

A photograph of a large industrial facility, likely a refinery or chemical plant, at night. The scene is illuminated by artificial lights, highlighting various structures including tall distillation columns, large storage tanks, and a complex network of pipes and scaffolding. The sky is a deep blue. The image is partially obscured by a semi-transparent blue diagonal band that serves as a background for the title.

# **Processos Industriais Orgânicos**



# **Processos Industriais Orgânicos**

Elcimar da Silva Nóbrega

© 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

Natália Maira Braga Oliveira

**Editorial**

Camila Cardoso Rotella (Diretora)

Lidiane Cristina Vivaldini Olo (Gerente)

Elmir Carvalho da Silva (Coordenador)

Letícia Bento Pieroni (Coordenadora)

Renata Jéssica Galdino (Coordenadora)

---

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

Nóbrega, Elcimar da Silva

N754p      Processos industriais orgânicos / Elcimar da Silva

Nóbrega, – Londrina : Editora e Distribuidora Educacional

S.A., 2018.

216 p.

ISBN 978-85-522-0765-8

1. Engenharia. I. Nóbrega, Elcimar da Silva. II. Título.

CDD 620

---

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](mailto:editora.educacional@kroton.com.br)

Homepage: <http://www.kroton.com.br/>

# Sumário

|                                                                                      |                |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| <b>Unidade 1   Refino de petróleo e indústria petroquímica</b>                       | <b>7</b>       |
| Seção 1.1 - Refino de petróleo                                                       | 9              |
| Seção 1.2 - Indústria petroquímica de primeira geração                               | 25             |
| Seção 1.3 - Indústrias petroquímicas de segunda geração                              | 41             |
| <br><b>Unidade 2   Indústria carboquímica e uso de gases</b>                         | <br><b>59</b>  |
| Seção 2.1 - Carvão                                                                   | 61             |
| Seção 2.2 - Gases combustíveis                                                       | 76             |
| Seção 2.3 - Gases industriais                                                        | 91             |
| <br><b>Unidade 3   Óleos, gorduras, ceras, sabões, detergentes, papel e celulose</b> | <br><b>109</b> |
| Seção 3.1 - Óleos, gorduras e ceras                                                  | 111            |
| Seção 3.2 - Sabões e detergentes                                                     | 127            |
| Seção 3.3 - Papel e celulose                                                         | 142            |
| <br><b>Unidade 4   Açúcar, produtos de fermentação e uso de biomassa</b>             | <br><b>159</b> |
| Seção 4.1 - Tecnologia do açúcar                                                     | 161            |
| Seção 4.2 - Fermentação                                                              | 178            |
| Seção 4.3 - Uso da biomassa para fins energéticos                                    | 197            |



# Palavras do autor

Você já percebeu que o responsável químico atua nos mais diversos processos de transformação das matérias e que existe uma infinidade de processos industriais que são responsáveis pela grande maioria dos produtos manufaturados do nosso dia a dia?

Na caneta que você segura, por exemplo, é possível verificar a presença de diferentes tipos de plásticos, tintas e pigmentos, além de outros materiais, como ferro ou aço inoxidável. Cada um desses materiais passou por um, ou vários, processos industriais específicos para, juntos, formar um produto final. Assim como sua caneta, outros objetos ao seu redor tiveram sequências parecidas de produção com a utilização de diferentes processos industriais.

Nesta disciplina, serão apresentados os grupos de processos químicos industriais orgânicos, mais especificamente processos que utilizam compostos orgânicos para obtenção de produtos. Ademais, você verá os processos industriais orgânicos mais expressivos e de maior importância para o mercado mundial dos produtos petroquímicos. Ao término da disciplina, você conseguirá identificá-los, compreendendo a estrutura de fluxogramas de processos industriais e as principais operações unitárias e de conversão que compõem os vários processos estudados.

A primeira unidade abordará os processos de refino de petróleo, que ocorrem após sua extração, possibilitando a obtenção de produtos como: hidrogênio, óleo diesel, gasolina, fertilizantes, diversos tipos de plásticos, borrachas, tintas, medicamentos e vários outros. Dessa forma, será possível estudar os principais processos existentes nesse tipo de indústria, segmentando-a em indústrias de primeira e segunda geração.

A segunda unidade tratará dos processos característicos da indústria carboquímica, que tem como matéria-prima o carvão mineral para produção de químicos. Também será explorada a produção de gases combustíveis e alguns industriais obtidos por meio de processos orgânicos, como é o caso da produção do gás natural, gás de síntese, hidrogênio, monóxido de carbono e outros.

Uma área industrial de grande presença no nosso país é a de óleos vegetais, que é impulsionada pelo agronegócio, com as plantações

de soja, palma, milho, girassol e outras culturas oleaginosas. A indústria de óleo vegetal tem grande influência na composição de produtos como ceras, sabões e detergentes. Portanto, na terceira unidade você verá os processos industriais que são utilizados para a fabricação de óleos vegetais, gorduras, ceras, sabões e detergentes, incluindo também as indústrias de papel e celulose.

A última unidade tratará da tecnologia do açúcar e álcool. As indústrias sucroalcooleiras estão em constante modificação devido aos novos processos desenvolvidos, portanto será necessário conhecer e estudar esses processos, inclusive aqueles de produção de energia a partir do bagaço da cana-de-açúcar, que antes era considerado rejeito e, ultimamente, é visto como subproduto. O bagaço, além de ser usado para produzir energia elétrica, serve de matéria-prima para obtenção de etanol de segunda geração.

Ao fim da disciplina, você ficará encantado com a área profissional que escolheu e com as infinitas possibilidades disponíveis para atuar. Não perca tempo: empenhe-se em adquirir a maior quantidade de conhecimento possível!

# Refino de petróleo e indústria petroquímica

## **Convite ao estudo**

Nesta unidade, você vai aprender que o refino de petróleo é um assunto interessante. Se olhar a sua volta, vai verificar que uma infinidade de produtos foi originada a partir do petróleo, desde o solado do seu tênis até a tinta da caneta. Você vai se identificar com o assunto e perceber que muito do que aprendeu no curso de Engenharia Química, com relação aos processos de transformação e reação, tem aplicação direta na tecnologia petroquímica.

Depois de conhecer os fundamentos do refino do petróleo, será feita uma abordagem do que é o petróleo e suas principais características, compreendendo de forma conceitual como o refino está distribuído no Brasil e no mundo.

Além de ser um tema de grandes desafios para engenheiros, economistas e pesquisadores, o refino do petróleo está em sintonia com áreas como a energia e o meio ambiente. Uma refinaria é um grande complexo industrial e, com uso intensivo de tecnologias de separação e conversão, torna-se uma grande fonte consumidora de insumos como energia e água, além de ter vários produtos finais que podem ser energéticos e não energéticos. Você já aprendeu sobre vários usos de equipamentos e processos independentes, como trocadores de calor, colunas de destilação, fornos, reatores e outros. Agora, você verá, de forma mais abrangente, como os equipamentos e as operações individuais são interligados, com o propósito de obter produtos finais ou produtos de base para outros processos e, também, outras indústrias de transformação.

Imagine que você foi contratado como responsável pelo processo químico trainee em uma grande indústria

petroquímica e este programa foi desenvolvido para atuação num tempo específico em diversas áreas da empresa, observando e aprendendo sobre os processos característicos da petroquímica, com supervisão de funcionários mais experientes.

O seu gestor desenvolveu um programa de treinamentos que lhe dará a oportunidade de aplicar os conhecimentos adquiridos em processos industriais orgânicos, mais especificamente o conteúdo sobre refino de petróleo. Neste treinamento, você irá passar por três áreas distintas: recebimento da matéria-prima, fornos de craqueamento para produção de gás liquefeito do petróleo (GLP) e gasolina e separação de xilenos. Nas áreas em que você atuará existem problemas, e você deve realizar as correções necessárias.

Recentemente, foi alterado o local de extração do petróleo que chega à refinaria. Uma nova carga, originária de outro poço que foi perfurado, pode ter classificação diferente da matéria-prima usada anteriormente, causando problemas no recebimento da atual. Os fornos de craqueamento, que é a segunda área você irá atuar, estão produzindo gasolina fora de especificação. Portanto, é necessário fazer um estudo e fornecer soluções para ajustar a unidade, com o objetivo de voltar a gasolina para as especificações corretas.

