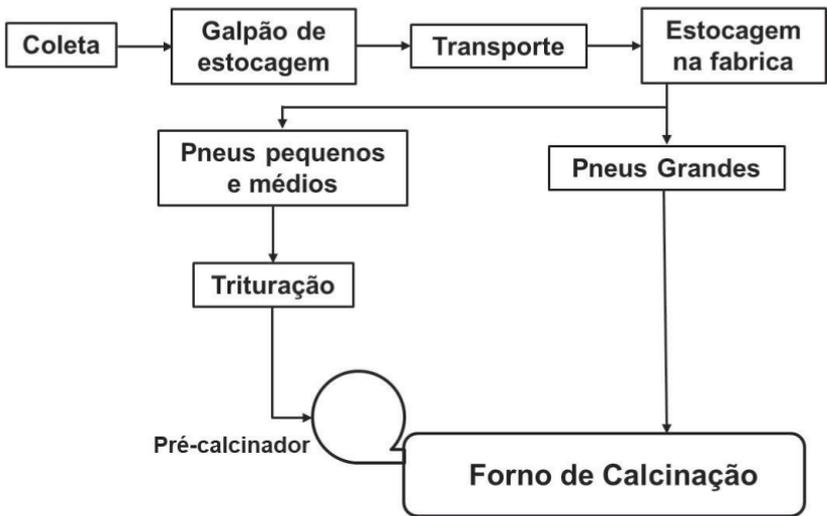
Pense a respeito e mãos à obra, mais uma vez!

Resolução da situação-problema

Para elaborar o fluxograma de coprocessamento de pneus, você terá que levar em consideração desde a etapa de coleta até a inserção desse combustível no forno de clinquerização. Dessa forma, primeiramente considere as etapas: coleta dos pneus, estocagem,

o transporte até a unidade fabril e estocagem dos pneus dentro da fábrica, que deve ser coberta para evitar água de chuva. Em um segundo momento, considere o fato dos pneus serem queimados tanto no pré-calcinador como direto no forno. Devido à dificuldade em triturar os pneus maiores, como os de caminhões, eles devem ser inseridos diretamente no forno, mesmo tendo algumas desvantagens. Já os pneus pequenos e médios devem ser inseridos na pré-calцинаção. Considerando esses fatores, você pode elaborar um fluxograma semelhante ao da Figura 4.7.

Figura 4.7 | Fluxograma de coprocessamento de pneus



Fonte: elaborada pelo autor.

Faça valer a pena

1. Na etapa final de fabricação do cimento, este pode ter sua composição alterada por meio da adição de alguns componentes, denominados aditivos, a fim de conferir algumas propriedades, como aumento da resistência, tempo de pega, maior impermeabilidade, entre outras.

Assinale a alternativa que apresenta os aditivos mais comuns adicionados ao cimento.

- a) Gesso, filer calcário, clínquer e escórias de alto-forno.
- b) Gesso, filer calcário, pneus e escórias de alto-forno.

- c) Gesso, filer calcário, pozolanas e brita.
 d) Gesso, restos de concreto, pozolanas e escórias de alto-forno.
 e) Gesso, filer calcário, pozolanas e escórias de alto-forno.

2. Durante a queima das matérias-primas para formar o clínquer ocorrem várias reações químicas: evaporação de água de adsorção e hidratação, decomposição de carbonatos de cálcio e magnésio, desidroxilação das argilas e a formação dos silicatos de cálcio, de ferro e de alumínio.

Assinale a alternativa correta que apresenta apenas as reações de clínquerização.

- a) $\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{energia} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(v)}$, $\text{MgCO}_{3(s)} \rightarrow \text{MgO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$,
 $\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ e $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.
- b) $\text{MgCO}_{3(s)} \rightarrow \text{MgO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$, $\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$,
 $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ e $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.
- c) $\text{MgCO}_{3(s)} \rightarrow \text{MgO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$, $3\text{CaO}_{(s)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$,
 $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ e $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.
- d) $4\text{CaO}_{(s)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} \rightarrow 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$, $3\text{CaO}_{(s)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$,
 $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ e $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.
- e) $4\text{CaO}_{(s)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} \rightarrow 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$, $\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$,
 $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ e $\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$.

3. A moagem de cru é considerada uma das fases mais importantes da fabricação de cimento, pois é nessa fase que ocorre o ajuste final da composição físico-química dos materiais crus. Trata-se, portanto, de um processo destinado a transformar os materiais crus em mistura fina, moída e quimicamente homogênea.

Assinale a alternativa que apresenta o nome do material que se obtém após a moagem de cru.

- a) Clínquer.
 b) Farinha.
 c) Cimento.
 d) Aditivos.
 e) Matérias-primas.

Seção 4.3

Cerâmica

Diálogo aberto

Você já parou para pensar que uma porcentagem muito grande dos materiais usados na construção e acabamento de casas e apartamentos são materiais a base de cerâmica? Constituem exemplos: tijolos, telhas, azulejos, porcelanatos, pisos, vasos sanitários, cubas, entre outros. A demanda, a abundância de matérias-primas e os avanços tecnológicos refletidos nos equipamentos industriais fizeram com que a indústria cerâmica no Brasil crescesse rapidamente e muitos tipos de produtos atingissem nível de qualidade mundialmente apreciável.