Na última fase do seu treinamento, será necessário identificar uma nova unidade de processo para a separação de xilenos. Você deverá utilizar o seu aprendizado para solucionar os problemas e contribuir para o aumento da produtividade da empresa.

# Seção 1.1

## Refino de petróleo

### Diálogo aberto

O tema “petróleo” é sempre fascinante. Você pode perceber o quanto ele é importante para seu dia a dia e como seus produtos derivados fazem parte da sua vida, como os plásticos, combustíveis, remédios e outros. A diversidade dos produtos petroquímicos é um dos motivos que levam as pessoas a estudarem engenharia química. E isso não ocorre à toa, afinal a indústria do petróleo utiliza a maioria das operações unitárias e os processos de conversão estudados na graduação.

Agora, você é responsável pelo processo químico trainee de uma grande indústria petroquímica e, em umas das etapas do seu treinamento, identificou problemas na área de recebimento de matéria-prima. O petróleo bruto é originado de reservatório geológico, que pode estar localizado em alto mar e ser extraído com uso de plataformas marítimas ou, quando em terras continentais, sendo extraído por estações de bombeamento. O petróleo bruto, após sua extração, é encaminhado a grandes reservatórios, conhecidos como terminais de transferência, e, a partir daí, levado para as refinarias por meio de tubulações.

O seu gestor lhe informou que uma nova carga de petróleo bruto está sendo enviada pelos terminais de transferência. Ele pediu que você identifique e classifique esta nova carga de petróleo. As novas características do novo óleo bruto devem ser encaminhadas às unidades de refino, para que se ajustem às condições de processos e de operação. No laboratório de qualidade, você percebeu que essa nova carga apresenta grau API de 16,3 e sua curva de calibração possui as características apresentadas no Quadro 1.1. Com base nas informações apresentadas pelo laboratório de qualidade, você deverá classificar a nova carga de petróleo que servirá como nova matéria-prima da refinaria.

Quadro 1.1 | Curva de destilação da nova fração carga de óleo bruto

| Temperatura de ebulição $T_{EB}$ (°C) | Composição                    | Percentual de volume acumulado (%) |
|---------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| <40                                   | $C_1$ - $C_2$ e $C_3$ - $C_4$ | <9                                 |
| 40-175                                | $C_5$ - $C_{10}$              | 9 -26                              |
| 175-235                               | $C_{11}$ - $C_{12}$           | 26 -31                             |
| 235-305                               | $C_{13}$ - $C_{17}$           | 31 - 43                            |
| 305-400                               | $C_{18}$ - $C_{25}$           | 43 - 74                            |
| 400-510                               | $C_{26}$ - $C_{28}$           | 74 - 83                            |
| >510                                  | $C_{38}$ -...                 | >83                                |

Fonte: adaptado de Szklo (2005, p. 9).

Não pode faltar

O petróleo teve sua origem na decomposição de matéria orgânica, que corresponde aos restos de animais e plantas, misturados com rochas sedimentares que sofreram, ao longo dos tempos, ações de microrganismos e reações químicas ativadas pelo aumento da pressão e temperatura do subsolo. Você já sabe que o petróleo é encontrado no subsolo, então, para existir seu reservatório, é necessário que ele se acumule em determinados tipos de rochas porosas e permeáveis, chamadas de "rochas reservatórios". A sua extração é a retirada do petróleo dessa rocha reservatório, e tal operação é feita por meio de uma perfuração no solo até atingir o local onde o petróleo se encontra armazenado. O processo consiste na utilização de sondas de perfuração compostas por conjuntos de equipamentos complexos com grande variedade, de acordo com o tipo de solo a ser perfurado (CARDOSO, 2005).

O petróleo, que muitas vezes é chamado de "carga", "petróleo cru" ou simplesmente "óleo", é uma grande "sopa" de hidrocarbonetos, os quais apresentam características parecidas e origens comuns. Ele possui, também, uma grande variedade de tipos, dependendo da região que se encontra o reservatório geológico de onde é extraído. De forma geral, define-se o petróleo como uma substância constituída principalmente por hidrocarbonetos, formados por

carbono e hidrogênio. Sua principal característica é ser mais denso que a água, além de oleoso e ter uma cor que varia entre castanho e negro.

De acordo com a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) (apud (BRASIL; ARAÚJO; SOUZA, 2014, p. 5), “Petróleo é uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e/ou oxigenados, o qual é, ou pode ser, removido da terra no estado líquido”.

Você pode imaginar que, como o petróleo é extraído de uma grande “piscina natural” que fica dentro da terra, nada mais coerente que ele vir acompanhado de água, gases, sais minerais e matéria inorgânica. Então é fácil imaginar que existam petróleos de diversos tipos, como: leves, pesados e ultrapesados; com grande concentração de produtos nitrogenados e outros que apresentam baixo teor de enxofre e são classificados como doces; aqueles azedos, que apresentam altas concentrações de organossulfurados; os ácidos, que possuem alto poder de envenenamento de catalisadores; os que apresentam predominância de compostos parafínicos, outros com maior concentração de naftênicos e outros com mais aromáticos; alguns que são melhores para produção de diesel, outros que possuem características que favorecem a produção de gasolina e ainda outros que são melhor resultado na produção de querosene de avião. Vale lembrar que os óleos obtidos de diferentes reservatórios e diferentes regiões geológicas possuem características diferentes, conforme cor, viscosidade, densidade, acidez, composição, teor de enxofre, etc. Portanto, para saber qual tipo de petróleo a ser utilizado em determinada situação, é necessário classificá-lo.



### Pesquise mais

Você pode voltar ao conteúdo das aulas de química orgânica e relembrar os tipos dos compostos orgânicos, dando ênfase às classes dos hidrocarbonetos parafínicos normais, ramificados e cíclicos, insaturados e aromáticos. Para isso, leia os capítulos 2 e 4 do livro a seguir:

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 10. ed. Rio de Janeiro: ETC, 2012.

Como petróleo bruto é uma complexa mistura de hidrocarbonetos e muitos outros compostos, ele deve ser caracterizado de acordo com alguns índices físicos, como a sua densidade. Uma das formas de expressar a densidade do petróleo é por meio do índice adimensional de grau API (American Petroleum Institute), que é calculado pela Equação 1.1.

$$API = \frac{141,5}{dr(60/60)} - 135,5$$

(Eq. 1.1)

Sendo que: dr (60/60) é a densidade relativa da amostra a 60 °F , obtida em relação à densidade da água, também a 60 °F.

O Quadro 1.2 mostra uma classificação de petróleos de acordo com o grau API e a equivalente densidade volumétrica expressa em kg/m³ .

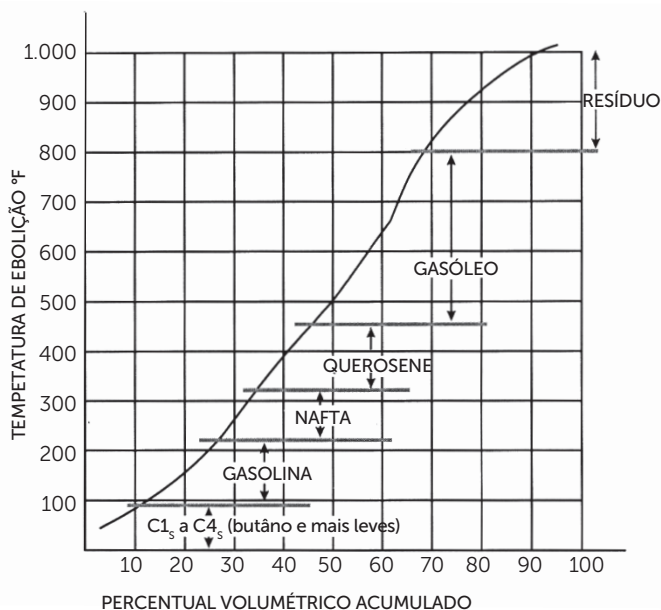
Quadro 1.2 | Classificação de petróleos cru de acordo com seu grau API

| Petróleos    | Densidade Volumétrica (kg/m³) | Grau API          |
|--------------|-------------------------------|-------------------|
| Leves        | Inferior a 870                | Superior a 31,1   |
| Médios       | Entre 920 e 870               | Entre 22,3 e 31,1 |
| Pesados      | Entre 1000 e 920              | Entre 10,0 e 22,3 |
| Ultrapesados | Superior a 1000               | Inferior a 10,0   |

Fonte: adaptado de Thomas et al. (2001, p. 5).