Por ser o setor que mais utiliza produtos cerâmicos, a construção civil está intimamente ligada às industriais cerâmicas.

Nesse contexto, você, como consultor de um grande grupo empresarial do ramo da construção civil, tem, dentre várias funções, de zelar pela qualidade dos materiais cerâmicos que a construtora adquire. Recentemente, vários lotes de louças sanitárias compradas de uma fábrica pertencente ao mesmo grupo de construtoras vieram com imperfeições, tais como esmaltação irregular, trincas e peças com dimensões muito inferiores às pedidas. Tal fábrica opera com os seguintes parâmetros de produção: $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ de sólidos na barbotina, massa verde com $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ de umidade, esmalte com alto coeficiente de expansão térmica e temperatura de queima de $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nesse sentido, foi solicitado que analisasse e indicasse correções no processo, tais como: quantidades de água da barbotina e ajuste das temperaturas de secagem e da queima das peças. Com isso, você encerrará seu serviço apresentando um relatório aos diretores da indústria. Nesse caso, qual seria a concentração ideal da barbotina? Quais as temperaturas e os tempos de secagem e de queima das peças sanitárias?

Nesta seção, ao estudar os processos de fabricação de materiais cerâmicos, como os de peças sanitárias, seus respectivos fluxogramas, suas operações unitárias, seus equipamentos, suas conversões químicas e matérias-primas usadas, você estará apto a elaborar o relatório com grande êxito.

Não pode faltar

O termo cerâmica, ou materiais cerâmicos, compreende todos os materiais inorgânicos, que não contém metais ou ligas metálicas, obtidos geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas (ABCERAM, 2017). A indústria de produtos cerâmicos é uma das mais antigas, sendo encontradas peças de barro queimado desde período datado de aproximadamente 15000 a.C. Por muitos anos, ela foi uma indústria apenas artesanal, mas com o passar dos séculos, esse tipo de produção foi se desenvolvendo principalmente por meio dos povos Japoneses, Romanos, Egípcios e Chineses (BREF, 2007, p. 1). Nos dias atuais, graças ao avanço tecnológico e às pesquisas realizadas, desenvolveram-se novos produtos para suprir a demanda por objetos cerâmicos capazes de suportar temperaturas mais elevadas, resistir a maiores pressões, proteger contra ataques químicos corrosivos e isolantes térmicos (SHREVE e BRINK JR. 1973, p. 122).

Devido à diversidade de produtos cerâmicos, essa indústria subdivide-se em setores, levando em consideração fatores como: matéria-prima, propriedades e área de utilização, como a seguir.

Classificação de materiais cerâmicos

- Cerâmica vermelha: compreende os materiais usados na construção civil, como tijolos, blocos, telhas, lajes, tubos cerâmicos e argila expandida.
- Materiais de revestimento: englobam as placas cerâmicas usadas na construção civil para revestimentos de paredes, pisos, bancadas e piscinas. São conhecidos como azulejos, pastilhas, porcelanato, lajotas, grês, entre outros.
- Cerâmica branca: formado por uma faixa muito ampla de materiais, incluindo louças sanitárias, louças de mesa, isolantes elétricos, cerâmica artística, cerâmicas para laboratórios, entre outros.
- Materiais refratários: têm a função de suportar temperaturas elevadas e ataques químicos, além de resistência mecânica. São classificados de acordo com a matéria-prima ou componente principal, como sílica, silico-aluminoso, aluminoso, cromítico-magnésiano, carbetos de silício, grafita, zircônia, espinélio e outros.

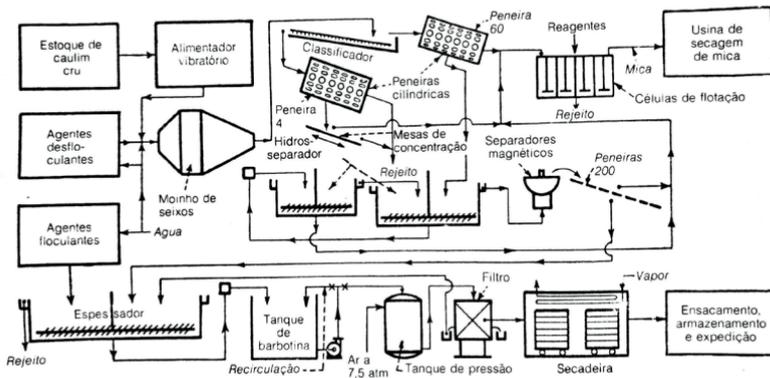
- Isolantes térmicos: constituídos pelos refratários isolantes, isolantes térmicos não refratários (ex. vermiculita, diatomito, lã de vidro e lã de rocha), fibras e lâs cerâmicas.
- Frita e esmaltes: Frita é um vidro moído usado como material base na produção de esmaltes, que, por sua vez são usados no acabamento de superfície de corpos cerâmicos, o qual adquire aspecto vítreo após queima. Os esmaltes têm finalidades estéticas, tornando o material impermeável e melhorando a resistência mecânica, e são classificados em esmalte cru e esmalte de frita.
- Vidro, cimento, cal e abrasivos: Também são classificados como cerâmicos, mas muitas vezes considerados a parte.
- Cerâmica avançada ou de alta tecnologia: Usada em aplicações que requerem altíssima qualidade, como, por exemplo, na área aeroespacial, eletrônica, nuclear, biomateriais, ótica, entre outros (ABCERAM, 2017; BUSTAMANTE e BRESSIANI, 2000).

Dessa forma, nesta seção você irá estudar os processos de fabricação das cerâmicas que têm mais aplicações, que são as peças de porcelanas, louças sanitárias refratários e esmaltes.

Matérias-Primas

Uma ampla quantidade de materiais é empregada como matéria-prima na indústria de cerâmicas, mas as principais e mais comuns são: argila, feldspato e areia. São vários os tipos de argilas, mas as mais importantes são a caulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ou $Al_2(OH)_4Si_2O_5$ – *caulim*) e a bentonita ($(Mg, Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot nH_2O$ – *montmorilonita*). No entanto, com as argilas que são extraídas das jazidas estão presentes feldspato, quartzo e impurezas, como óxidos de ferro. As argilas são escolhidas em função das propriedades que elas conferem, logo, é necessário um processo de beneficiamento, como mostra o fluxograma na Figura 4.8, em que as etapas se referem à remoção de areia e mica por meio de operações unitárias, tais como moagem, separação granulométrica por peneiramento ou decantação, filtração e secagem.

Figura 4.8 | Fluxograma de beneficiamento de argilas



Fonte: Shreve e Brink Jr. (1997, p. 125).

Em relação ao feldspato, existem três tipos: o potássico ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), o sódico ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) e o cálcico ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$). Essa matéria-prima pode estar presente na argila ou pode ser adicionada e atuar como um fundente. Essas e outras propriedades essenciais das três principais matérias-primas são resumidas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 | Matérias-primas e suas propriedades essenciais para a fabricação de cerâmicas

| | Caulinita | Feldspato | Areia |
|--------------------|-----------------|---------------------------------|--------------|
| Plasticidade | Plástico | Não plástico | Não plástico |
| Fusibilidade | Refratário | Aglomerante facilmente fundível | Refratário |
| Ponto de fusão | 1785 °C | 1150 °C | 1710 °C |
| Retração na queima | Retração grande | Funde | Não retrai |

Fonte: Shreve e Brink Jr. (1997, p. 125).



Assimile

Uma das propriedades mais importantes das argilas a serem usadas na fabricação de produtos cerâmicos é a *plasticidade*, que é definida como a propriedade que um corpo rígido possui de se deformar sem se romper sob

aplicação de uma tensão e de conservar essa deformação quando a tensão é retirada. A plasticidade das argilas resulta da atração entre as lamelas do argilomineral e a ação lubrificante da água entre as lamelas – isso explica o fato das argilas úmidas serem facilmente moldadas (CAMPOS et al., 1999).

Conversões Químicas

Os produtos cerâmicos são obtidos pela combinação das matérias-primas mencionadas anteriormente, pela conformação apropriada e pelo aquecimento até a temperatura de queima, que pode variar de **700 °C** a **2000 °C**. Essas temperaturas provocam várias reações que são a base das seguintes conversões químicas: desidratação, ou perda de água de cristalização, entre **150 e 650 °C**; oxidação do ferro divalente e da matéria orgânica, entre **350 e 900 °C**; calcinação (descarbonatação) do **CaCO₃**, entre **600 e 900 °C** e formação de silicato, a partir de **900 °C** (SHREVE e BRINK JR. 1973, p. 124).



Exemplificando

Como o componente mais comum da cerâmica é a argila (caulinita), as reações químicas que ocorrem durante sua queima são as mais importantes. Nesse caso, os grupos OH da caulinita se desprendem entre 400 e 600 °C, formando um material amorfo de alumina e sílica:

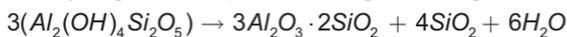


Com a continuação do aquecimento, a alumina amorfa se transforma na fase cristalina **γ-alumina** a **950 °C**: $Al_2O_3 \rightarrow \gamma-Al_2O_3$.

Em temperaturas acima de **1150 °C**, a alumina e a sílica se combinam para formar a mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) e a fase cristalina cristobalita (SiO_2):



Portanto, a reação global da queima da argila é a seguinte:



Caulinita

Mullita

Cristobalita

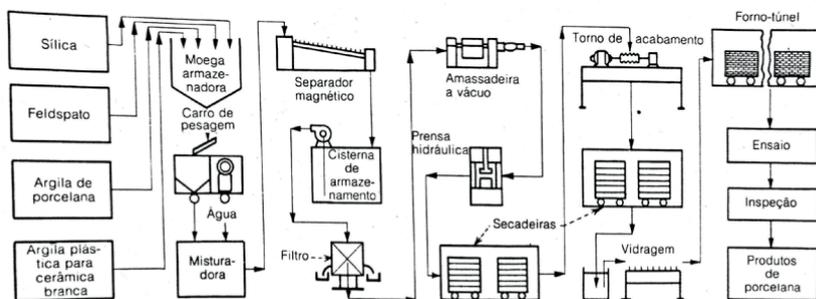
Vale salientar que uma massa cerâmica real contém outros componentes além de argila. Logo, existirão outras espécies presentes nos produtos finais, além da mullita e da cristobalita (BÜCHEL et al., 2000; SHREVE; BRINK JR, 1973).