Cada tipo de petróleo tem uma curva característica de destilação, que também é uma outra forma bastante utilizada de classificação, como apresentado pela Figura 1.1. Quanto maior for a quantidade de carbono presente em sua constituição, maior será sua temperatura de ebulição. Isso quer dizer que petróleos com frações que possuem volatilidades baixas apresentam constituintes de maior peso molecular. No perfil de temperatura, em uma curva de destilação típica é mostrada a quantidade, expressa em fração mássica de cada produto, que se pode extrair em uma faixa de temperatura específica.

Figura 1.1 | Curva característica de destilação de um petróleo cru



Fonte: Szklo (2005, p. 9).

Você deve ter claro que a temperatura é um parâmetro importante na classificação do petróleo pela curva de destilação. A curva de destilação apresenta índices como T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> ou T<sub>90</sub>, que representam as temperaturas de corte. Usando a gasolina como exemplo, o índice T<sub>50</sub> para a gasolina corresponde à temperatura em que 50% da gasolina evapora.

Os produtos da curva de destilação apresentam, também, composições diferentes, de acordo com as suas temperaturas de ebulição ( $T_{EB}$ ). Por exemplo, a gasolina composta por uma mistura de hidrocarbonetos  $C_5$  a  $C_{10}$  (relembrando que o índice sobrescrito se refere à quantidade de carbonos dos hidrocarbonetos presentes na fração) apresenta sua temperatura de ebulição entre as temperaturas 40 °C e 175 °C. O Quadro 1.3 mostra pontos de corte onde se encontram as temperaturas de ebulição para as frações destiladas.

Quadro 1.3 | Frações de hidrocarbonetos em uma curva de destilação

| Fração             | T <sub>EB</sub> (°C) | Composição                                                       |
|--------------------|----------------------|------------------------------------------------------------------|
| Gás residual e GLP | <40                  | C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> e C <sub>3</sub> - C <sub>4</sub> |
| Gasolina           | 40-175               | C <sub>5</sub> - C <sub>10</sub>                                 |
| Querosene          | 175-235              | C <sub>11</sub> - C <sub>12</sub>                                |
| Gasóleo Leve       | 235-305              | C <sub>13</sub> - C <sub>17</sub>                                |
| Gasóleo Pesado     | 305-400              | C <sub>18</sub> - C <sub>25</sub>                                |
| Lubrificantes      | 400-510              | C <sub>26</sub> - C <sub>28</sub>                                |

Fonte: adaptado de Szklo (2005, p. 9).



Assimile

As diferentes frações encontradas ao longo de uma curva de destilação representam os grupos de hidrocarbonetos em que o ponto de ebulição se encontra dentro de determinada faixa de temperatura. A temperatura maior e temperatura menor que representa a fração evaporada recebe o nome de “pontos de corte” (do inglês, *cut points*).

É preciso que você entenda que, quando dois óleos brutos são comparados, e estes terão que produzir o mesmo produto final, seja uma gasolina ou uma nafta, com características específicas, o que muda não é a faixa de temperatura, mas a quantidade em fração que se tem de cada óleo naquela faixa de corte correspondente. Por exemplo, uma fração de querosene na curva de destilação de um petróleo bruto apresenta uma faixa de corte entre as temperaturas de 175 °C e 235 °C. Tipos diferentes de petróleo podem apresentar uma quantidade maior ou menor de querosene, porém as temperaturas inferior e superior da faixa de corte serão as mesmas.

Você pode imaginar o que significa um petróleo ácido? Será que ele tem ácido dissolvido nele?

Um petróleo que contém grande quantidade de produtos naftênicos é considerado um petróleo ácido, e sua acidez total é medida pelo

índice TAN (*Total Acid Number*, medido por titulação e expresso em mg de KOH por g de óleo). São considerados petróleos com alta acidez naftênica aqueles com índice TAN acima de 1,0.

As tubulações e equipamentos das refinarias são susceptíveis aos ácidos naftênicos que podem atacar essas unidades. Portanto, deve-se investir em tratamento do petróleo bruto, diluir a carga com óleos com baixos índices TAN ou utilizar equipamentos que utilizem metais e ligas capazes de resistir aos ácidos naftênicos.

Uma outra caracterização muito utilizada na definição dos principais constituintes de petróleos brutos é o fator KUOP, sugerido pela Universal Oil Products (UOP) e calculado pela Equação 1.2.

$$KUOP = \sqrt[3]{T_B} / d \quad (\text{Eq. 1.2})$$

Sendo que:  $T_B$  corresponde ao ponto de ebulição médio molar da mistura medido em grau Rankine;  $d$  é a densidade da água a 60 °F utilizada como referência.

O valor KUOP determina a natureza do óleo. Valores superiores a 12,0 indicam que o petróleo apresenta na sua maioria compostos parafínicos. Em valores inferiores a 10,0, a predominância é de compostos aromáticos. Petróleos que apresentam KUOP inferior a 11,8 podem ser classificados como naftênicos.

Você pode ainda observar outras características predominantes nos petróleos brutos, como:

- **Core odor:** odor forte pode ser característica de alta concentração de produtos sulfurosos. Petróleos pesados apresentam a tendência de ter cores escuras e a presença de sais (brometos, iodetos e outros), que também alteram a cor do petróleo.
- **Teor de sais e sedimentos:** o alto teor de sedimentos e sais no petróleo afeta o refino, devido à formação de depósito de corrosão.
- **Viscosidade:** a alta viscosidade aumenta a perda de carga nas tubulações e, portanto, eleva o custo energético nas operações de bombeamento.



É importante que você entenda que, mesmo que petróleos sejam de classes diferentes, quando são caracterizados com base do índice KUOP, podem apresentar outra classificação, de acordo com o perfil das curvas de destilação. Ou seja, apenas um índice não é suficiente para determinar a real natureza do petróleo.

Você já percebeu que o petróleo bruto pode apresentar características diferentes, de acordo com a diversidade de compostos que ele possui?

Segundo Thomas et al. (2001), o petróleo é classificado de acordo com a classe de hidrocarbonetos de maior quantidade, como mostrado a seguir:

- a) **Classe parafínica:** apresenta predominância de compostos parafínicos, na ordem de 75%. São óleos que possuem geralmente baixa viscosidade. Apresentam proporção de resinas e compostos asfaltenos inferior a 10%.
- b) **Classe parafínico-naftênica:** a concentração de compostos parafínicos está na faixa de 50 a 70%, contudo, ainda apresenta concentrações de compostos naftênicos em torno de 20%. A densidade e a viscosidade são moderadas, com frações de resinas e asfaltenos entre 5 e 15%. Geralmente, petróleos dessa classe contêm baixos teores de produtos sulfurosos.
- c) **Classe naftênica:** nesta classificação, os naftênicos estão em proporção média de 70%. São petróleos de predominância pequena nos reservatórios e apresentam baixa concentração de enxofre. Foram constituídos devido às alterações bioquímicas das classes de óleos parafínicos e parafino-naftênicos.
- d) **Classe aromática intermediária:** são óleos normalmente pesados, com densidade relativa superior a 0,85. Apresentam frações de 10 a 30% de asfaltenos e porcentagens de enxofre acima de 1%.
- e) **Classe aromático-naftênica:** apresenta frações acima de 35% de compostos naftênicos. Os petróleos dessa classe são formados pela degradação de petróleos de classes parafínica e parafino-naftênica. Geralmente têm frações maiores que 25% compostos asfaltenos e porcentagens de enxofre na faixa de 0,4 a 1%.

f) **Classe aromático-asfáltica:** com porcentagens de asfaltenos e resinas maiores que 35%, também são originados por meio da degradação biológica de outras classes, gerando petróleos com compostos de alto peso molecular. Essa classe de petróleo apresenta porcentagens de enxofre na faixa de 1 a 9%.

A composição da carga que chega à refinaria pode variar significativamente. Assim, refinarias de petróleo são sistemas complexos com múltiplas operações que dependem das propriedades do insumo (ou *mix* de insumos) e dos produtos desejados. Por esta razão, “não existem duas refinarias iguais no mundo” (THOMAS et al., 2001).