Uma vez visto os diversos tipos de cerâmicas, assim como as principais matérias-primas, você estudará os processos de fabricação de algumas delas, a começar por peças de porcelanas.

Fabricação de Porcelana

Porcelana é classificada como uma cerâmica branca vitrificada, translúcida e com vidrado que resiste a abrasão. Peças de porcelanas podem ser produzidas de três formas: pelo **processo a úmido**, **processo a seco** e o **processo da porcelana moldada**. Os três métodos usam as mesmas matérias-primas, sendo as principais diferenças entre eles as etapas de secagem e de moldagem. Como exemplo, a Figura 4.9, mostra o fluxograma do processo a úmido.

Figura 4.9 | Fabricação de porcelana pelo processo a úmido



Fonte: Shreve e Brink Jr. (1997, p. 127).

Esse fluxograma pode ser dividido nas seguintes operações unitárias e conversões químicas:

As matérias-primas, nas proporções apropriadas, são pesadas em moegas e transferidas para um carro carregador. Em seguida são misturadas com água em uma misturadora, passam por um separador magnético, são peneiradas e armazenadas em uma cisterna. Grande parte da água é removida em filtro-prensa, em que o ar da massa é retirado em uma amassadeira a vácuo e ela é cortada em lâminas para se obter uma massa mais densa. Uma vez preparada, a massa é conformada em peças em uma prensa hidráulica a quente em moldes. Em seguida, as peças são preliminarmente secas, acabadas, rebarbadas e secas novamente. Após secagem, a superfície das peças é vidrada (esmaltada) e seguem para vitrificação do corpo cerâmico e do vidrado em um forno-túnel, em que as peças se

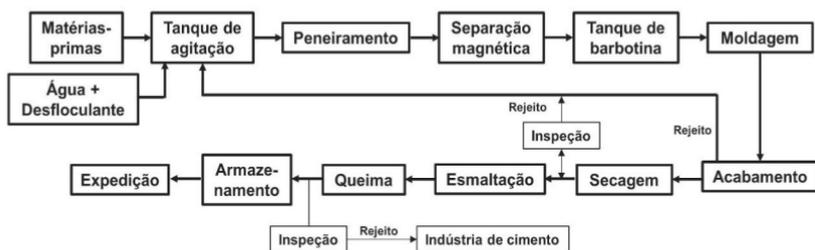
deslocam sob temperatura e velocidade controlada. Após queima, as peças são testadas e inspecionadas antes do armazenamento.

O vidrado (esmalte) é um revestimento fino de vidro aplicado sobre a superfície das peças e é particularmente importante para as louças de mesa, na correção da porosidade da cerâmica. O mesmo pode ser aplicado por imersão, por pistola de ar ou mediante pincéis ou escovas. Além disso, a queima das peças de cerâmica e do vidrado depende do tipo de argila. Por exemplo, louças de argila devem ser vidradas entre **1050 e 1100 °C**, enquanto que louças de pó de pedra devem ser queimadas entre **1250 e 1300 °C** (SHREVE e BRINK JR. 1973).

Fabricação de Louças Sanitárias

As principais etapas do processo na fabricação de louças sanitárias são: preparação das matérias-primas, moldagem, secagem, esmaltação e queima. Porém o processo mais detalhado é mostrado na Figura 4.10, por meio de um fluxograma.

Figura 4.10 | Fluxograma do processo de fabricação de louças sanitárias



Fonte: adaptada de ABCERAM (2017).

As matérias-primas são compostas por caulim, argila, feldspato e quartzo, sendo a proporção entre elas de **40–50%** de caulim e argila, **20–30%** de quartzo e **20–30%** de feldspato. O início do processo se dá dispersando a argila e o caulim em um tanque com água, seguido pela adição de feldspato e o quartzo, que previamente foram moídos a seco. A suspensão obtida, denominada de barbotina, com teor de sólidos de 40 a 60%, é passada por operações de filtração e remoção magnética antes de seguir para moldagem. A moldagem é realizada por fundição, que consiste em verter a barbotina em um molde de gesso ou polímero poroso (ex.

resina acrílica). A água contida na barbotina é absorvida e drenada por capilaridade, pelos poros do gesso, e no caso do uso de polímeros porosos como molde, a massa é aplicada sob pressão (até 3 MPa), forçando a passagem da água (técnica denominada de fundição por pressão). Após certo tempo, o molde é removido, a peça recebe acabamento e segue para dois estágios de secagem: no primeiro, as peças com 12% de umidade ficam em temperatura ambiente por aproximadamente 20h e depois são secas em estufas a aproximadamente **100 °C** , até atingirem 1% de umidade. Após secas, as peças recebem uma camada de esmalte, cuja aplicação pode ser feita manual ou por robôs.