Do petróleo bruto podem ser obtidos vários produtos e, para isso, são utilizados inúmeros processos diferentes de refino. A maioria dos produtos obtidos por meio do refino do petróleo bruto são os combustíveis, que correspondem a cerca de 90% dos produtos de refino no mundo. Neste grupo, encontram gasolina, diesel, óleo combustível, GLP (gás liquefeito do petróleo), QAV (querosene de aviação), querosene, coque de petróleo e óleos residuais. Produtos acabados não combustíveis correspondem a um segundo grupo no qual são encontrados principalmente compostos de alto peso molecular, como: solventes, lubrificantes, graxas, asfalto e coque.

O refino de petróleo também gera produtos intermediários que servirão para indústrias petroquímicas de segunda, que são aquelas que utilizam estes insumos, transformando-os em outros produtos de maior valor agregado. No grupo dos produtos intermediários de refino, você poderá encontrar: nafta, etano, propano, butano, etileno, propileno, butilenos, butadienos e BTX (benzeno, tolueno e xilenos).

As operações de uma refinaria podem ser divididas em cinco categorias diferentes: operações de separação de hidrocarbonetos, craqueamento, combinação, rearranjo e as de tratamento e mistura.

As primeiras operações são as operações de separação de hidrocarbonetos que separam o petróleo cru em diferentes grupos, tendo como processo mais comum a destilação atmosférica. Deste processo várias frações do petróleo são produzidas, tais como: butanos e hidrocarbonetos mais leves, gás combustível, gasolinas, naftas, querosene, gasóleo leve, gasóleo pesado e resíduos pesados.

Algumas moléculas de alto peso molecular passam por processos de quebra, chamados de craqueamento, sendo transformadas em

moléculas mais leves. A quebra das moléculas mais pesadas pode ser feita por meio do uso do calor ou de catalisadores.

Existem tipos diferentes de processos de craqueamento, que dependem da matéria-prima utilizada. São eles: craqueamento térmico, catalítico, retardado, visco-redução e hidrocrackeamento catalítico. Compostos de baixo peso molecular são exemplos de produtos usados nas operações de craqueamento. São eles: propano, propileno, butanos, butenos, hidrogênio, gás-óleo, nafta e outros.

Os processos que envolvem a combinação de duas ou mais moléculas de hidrocarbonetos para formar uma molécula maior (por exemplo, a conversão de um combustível gasoso em um combustível líquido) são chamados de processos de combinação de hidrocarbonetos. Essas operações de combinação incluem unidades de alquilação, eterificação e polimerização que combinam moléculas pequenas para produzir outros componentes, como a gasolina de alta octanagem.

Outro processo bem difundido nas refinarias é a reformulação de hidrocarbonetos, que consiste em alterar as estruturas moleculares para produzir novas moléculas com propriedades físico-químicas diferentes, porém com o mesmo número de átomos de carbono. As unidades de reforma catalítica e isomerização são as etapas do processo de refino responsável por este fim.

Em muitos casos, ou melhor, em todos eles, existe a presença de contaminantes na carga bruta, sendo necessário o processamento para remoção de enxofre, nitrogênio, metais pesados e outras impurezas. O *blending*, que significa “mistura”, é a formulação de uma nova carga. Muitas vezes é necessário fazer misturas de diferentes tipos de petróleo para otimizar a alimentação de uma unidade de refino e garantir o atendimento das especificações do produto final.



### Pesquise mais

Atualmente, o Brasil possui 13 refinarias em operação, sendo que sete delas estão localizadas na região sudeste (REPLAN, REDUC, REVAP, RPBC, REGAP, RECAP e Manguinhos), três estão na região sul (REPAR, REFP e Ipiranga), duas na região nordeste (RELAM e LUBNOR) e uma refinaria na região norte (REMAN). Leia mais a respeito:

PETROBRÁS. **Refinarias**. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/>>. Acesso em: 17 out. 2017.

A capacidade total nominal de processamento das refinarias brasileiras – entendida como a capacidade de processamento de óleo equivalente (petróleo e gás) nas suas unidades de destilação atmosférica – foi de cerca de 1960 mil barris por dia, no ano de 2002. Dados mais recentes apontam que após o início das operações de extração no pré-sal, a quantidade de óleo equivalente processada atingiu um valor de 2,8 milhões de barris por dia, em junho de 2017 (BRASIL, 2017).

No início de 1990, o Brasil importava aproximadamente 183 milhões de barris por ano, 110 milhões deste valor era vindo do Oriente Médio. O volume reduziu-se cerca de 65% após o ano 2000, com a prospecção de novos reservatórios no país (SZKLO, 2005, p. 118). No Oriente Médio, a Arábia Saudita é o principal fornecedor de petróleo para o Brasil.



### Reflita

Certamente você já ouviu nos noticiários que o Brasil atingiu a autossuficiência em petróleo, principalmente depois da descoberta dos reservatórios do pré-sal, ou seja, todo o petróleo extraído dos nossos reservatórios daria, em tese, para abastecer toda a demanda nacional. Então por que ainda importamos petróleo, principalmente da Arábia Saudita?

O petróleo importado do Oriente Médio é um petróleo classificado como leve, com grau API de 36, e grande parte se destina à produção de lubrificantes. O petróleo iraquiano, outro fornecedor do Brasil, também é relativamente leve, com grau API de 33, destinado à produção de gasolinas. Assim, a importação dos petróleos desta região aumenta o grau API da carga processada nas refinarias brasileiras que se encontra em torno de 19, como é o caso do reservatório Marlim, na Bacia de Campos, no Rio de Janeiro (SZKLO, 2005, p. 116).

O Brasil é um grande exportador de petróleo e, em fevereiro de 2017, bateu recorde de exportação, com 1.630 mil barris por dia. Porém o óleo brasileiro é caracterizado como pesado, pois apresenta mais constituintes de alto peso molecular, sendo mais difícil de ser processado. Dessa forma, seu preço de venda é menor que o arábico, que, por ser mais leve, é mais fácil de ser processado. O Brasil, então, deve exportar mais petróleo do que importar, para manter a balança comercial do produto equilibrada.



## Exemplificando

Dependendo da proporção de hidrocarbonetos na sua composição, o petróleo se mostra mais adequado para a produção de um ou outro derivado, que corresponde ao produto final de uma refinaria. Portanto, este é um ponto crucial para a formulação da carga de entrada de uma refinaria. Por exemplo, uma refinaria como a REDUC (que está localizada no município de Duque de Caxias, no Rio de Janeiro), que produz lubrificantes para o mercado nacional, importa o árabe leve, que é um petróleo parafínico. Com isso, a refinaria brasileira faz uma mistura de carga de forma a tornar seu processo de refino mais flexível para outros produtos (SZKLO, 2005, p. 2).

## Sem medo de errar

Você já percebeu o quanto o petróleo é importante no dia a dia das pessoas, principalmente como fonte de energia e como ele impulsiona a economia de todo mundo. A indústria do petróleo utiliza a maioria das operações unitárias e os processos de conversão que você já estudou durante o seu curso. Agora imagine que você é responsável pelo processo químico trainee de uma grande indústria petroquímica e, em umas das etapas do seu treinamento, identificou problemas na área de recebimento de matéria-prima. O seu gestor lhe informou que uma nova carga de petróleo bruto está sendo enviada pelos terminais de transferência e pediu que você identifique e classifique esta nova carga de petróleo, para que as novas características do óleo bruto sejam encaminhadas às unidades de refino e se ajustem às condições de processos e de operação. O laboratório de qualidade lhe informou que a nova carga apresenta grau API de 16,3 e curva de destilação com as características apresentadas no Quadro 1.1.

Quadro 1.1 | Curva de destilação da nova fração carga de óleo bruto

| Temperatura de ebulição $T_{EB}$ (°C) | Composição                    | Percentual de volume acumulado (%) |
|---------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| <40                                   | $C_1$ - $C_2$ e $C_3$ - $C_4$ | <9                                 |
| 40-175                                | $C_5$ - $C_{10}$              | 9 -26                              |
| 175-235                               | $C_{11}$ - $C_{12}$           | 26 -31                             |
| 235-305                               | $C_{13}$ - $C_{17}$           | 31 - 43                            |

|         |                 |         |
|---------|-----------------|---------|
| 235-305 | $C_{13}-C_{17}$ | 31 - 43 |
| 305-400 | $C_{18}-C_{25}$ | 43 - 74 |
| 400-510 | $C_{26}-C_{28}$ | 74 - 83 |
| >510    | $C_{38}-\dots$  | >83     |

Fonte: adaptado de Szklo (2005, p. 9).

Com as informações apresentadas pelo laboratório de qualidade, você calculou as frações mássicas percentuais, diminuindo o menor valor de cada faixa do maior valor da mesma faixa de corte e identificou os componentes presentes em cada fração, construindo, assim, o Quadro 1.4.

Quadro 1.4 | Componentes fracionários de cada corte da curva de destilação referente à carga analisada

| Componentes        | Composição                | Fração mássica (%) |
|--------------------|---------------------------|--------------------|
| Gás residual e GLP | $C_1 - C_2$ e $C_3 - C_4$ | 9                  |
| Gasolina           | $C_5 - C_{10}$            | 17                 |
| Querosene          | $C_{11} - C_{12}$         | 5                  |
| Gasóleo Leve       | $C_{13} - C_{17}$         | 12                 |
| Gasóleo Pesado     | $C_{18} - C_{25}$         | 31                 |
| Lubrificantes      | $C_{26} - C_{28}$         | 9                  |
| Resíduos           | $C_{38} - \dots$          | 17                 |

Fonte: adaptado de Szklo (2005, p. 9).

Analisando os dados do Quadro 1.4, você pode verificar que as frações de gasóleo leve, gasóleo pesado e lubrificantes somam 52% e esses cortes da curva de destilação representam compostos de alto peso molecular. Ainda é possível observar que os cortes de gasolina e querosene somam 22%. De acordo com o que foi apresentado, classifica-se este óleo bruto como pertencente à classe parafínico-

naftênica, pois contém parafinas entre 50 e 70% e compostos naftênicos acima de 20%. Você ainda tem a informação do laboratório de qualidade de que o grau API do óleo bruto é de 16,3, justificando que a nova carga de petróleo que está sendo entregue é realmente um óleo considerado do tipo pesado. Estas informações podem ser vistas como um simples balanço de massa, porém servem para que as unidades de refino possam estabelecer novos parâmetros de operação, de acordo com as novas características do petróleo bruto. Esses procedimentos são importantes, pois evitam que os produtos das unidades de refino fiquem fora de especificação.

## Avançando na prática

### Processos de blending

#### Descrição da situação-problema

Você está trabalhando na área de recebimento de matéria-prima em uma grande indústria petroquímica. O óleo bruto geralmente vem por tubulações a partir de terminais marítimos e, chegando à refinaria, segue para tanques de armazenamento para realizar os primeiros processos de refino.

Você identificou anteriormente que um petróleo bruto proveniente de um outro reservatório está chegando à refinaria. O laboratório de qualidade informou que a curva de destilação deste novo petróleo é muito similar ao anterior, porém a concentração de enxofre está em torno de 1,2% em peso.

As altas concentrações de enxofre no petróleo podem causar problemas, como corrosão, contaminação de catalisadores e odor forte aos produtos de refino. Portanto, é comum as refinarias armazenarem óleo bruto com diferentes especificações, para que, por meio de operações de misturas, seja feita a correção de outros petróleos.

O seu gestor lhe informou que existe um óleo bruto armazenado que apresenta uma concentração de enxofre de 0,7% e que as unidades de refino precisam receber óleo bruto com concentração abaixo de 1,0%. O que você deverá fazer para diminuir a concentração de enxofre no petróleo que chega à refinaria vindo de outro reservatório?

## Resolução da situação-problema

Para atender a certas especificações do petróleo de entrada na refinaria, é possível realizar operações de blending ou mistura. Com base nas informações do óleo bruto armazenado e o do óleo bruto que está chegando pela tubulação de entrada, você deverá encontrar, por meio de balanços de massa, a proporção dos dois óleos a serem misturados, para que a concentração de enxofre não ultrapasse as especificações de processos da unidade de refino. Você pode utilizar uma base de cálculo de 100 kg de óleo bruto e prosseguir como segue:

$$0,7\% \cdot M_{OE} + 1,2\% \cdot 100\text{kg} = (100\text{kg} + M_{OE}) \cdot 1,0\% \quad (\text{Eq. 1.3})$$

A solução da Equação 1.3 resulta em um valor para  $M_{OE}$  (massa do óleo de entrada) de 66,6 kg. Isso significa que, para cada 100 kg de óleo bruto que chega à refinaria vindo do novo reservatório, deverá ser adicionado 66,6 kg do óleo armazenado. Assim, a concentração de enxofre será 1,0%, que é o valor especificado para as unidades de refino.

### Faça valer a pena

**1.** O petróleo é uma mistura de compostos químicos orgânicos que são os hidrocarbonetos. É uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e com uma coloração que pode variar do preto ao castanho-claro. Apesar da composição ser basicamente hidrocarbonetos, há outros constituintes, como nitrogênio, enxofre, oxigênio, metais e sais (CARDOSO, 2006).

De acordo com o texto anterior e a definição da ASTM, assinale a alternativa correta:

- a) Os vários tipos de petróleo são classificados pela fração de água retirada do reservatório.
- b) Os hidrocarbonetos encontrados no petróleo são provenientes de matéria orgânica que sofreu degradação ao longo de vários anos.
- c) Produtos nitrogenados e oxigenados são encontrados no petróleo em concentrações maiores que os hidrocarbonetos.
- d) Os hidrocarbonetos são a maior fonte de contaminação do petróleo.
- e) A presença de compostos orgânicos sulfurados no petróleo é importante porque, após a primeira operação de destilação atmosférica, obtém-se ácido sulfúrico.

**2.** O petróleo é uma grande “sopa” de diversos compostos, na sua maioria hidrocarbonetos. O seu refino consiste na separação de várias frações de derivados, utilizando processos físico-químicos em unidades de separação e conversão. Os produtos finais dividem-se em três categorias: combustíveis, produtos acabados não combustíveis e produtos intermediários da indústria química.

Com referência aos produtos de refino do tipo, qual alternativa exemplifica essa classe?

- a) Gasolina, sais de enxofre e produtos oxigenados.
- b) Propano, butano e lubrificantes.
- c) Óleo diesel, gasolina e BTX.
- d) Gás natural, gás liquefeito e gasolina.
- e) Nafta, querosene e propileno.

**3.** A composição do petróleo bruto, que é a matéria-prima de uma refinaria, pode variar significativamente de acordo com a região geológica de onde foi extraído, apresentando grandes diferenças nas proporções dos diversos tipos de hidrocarbonetos presentes. Assim, refinarias de petróleo são indústrias complexas, com múltiplas operações que dependem das propriedades do óleo que chega e dos produtos desejados. É comum dizer que não existem duas refinarias iguais no mundo. Porém uma das unidades de refino que se encontra em uma refinaria são as unidades de craqueamento.

Com relação às operações de craqueamento, assinale a alternativa correta:

- a) O craqueamento catalítico corresponde ao craqueamento térmico.
- b) O craqueamento catalítico é muito utilizado em frações mais leves do petróleo para produzir óleo diesel.
- c) A gasolina de alta octanagem é produzida por meio do craqueamento térmico.
- d) A conversão de um combustível gasoso em um combustível líquido é feita nas unidades de craqueamento catalítico.
- e) A quebra das moléculas mais pesadas pode ser realizada com uso do calor ou de catalisadores.

## Seção 1.2

### Indústria petroquímica de primeira geração

#### Diálogo aberto

As indústrias petroquímicas tiveram grande influência nas economias de mercado e estão diretamente envolvidas nas áreas de produção de polímeros, crescimento da logística, produção de gases industriais, matéria-prima para indústrias de base que compõem as indústrias petroquímicas de segunda geração e outras melhorias, principalmente relacionadas ao conforto humano. A crescente necessidade e busca por energia fizeram com que as indústrias petroquímicas investissem em unidades de produção com o objetivo de produzir cada vez mais combustível e com melhor qualidade.