Após essas etapas, as peças estão prontas para serem queimadas, geralmente em fornos-túnel contínuos com aproximadamente 100 m e com temperaturas muito bem controladas, divididas basicamente em quatro estágios: zona de pré-aquecimento, da temperatura ambiente até **900 °C**; zona de queima, a **1220 °C** durante certo tempo; resfriamento, até **600 °C** , e temperatura ambiente. Todo esse processo de queima leva aproximadamente 15 h. Por fim, as peças são individualmente inspecionadas, testadas (no caso dos vasos sanitários), armazenadas e expedidas (ABCERAM, 2017; BREF, 2007).



Pesquise mais

Outros tipos de materiais cerâmicos muito fabricados e usados são os materiais de revestimentos, ou ainda chamados de placas cerâmicas, tais como azulejo, porcelanato, lajotas, grês, pastilhas, pisos, entre outros. Para saber a respeito do processo de fabricação desses tipos de produtos cerâmicos, você pode assistir ao vídeo a seguir:

PORTOBELLO CERÂMICA. **Processo Produtivo Portobello**. 2013. Disponível em: <goo.gl/T4426g> Acesso em: 1 jan. 2018.

Fabricação de Refratários

Os refratários, que geralmente são usados na forma de tijolos, compreendem os materiais usados para resistir aos efeitos térmicos, químicos e físicos que ocorrem nos fornos. Assim, na fabricação de um refratário para uma operação específica, faz-se necessário considerar as matérias-primas, a temperatura de trabalho do forno, em que o

refratário será usado, as variações de temperatura e a carga aplicada durante os aquecimentos, além das reações químicas que irão ocorrer.

Como no caso da fabricação de porcelana e de louças sanitárias, a fabricação de refratários também inclui operações unitárias e conversões químicas, como as a seguir:

- **Moagem:** para que sejam obtidas massas mais densas com proporção de partículas grossas e finas da ordem de 55/45. Além disso, faz-se necessário um peneiramento e uma reciclagem.
- **Misturação:** para que seja distribuído o constituinte plástico de forma a revestir completamente os componentes não plásticos, melhorando a operação de moldagem, uma vez que melhora a lubrificação da massa, além de propiciar uma massa com um número mínimo de vazios.
- **Moldagem:** em virtude da grande demanda de tijolos refratários com propriedades mencionadas anteriormente, o método mais comum é por prensagem a seco em prensas automáticas de alta pressão.
- **Secagem:** para se remover a umidade adicionada antes da moldagem e desenvolver a plasticidade. Nessa etapa deve-se ter cuidado, pois a eliminação de água pode deixar vazios e provocar uma grande retração da peça, além de deformação.
- **Queima:** pode ser realizada em um forno redondo, de chama invertida, ou em fornos-túnel contínuos. Nessa etapa ocorrem as modificações químicas: remoção da água de hidratação, calcinação dos carbonatos e oxidação dos íons ferrosos, conseqüentemente o volume dos tijolos pode diminuir até 30% (SHREVE; BRINK JR. 1973).

Fabricação de Esmaltes

As matérias-primas usadas na fabricação de esmaltes são divididas em seis grupos: refratários, fundentes, opacificadores, pigmentos, agentes suspensores e eletrólitos.

O esmalte é obtido normalmente pela moagem a úmido dos componentes, principalmente frita e argila (atua como um agente suspensor), em um moinho de bolas, seguida de peneiramento em peneira de 200 mesh. No entanto, faz-se necessário, antes, fabricar a frita, que é um vidro. Esta é fabricada misturando as matérias-primas a seco, em que a mistura é levada a um forno de fusão e mantida à

aproximadamente **1370 °C** durante 1 a 3 horas. Após a massa ser fundida, é lançada em um tanque de extinção de água fria, em que o vidro é estilizado em milhares de partículas, as quais constituem a fritada.

Os esmaltes cerâmicos devem ser queimados sobre a superfície da peça a ser esmaltada, para que sejam fundidos em uma camada lisa, uniforme e vidrada. Para isso, algumas condições devem ser mantidas: temperatura de queima entre **720 e 815 °C**, tempo de queima de 1 a 15 min, peça em um suporte apropriado, aquecimento e resfriamento uniforme e ambiente livre de poeiras (SHREVE; BRINK JR. 1973).

Retração em Cerâmicas

O fenômeno da retração em objetos cerâmicos é uma propriedade que está associada ao processo de secagem, sendo bastante acentuada nas argilas. Assim, deve ser tratada com atenção durante a etapa de secagem e queima, pois pode-se constituir um problema para a indústria cerâmica, uma vez que pode dar lugar ao surgimento de trincas e deformações nas peças.

Tal fenômeno ocorre por meio da saída de três tipos de águas presentes na massa cerâmica: água adsorvida aderida à superfície das partículas; água de constituição, que faz parte da estrutura da argila, e água de capilaridade, que estão presentes nos poros. Ao iniciar a secagem, evapora-se primeiramente a água superficial, que é um processo mais rápido, e depois a água mais interna se difunde para a parte seca, por capilaridade, que é um processo lento. Após secar, os espaços antes ocupados por água agora são vazios e, conseqüentemente, a peça se retrai. O grau de retração é proporcional ao grau de umidade da peça moldada e também ao tipo de argila, pois quanto mais plástica for a argila, maior a tendência de retrain. Diante desse problema, a etapa de secagem deve ser bastante lenta e controlada, para prevenir que o processo descrito anteriormente não cause deformações e trincas nas peças cerâmicas, devido a uma retração não linear (GUIMARÃES, 2017).