No seu programa de treinamento como engenheiro *trainee* na empresa petroquímica, você está agora na área que faz craqueamento térmico gasóleo pesado do petróleo para produzir gasolina e gás liquefeito do petróleo (GLP). Porém, com um novo e robusto programa de investimento dos acionistas da empresa, várias unidades estão sendo substituídas ou melhoradas, e uma delas foi a de craqueamento térmico, que foi substituída por uma unidade de craqueamento catalítico que apresenta maior flexibilidade quanto às frações produzidas. No início da partida, a produção de GLP foi maior que a de gasolina, sendo que, de acordo com o plano diretor da unidade, deveria ser o inverso. Você faz parte de uma equipe de engenheiros que estuda as formas de ajustar as condições de processos da unidade para que seja possível aumentar a fração de gasolina produzida. Quais ações de modificação nas condições de operação dos processos você poderá sugerir para aumentar a fração gasolina produzida?

Nesta seção, você irá aprender sobre o processo de craqueamento catalítico, que é uma importante unidade de refino para produzir gasolina automotiva. Dessa forma, será possível ver as sequências de processos que a gasolina passa até chegar ao seu carro.

## Não pode faltar

Você aprendeu na seção anterior que o petróleo é uma grande mistura de hidrocarbonetos com funções diferentes (aromáticos, naftênicos e parafínicos). As quantidades de cada um dão características específicas ao petróleo, oferecendo condições para fazer diversos tipos de produtos petroquímicos. Muitos dos produtos com os quais você tem contato no seu dia a dia são de origem petroquímica, como o solado do seu tênis, a caneta que você usa, as fibras sintéticas da sua mochila, sua escova dental e o combustível que você verifica ser abastecido em carros e caminhões nos postos de combustíveis. Em média, 90% do petróleo extraído no mundo é utilizado para produção de combustível e energia.



### Refleta

Você já sabe que cerca de 90% do petróleo é utilizado para produção de energia na forma de combustíveis. O restante é utilizado para produção de plásticos, fibras sintéticas, espumas, remédios, tintas e outros. Você consegue imaginar o que aconteceria com a demanda e o custo destes produtos se o número de processos de produção de energia alternativas fosse maior?

As petroquímicas de primeira geração são as indústrias de transformação do petróleo. Ou seja, aquelas que fazem o processamento deste material e produzem as frações que servem de base para os três grupos de produtos principais de refino: os combustíveis, os não combustíveis e os intermediários. Após os primeiros tratamentos no petróleo bruto, que correspondem à retirada de água e sais minerais referentes às operações de “dessalgação”, o óleo bruto é aquecido em trocadores de calor a temperaturas de 300 a 400 °C e enviado a uma coluna de destilação com pressão atmosférica, onde é processado e origina frações destiladas que são retiradas na lateral da coluna de destilação.

As primeiras frações, que são as mais leves, são compostas em maior proporção por gás de refinaria (rico em metano e etano), com uma temperatura de ebulição ( $T_{EB}$ ) menor que 180 °C. Este gás é geralmente utilizado para gerar energia às unidades da própria refinaria. Ao longo da coluna, do fundo para o topo, a temperatura

dos cortes diminui e, conseqüentemente, a massa molecular média das frações também diminui.

A segunda fração geralmente é composta por nafta, gasolina e componentes leves, apresentando uma faixa de temperatura de ebulição de menor que 180 °C e com a presença de hidrocarbonetos na faixa de  $C_3$  a  $C_{12}$ . Na Figura 1.2 é mostrado um esquema da operação de destilação atmosférica com os cortes de querosene ( $T_{EB}$  de 180 a 240 °C; hidrocarbonetos com faixa de  $C_8$  a  $C_{17}$ ), gásóleo leve ( $T_{EB}$  de 240 a 300 °C; hidrocarbonetos na faixa de  $C_8$  a  $C_{25}$ ), gásóleo pesado ( $T_{EB}$  de 300 a 360 °C; hidrocarbonetos na faixa de  $C_{20}$  a  $C_{25}$ ) e resíduo de fundo ( $T_{EB}$  maior que 360 °C; hidrocarbonetos acima de  $C_{22}$ ).

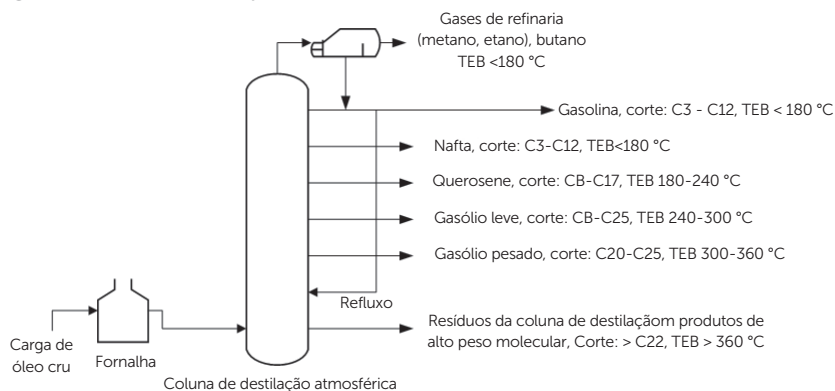


### Assimile

A refinaria de Landulpho Alves (RLAM), localizada na cidade de São Francisco do Conde – BA, é uma petroquímica de primeira geração e produz nafta que é encaminhada para a refinaria de insumos básicos da Braskem. A UNIB 1 – BA, localizada no polo petroquímico da cidade de Camaçari – BA, é refinaria de segunda geração e processa a nafta para produzir eteno, um de seus principais produtos. O eteno é enviado para uma outra unidade da Braskem, a petroquímica de produção de polietileno, a PE 1 – BA. Esta última unidade é considerada uma petroquímica de terceira geração.

A nafta é uma fração de corte da primeira destilação do óleo bruto e apresenta uma faixa de hidrocarbonetos entre três e doze carbonos, contendo dezenas de compostos diferentes. A maior parte deste corte ou corrente (nome usualmente dado em petroquímicas) corresponde a frações de hidrocarbonetos cíclicos parafínicos, também chamados de “naftênicos”. Nestas frações, como você deve se lembrar das aulas de química orgânica, os átomos de carbono são apresentados na forma de anéis e podem, também, apresentar radicais parafínicos normais ou ramificados ligados à estrutura cíclica. Observe que os hidrocarbonetos naftênicos, por apresentar em, na sua maioria, estruturas cíclicas, têm menos ligações carbono-hidrogênio do que os parafínicos.

Figura 1.2 | Torre de destilação atmosférica de óleo cru



Fonte: adaptada de Szklo (2005, p. 25).

Perceba que a nafta não é exatamente um produto, mas uma composição de vários hidrocarbonetos. Esta fração é um dos principais insumos das petroquímicas de primeira geração para produção de combustíveis e intermediários petroquímicos. A nafta produzida pela destilação atmosférica, dependendo do tipo de petróleo utilizado, pode apresentar maior proporção de parafinas, ideal para a produção de olefinas, como o eteno e o propeno, ou pode apresentar características aromáticas, ideal para a produção de hidrocarbonetos aromáticos, como os produtos benzênicos.

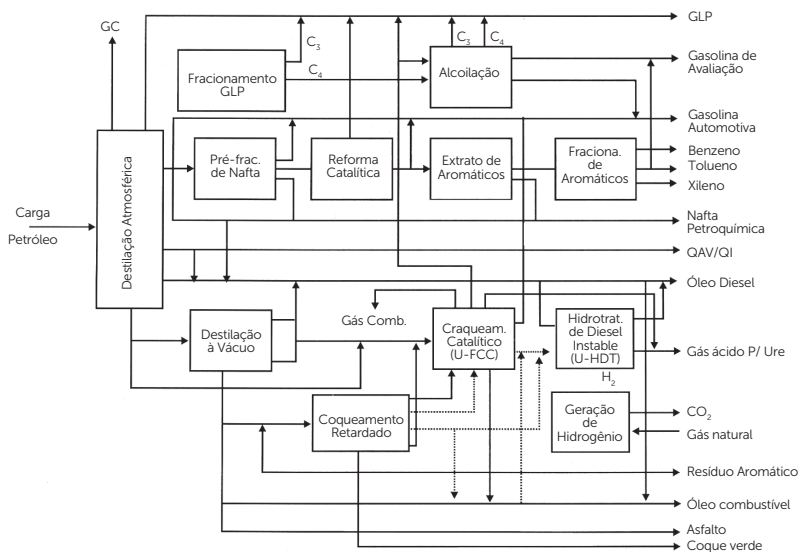
A nafta e a gasolina muitas vezes se confundem por apresentarem o mesmo corte na curva de destilação, porém a primeira tem predominância de compostos naftênicos e a segunda, além dos naftênicos, apresenta mais compostos ramificados. Dependendo da situação de aplicação, a corrente pode ser considerada um produto, como é o caso do processo de refino por destilação atmosférica, ou pode ser matéria-prima para outras unidades, com o objetivo de produzir outros produtos. Por exemplo, a Figura 1.2 mostra que a corrente de nafta que sai da unidade de destilação atmosférica é reprocessada na unidade de pré-fracionamento de nafta para produzir gasolina automotiva. Apesar de estar na mesma fração de destilação, a gasolina apresenta maior concentração de produtos aromáticos e isoparafinas.