Refleta

A temperatura de queima de produtos cerâmicos durante o processo de sinterização além de provocar as transformações químicas discutidas nesta seção, também provoca mudanças físicas na estrutura do material, além da retração. Dessa forma, pense o que pode acontecer

em relação à densidade e à área superficial interna dos produtos cerâmicos após suas queimas. Qual seria o papel dos componentes fundentes nesse processo?

Sem medo de errar

Um grupo empresarial do ramo da construção civil tem em você a confiança como consultor em atuar em decisões estratégicas dentro da corporação. Nesse sentido, você foi acionado para resolver mais um problema, pois, ultimamente, vários lotes de louças sanitárias adquiridos pela construtora vieram com imperfeições, tais como esmaltação irregular, trincas e peças com dimensões muito inferiores às pedidas. Nesse caso, você ficou responsável por realizar algumas correções no processo, tais como: quantidades de água da barbotina, ajuste das temperaturas de secagem e queima das peças, além de entregar um fluxograma de uma linha de produção de esmaltes.

Para começar seu trabalho, o primeiro parâmetro que você deve indicar mudanças é a quantidade de sólidos na barbotina. Nesse caso, você deve indicar que o teor de sólidos não deve ser muito baixo, pois assim se reduz tempo e energia utilizados na secagem, vida útil dos moldes e riscos de retração desuniforme. No entanto, tampouco pode ser muito elevado, pois, nesse caso, ocorreria sedimentação no tanque, além da dificuldade da barbotina acessar todas as partes do molde. Dessa forma, você deve indicar que o teor de sólidos ideal na barbotina seja entre 50-60%.

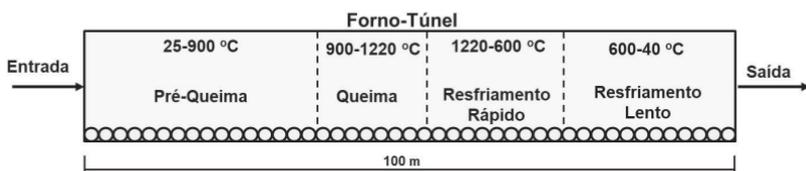
O segundo ponto é com relação à umidade da massa cerâmica e, conseqüentemente, a forma e o tempo de secagem. Em relação a este ponto, você deve indicar que a umidade da peça verde, aquela recém-saída do molde, não deve ser superior a 12%, pois, caso contrário, aumenta-se a probabilidade de deformação das peças durante a secagem. Além disso, a secagem deve ser controlada e lenta. Para isso, indique que, primeiramente, as peças sejam secas em temperatura ambiente por aproximadamente 20 h e depois secas em estufas a **100 °C**, a fim de se atingir 1% de umidade antes da esmaltação e queima.

Terceiro ponto é em relação à etapa de aplicação de esmalte sobre as peças. Nesse caso, o esmalte deve ter composição compatível com

a temperatura de queima, ou seja, devem ter coeficiente de expansão térmica e resistência térmica compatível com a massa cerâmica.

Outro parâmetro que deve ser controlado rigorosamente se refere à temperatura no forno de queima. O mesmo deve ser dividido em basicamente quatro zonas de temperatura: zona de pré-queima, da temperatura ambiente, até aproximadamente $900\text{ }^{\circ}\text{C}$; zona de queima, de $900 - 1220\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo a $1220\text{ }^{\circ}\text{C}$ por alguns metros dentro do forno; zona de resfriamento rápido, de $1220 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$; e zona de resfriamento lento, de $600 - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Você ainda pode ilustrar essas zonas de temperatura como mostra a Figura 4.11.

Figura 4.11 | Forno-túnel e as diferentes zonas de temperaturas



Fonte: elaborada pelo autor.

Por meio das indicações dos parâmetros mencionados anteriormente você conseguirá entregar o relatório de melhoria do processo de fabricação de louças sanitárias a partir das correções no teor de sólidos na barbotina e das temperaturas de secagem e queima das peças, pois são essas etapas que dão origem a peças com defeitos e fora de conformidade. Tais análises e correções demonstram que você consegue perfeitamente avaliar os processos de fabricação de materiais cerâmicos.

Avançando na prática

Fabricação de Fritas e Esmaltes

Descrição da situação-problema

Os esmaltes são produtos usados para recobrir a superfície de uma dada peça cerâmica e têm as funções de impermeabilizar, aumentar a resistência à abrasão, ao ataque químico, à risco, conferir características estéticas, entre outras características técnicas. Nesse contexto, a indústria de revestimentos cerâmicos em que você trabalha chegou à conclusão que está adquirindo esmaltes com custo muito alto e para

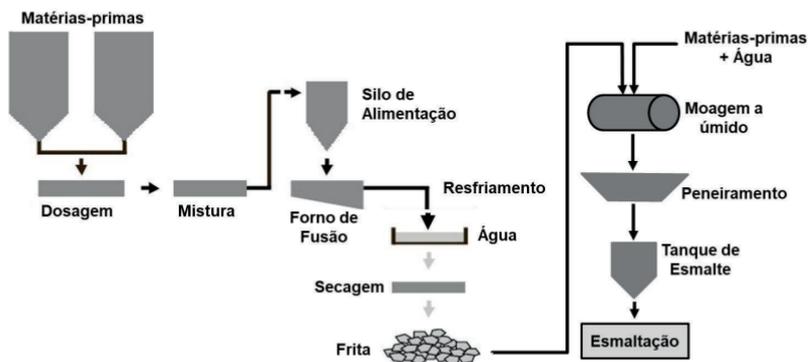
resolver esse problema deseja implantar a própria planta de produção. Dessa forma, você ficou responsável por elaborar a primeira parte do projeto, que é a entrega do fluxograma do processo. Para isso, pense a respeito da elaboração de fritas e das operações unitárias envolvidas.