Você já percebeu que os produtos de refino de petróleo podem ser classificados pela sua função orgânica e massa molecular. Assim, dependendo do processo, é comum encontrar o mesmo produto em várias unidades de separação ou conversão. Por exemplo, você pode encontrar a gasolina em um corte da destilação atmosférica que corresponde à faixa de ebulição menor que 180 °C e também pode encontrar a gasolina sendo produzida pelo craqueamento catalítico, tendo como corrente de entrada uma fração de óleo pesado.

Como você já viu na seção anterior, nenhuma refinaria é igual a outra, devido à diversidade de matéria-prima e de produtos desejados, permitindo diferentes conformações dos processos. A Figura 1.3 mostra um fluxograma da refinaria Presidente Bernardes da Petrobrás, localizada em Cubatão – SP, que apresenta uma grande quantidade de processos de separação e conversão. Observe com atenção o fluxograma a seguir e visualize as várias interligações entre os processos.

Figura 1.3 | Fluxograma simplificado da refinaria Presidente Bernardes



Fonte: Szklo (2005, p. 134).

Observe na Figura 1.3 que a corrente de nafta alimenta uma unidade de pré-fracionamento, que produz gasolina automotiva, e uma unidade de reforma que dá origem a uma sequência de processos que resulta em produtos benzênicos. Ainda na mesma figura você pode observar que a unidade de craqueamento catalítico pode produzir vários produtos, como gasolina automotiva, gás combustível, gás liquefeito do petróleo (GLP), óleo combustível e outras correntes para diversos processos.



### Assimile

Muitos dos processos em uma petroquímica são chamados de processos de conversão, que consistem na alteração molecular dos hidrocarbonetos, que pode ser a combinação de moléculas menores para formar uma maior, ou a quebra de uma molécula maior, originando moléculas menores, ou, ainda, a modificação molecular para formar produtos de melhor qualidade.

O processo de craqueamento, cujo nome vem do inglês *cracking*, que significa quebra, é um dos mais importantes processos nas petroquímicas, principalmente porque aumenta a produção de combustíveis, como a gasolina, ou precursores de combustíveis, como a nafta. A carga de uma unidade de craqueamento pode ser um gasóleo pesado. Inicialmente, os processos de craqueamento eram térmicos e a quebra das moléculas era feita em temperaturas acima de 400 °C e alta pressão (cerca de 140 psig). Porém, com a grande demanda por combustível e os avanços crescentes da área de catálise, o desenvolvimento de catalisadores serviram para que o processo fosse modificado, surgindo o craqueamento catalítico. Este processo apresenta grandes vantagens em relação ao térmico, por ter maior flexibilidade com relação à carga utilizada como matéria-prima e possuir maior seletividade aos produtos. Os primeiros processos de craqueamento catalítico foram em leito fixo, depois em leito fluidizado, que hoje é o processo mais comum, também chamado de *Fluid Catalytic Cracking* (FCC). Utilizando temperaturas elevadas na faixa de 490 a 590 °C, e na presença de catalisador, cargas como o gasóleo leve e pesado, produzido pela unidade de destilação atmosférica, são quebradas

em frações mais leves, produzindo gás combustível, gás liquefeito, nafta, gasolina e, ainda, gasóleo leve e pesado.

O catalisador empregado no FCC corresponde, em média, a 15% em peso da carga. É um produto fino e granular de uma mistura de sílica-alumina sintética cristalina, também denominada de “zeólitos”. Durante o processamento no FCC, frações de coque ou carvão, que são resíduos da reação de craqueamento, se aderem à superfície do catalisador, sendo necessária sua regeneração periódica.

Como você pode observar por meio da Figura 1.4, uma planta de FCC é composta por três seções, que são o reator-regenerador, uma coluna de destilação e uma planta de gases de hidrocarbonetos leves e insaturados.



### Pesquise mais

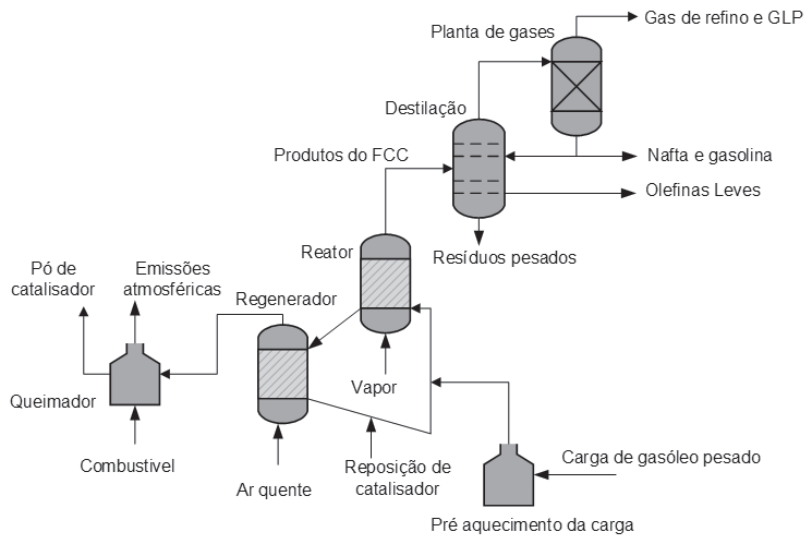
A unidade de craqueamento catalítico existe praticamente em todas as refinarias do mundo, devido à grande necessidade da produção de combustível, principalmente gasolina. Assista ao vídeo desenvolvido pelo Instituto Federal de Educação, que fica em Vila Velha – ES, para entender melhor.

CORONA, R. R. **Craqueamento catalítico aplicado à indústria do petróleo**. 2016. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=RTUDEnoZM14>>. Acesso em: 31 out. 2017.

A operação tem início com o preaquecimento da carga a uma faixa de 250 a 425 °C, e, após o aquecimento, a carga entra em contato com o catalisador aquecido a uma temperatura média de 700 °C. A mistura carga-catalisador é atomizada com uma entrada de vapor e o craqueamento se completa ao longo do reator em temperaturas na faixa de 500 a 540 °C e pressões na faixa de 1,5 a 2,0 bar. A maioria das reações ocorrem no momento em que o catalisador é misturado na parte do processo chamado de *raise*. As reações se completam quando a mistura catalisador e carga chegam ao topo do reator. O catalisador é separado dos produtos por meio de um ciclone e será enviado para um regenerador que retira o coque da superfície do catalisador utilizando ar quente para combustão. Os produtos da reação seguem para uma torre de

fracionamento que retira as frações de menor peso molecular que a carga original, incluindo as frações de nafta.

Figura 1.4 | Esquema básico de uma unidade de craqueamento catalítico



Fonte: adaptada de Szklo (2005, p. 36).

Neste momento você já deve saber que uma refinaria apresenta unidades de processo com flexibilidade para produzir frações com proporções diferentes. O processo de craqueamento catalítico não é diferente. É possível observar, por meio do Quadro 1.5, que das frações retiradas na coluna de fracionamento do processo FCC, a corrente de nafta é a que apresenta uma maior concentração comparada às demais. Isso ocorre devido às condições de processos que são definidas para este propósito, ou seja, favorecem as reações de craqueamento que produzem compostos naftênicos.