Resolução da situação-problema

A fabricação de esmaltes passa primeiramente pela produção do principal componente, a frita. Assim, a elaboração do fluxograma deve começar desde a produção de fritas, onde se deve considerar a dosagem e a mistura das matérias-primas, seguida da fusão, resfriamento e secagem. Após definida as etapas de produção de fritas, considere a fabricação de fato do esmalte, que é a moagem a úmido da frita com outras matérias-primas, seguida de peneiramento e estocagem.

Uma vez considerado estas etapas, você pode concluir a primeira etapa de implantação da planta de esmalte através da entrega de um fluxograma do processo similar ao apresentado na Figura 4.12.

Figura 4.12 | Fluxograma de fabricação de frita e esmaltes



Fonte: adaptada de Sánches (1997).

Faça valer a pena

1. A grande quantidade de produtos cerâmicos faz com que esse setor seja dividido em subsetores, tais como: cerâmica vermelha, cerâmica branca, materiais de revestimento, fritas e esmaltes, materiais refratários, cerâmicas avançadas, isolantes térmicos e abrasivos, cuja subdivisão leva

em consideração as matérias-primas, as propriedades e a área de utilização.

Escolha a alternativa que apresenta apenas exemplos de tijolos a base de cerâmicas refratárias.

- a) Tijolos de feldspato, Tijolos de sílica, tijolos de zircônia, tijolos de carbetto de silício.
- b) Tijolos de caulim, Tijolos de cromita, tijolos de zircônia, tijolos de carbetto de silício.
- c) Tijolos de sílico-aluminoso, Tijolos de cromita, tijolos de zircônia, tijolos de frita.
- d) Tijolos de sílico-aluminoso, Tijolos de cromita, tijolos comuns, tijolos de frita.
- e) Tijolos de sílico-aluminoso, Tijolos de cromita, tijolos de zircônia, tijolos de carbetto de silício.

2. A retração de peças cerâmicas após o processo de secagem e queima é um fenômeno inerente às argilas e uma propriedade física muito importante dos materiais cerâmicos, pois, quando ocorre de forma descontrolada, pode gerar peças com deformações, com baixa resistência ou ainda com trincas.

Assinale a alternativa que apresenta o mecanismo de retração de produtos cerâmicos.

- a) Ao iniciar a secagem, evapora-se primeiramente a água de constituição; depois, a água mais interna se difunde para a parte seca por capilaridade. Após secar, os espaços antes ocupados por água, agora são vazios e, conseqüentemente, a peça se retrai.
- b) Ao iniciar a secagem, evapora-se primeiramente a água superficial; depois, a água mais interna se difunde para a parte seca por gravidade. Após secar, os espaços antes ocupados por água, agora são vazios e, conseqüentemente, a peça se retrai.
- c) Ao iniciar a secagem, evapora-se primeiramente a água superficial; depois, a água mais interna se difunde para a parte seca por capilaridade. Após secar, os espaços antes ocupados por água, agora são vazios, conseqüentemente a peça se retrai.
- d) Ao iniciar a secagem, evapora-se primeiramente a água de constituição; depois, a água mais interna se difunde para a parte seca por gravidade. Após secar, os espaços antes ocupados por água, agora são vazios e, conseqüentemente, a peça se retrai.
- e) Ao iniciar a secagem, evapora-se primeiramente a água de capilaridade;

depois, a água mais interna se difunde para a parte seca por capilaridade. Após secar, os espaços antes ocupados por água, agora são vazios e, conseqüentemente, a peça se retrai.

3. Uma ferramenta muito importante para identificação de um dado processo de fabricação é o seu fluxograma. Por meio dele se tem uma visão global do processo e é possível identificar as operações unitárias e conversões químicas. No caso dos fluxogramas relacionados aos processos de fabricação de alguns produtos cerâmicos, estes são muito semelhantes, mas podem apresentar variações em função do tipo de peça e produção.

Assinale a alternativa que apresenta as principais etapas do processo de fabricação de materiais de revestimento por via úmida.

- a) Matérias-primas, moagem a úmido, prensagem, secagem, queima, esmaltação, queima, polimento, embalagem e expedição.
- b) Matérias-primas, moagem a úmido, atomização, prensagem, secagem, queima, esmaltação, queima, polimento, embalagem e expedição.
- c) Matérias-primas, moagem a úmido, secagem, prensagem, secagem, queima, esmaltação, queima, polimento, embalagem e expedição.
- d) Matérias-primas, moagem a seco, umidificação, prensagem, secagem, queima, esmaltação, queima, polimento, embalagem e expedição.
- e) Matérias-primas, moagem a seco, umidificação, atomização, prensagem, secagem, queima, esmaltação, queima, polimento, embalagem e expedição.

Referências

- ALVES, O. L., GIMENEZ, I. de F., MAZALI, I. O. Vidros. **Química Nova na Escola**, Caderno Temático, n. 2, maio. 2001. Disponível em: <goo.gl/LUd6Uv> Acesso em: 4 dez. 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. **Informações Técnicas – Definição e Classificação**. 2016. Disponível em: <goo.gl/VYZkG7>. Acesso em: 29 dez. 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Panorama do Coprocessamento - Brasil 2016**. Disponível em: <goo.gl/4S6ofQ> Acesso em: 26 dez. 2017.
- _____. **A versatilidade do cimento brasileiro**. Disponível em: <goo.gl/sHSzRH> Acesso em: 21 jan. 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE VIDRO. **Qualidade do vidro na reciclagem**. 2017. Disponível em: <goo.gl/xghMy4> Acesso em: 13 dez. 2017.
- _____. **Guia: Reciclagem do Vidro**. 2017. Disponível em: <goo.gl/ADkWqs> Acesso em: 17 dez. 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5732: Cimento Portland comum**. Rio de Janeiro, p. 2. 1991.
- BREF – **Ceramic Manufacturing Industry**. 2007. Disponível em: <goo.gl/67aJ1H> Acesso em: 27 dez. 2017.
- BÜCHEL, K. H.; MORETTO, H. H.; WODITSCH, P. **Industrial Inorganic Chemistry**. 2. ed. Tradução de David R. New York: Wiley-VCH, 2000.
- BUSTAMANTE, G. M.; BRESSIANI, J. C. A indústria cerâmica brasileira. **Cerâmica Industrial**. São Paulo, v. 5, n. 3, p. 31-36, 2000. Disponível em: <goo.gl/nUYrMN> Acesso em: 3 jan. 2018.
- CAMPOS, L. F. A. et al. Características de plasticidade de argilas para uso em cerâmica vermelha ou estrutural. **Cerâmica**. São Paulo, v. 45, n. 295, p. 140-145, 1999.
- CARVALHO, M., **Fabricação de Vidro Float. All about that glass**. Disponível em: <goo.gl/aT3vma> Acesso em: 16 dez. 2017.
- COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM. **Vidro**. 2017. Disponível em: <goo.gl/vyxZvi> Acesso em: 13 dez. 2017.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 269/99, de 26 de agosto de 1999**. Resoluções, 1999. Disponível em: <goo.gl/v4PbCb>. Acesso em: 27 dez. 2017.
- FREITAS, S. S. **Benefícios sociais e ambientais do coprocessamento de pneus inservíveis**: estudo de caso na cidade de João Pessoa-PB. 2010. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) – Centro de Tecnologia, UFPB, João Pessoa. 2010. Disponível em: <goo.gl/e874Mn> Acesso em: 26 dez. 2017.

FREITAS, S. S.; NÓBREGA, C. C. Os benefícios do coprocessamento de pneus inservíveis para a indústria cimenteira. **Eng. Sanit. Ambient.** v. 19, n. 3, p. 293-300, 2014. Disponível em: <goo.gl/k2ssZX> Acesso em: 26 dez. 2017.

GAUTO, M.; ROSA, G. **Química Industrial**. São Paulo: Bookman, 2013.

GUIMARÃES, C. A. O. **Avaliação do ciclo de queima nas propriedades tecnológicas de cerâmica vermelha**. 2017. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Ciências de Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologia, UENF, Campo dos Goytacazes. 2017. Disponível em: <goo.gl/48enjT> Acesso em: 1 jan. 2018.

MONTANO, P. F.; BASTOS, H. B.; A indústria de vidro plano: conjuntura atual e perspectivas. **BNDES Setorial**. Rio de Janeiro, n. 38, p. 265-290, 2013. Disponível em: <goo.gl/FZNSen> Acesso em: 14 dez. 2017.

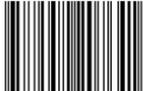
SÁNCHEZ, E. Matérias-primas para a fabricação de fritas e esmaltes cerâmicos. **Cerâmica Industrial**. São Paulo, v. 2, n. 3 e 4, p. 32-40, 1997. Disponível em: <goo.gl/AEopK7> Acesso em: 3 jan. 2018.

SCHETTINO, R. M. **Concreto com adição de fibras de politereftalato de etileno**. 2015. 65 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Centro Universitário de Volta Redonda, UniFOA, Volta Redonda. 2015. Disponível em: <goo.gl/US4gYi> Acesso em: 26 dez. 2017.

SHREVE, R. N.; BRINK JUNIOR, J. A. **Indústrias de Processos Químicos**. 4. ed. Tradução de Horácio Macedo. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1997.

TOQUETTO, A. R. O Tema "Vidro Plano (Tecnologia Float)" para a Educação Científica e Tecnológica. **Química Nova na Escola**. São Paulo, v. 39, n. 2, p. 153-161, 2017. Disponível em: <goo.gl/T2QHZE> Acesso em: 17 jan. 2018.

ISBN 978-85-522-0764-1



9 788552 207641 >