Quadro 1.5 | Porcentagem mássica das frações obtidas de uma destilação após FCC

| Fração              | Porcentagem mássica (%) |
|---------------------|-------------------------|
| Hidrogênio          | 0,1                     |
| Gás de refino e GLP | 25,6                    |
| Nafta e gasolina    | 39,2                    |
| Coque               | 5,0                     |
| Olefinas leves      | 18,2                    |
| Resíduos pesados    | 11,9                    |

Fonte: adaptado de Szklo (2005, p. 33).

De forma alternativa, é possível ajustar certas condições de processo para favorecer uma ou outra fração. Por exemplo, se é interessante para uma refinaria priorizar as frações de nafta e gasolina, a temperatura de reação tem que ser baixa, dando preferência às reações de aromatização e isomerização, ao invés produzir muitos compostos de baixo peso molecular. Outras condições ainda podem ser ajustadas de acordo com o Quadro 1.6.

Quadro 1.6 | Fração predominante que resulta de um FCC de acordo com as condições de processos

| Fração predominante | Temperatura de reação | Razão catalisador/carga | Tempo de contato | Atividade do catalisador |
|---------------------|-----------------------|-------------------------|------------------|--------------------------|
| Nafta/gasolina      | Baixa                 | Média                   | Média            | Alta                     |
| GLP                 | Alta                  | Alta                    | Alto             | Alta                     |
| Óleo Leve           | Baixa                 | Baixa                   | Baixa            | Média                    |

Fonte: elaborado pelo autor.

Com relação ao motor de carro, você já deve ter ouvido falar em “batida de pino”, certo? Ou alguém já falou perto de você “meu carro está batendo pino”. Isso significa que, durante o funcionamento do motor a gasolina, ocorre um barulho semelhante ao som de um metal batendo em outro, mas, na verdade, trata-se da má-qualidade da gasolina que foi colocada no carro e que apresenta uma baixa octanagem.

Relembre agora o que acontece em um motor a combustão. Uma mistura de combustível e ar entra na câmara de combustão; o pistão pressiona a mistura; a reação de combustão é iniciada por meio de uma faísca; ocorre a insuflação do gás de combustão, fazendo o pistão retornar à posição original, e o ciclo recomeça. Quando a gasolina tem uma baixa octanagem, a mistura se concentra de forma não homogênea em partes da câmara de combustão e explode de forma não uniforme, ocasionando o barulho de metal batendo.



### Pesquise mais

A octanagem, ou número de octano, é uma característica da gasolina que informa o quanto esse produto pode gerar uma melhor mistura com o ar na câmara de combustão do motor. Acesse o site a seguir para entender melhor este processo e o quanto é importante se ter uma gasolina de boa qualidade.

PETROBRAS. **Entenda a octanagem.** Disponível em: <<http://gasolina.hotsitespetrobras.com.br/petrobras-podium/entenda-a-octanagem>>. Acesso em: 31 out. 2017.

O processo de refino que promove um aumento da octanagem da nafta ou da gasolina é uma reforma catalítica. Este também é um processo de conversão, porém, diferentemente do craqueamento catalítico, a estrutura dos hidrocarbonetos é modificada, mudando ou melhorando suas características físico-químicas.

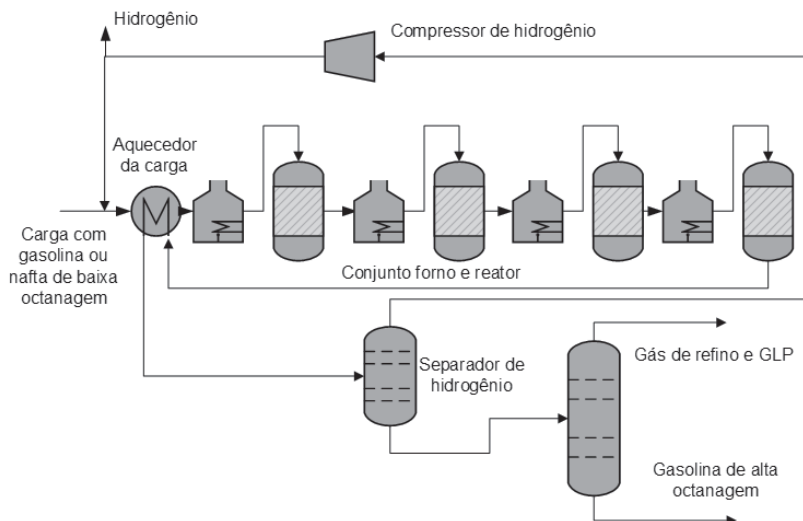
Na reforma catalítica ocorre predominantemente quatro das principais reações:

- **Desidrogenação de naftênicos e aromáticos:** é a principal reação da unidade, ocorre rapidamente e produz grande quantidade de hidrogênio e compostos aromáticos.
- **Desidrociclicação de parafinas:** consiste no rearranjo molecular de parafinas em naftenos.
- **Isomerização:** reação que favorece a formação de aromáticos.
- **Hidrocraqueamento:** é uma reação exotérmica na qual compostos parafínicos são quebrados e ficam fora da faixa de corte da gasolina. Produz principalmente compostos aromáticos.

São usados como catalisadores a platina suportada em alumina ou sílica-alumina. Por ser um metal caro, catalisadores com platina aumentam o custo do processo, assim, em substituição à platina, metais como o molibdênio ou rênio têm sido utilizados.

Como mostrado na Figura 1.5, os reatores de reforma catalítica são, em sua maioria, de leito fixo e empregados em série de 3 a 6 reatores. A carga é tratada antes da entrada nos reatores para a retirada de contaminantes. Durante o processo, o catalisador pode ser regenerado de 1 a 2 vezes por dia, sem parada da operação. Além da gasolina de alta qualidade, a reforma catalítica produz: hidrogênio, gás de refinaria (composto predominantemente de metano e etano), GLP, isobutano e n-butano.

Figura 1.5 | Esquema simplificado de um processo de reforma catalítica



Fonte: elaborada pelo autor.



**Pesquise mais**

Como você pode perceber, os processos que compõem as indústrias petroquímicas são complexos, requerendo grande dedicação para um bom aprendizado. Uma forma de conhecer mais é buscar informações de processos e equipamentos em sites de empresas que são fornecedoras de equipamentos e tecnologia de separação e conversão. Algumas delas são: Honeywell UOP. Disponível em: <<https://www.uop.com>>. Acesso em: 31 out. 2017

Air liquide. Disponível em: <<https://www.airliquide.com>>. Acesso em: 31 out. 2017.

Linde Group. Disponível em: <<http://www.linde-engineering.com>>. Acesso em: 31 out. 2017.

Crie o costume de visitar esses sites e outros correlatos. Você até poderá fazer download de informações de processos e equipamentos petroquímicos.

## Sem medo de errar

O *startup* de uma empresa, ou até mesmo de uma unidade operacional, apresenta grandes desafios, principalmente relacionados ao funcionamento correto dos equipamentos. O programa de

investimento incluiu a área que você está atualmente, que faz craqueamento térmico da nafta do petróleo para produzir gasolina e gás liquefeito do petróleo (GLP). Esta unidade foi trocada por uma unidade de craqueamento catalítico, porém, no início da partida da unidade, a produção de GLP foi maior que a de gasolina, que, de acordo com o plano diretor da unidade, deveria produzir uma fração maior de gasolina comparado ao GLP. Dessa forma, você terá que promover ações relacionadas à modificação na operação dos processos para aumentar a fração de produção de gasolina.

Primeiramente, é necessário realizar uma avaliação do porquê de a unidade produzir frações fora da especificação. A principal função de uma unidade de craqueamento catalítico é produzir frações que sirvam como combustível, como é o exemplo da gasolina e da nafta. Como a unidade está produzindo uma fração de GLP maior que a de nafta, significa que a temperatura de reação na entrada do *raise* está maior que o especificado, aumentando o número de reações de craqueamento e produzindo moléculas menores, como butanos e propanos.

Quadro 1.6 | Fração predominante que resulta de um FCC de acordo com as condições de processos

| Fração predominante | Temperatura de reação | Razão catalisador/carga | Tempo de contato | Atividade do catalisador |
|---------------------|-----------------------|-------------------------|------------------|--------------------------|
| Nafta/gasolina      | Baixa                 | Média                   | Média            | Alta                     |
| GLP                 | Alta                  | Alta                    | Alto             | Alta                     |
| Óleo Leve           | Baixa                 | Baixa                   | Baixa            | Média                    |

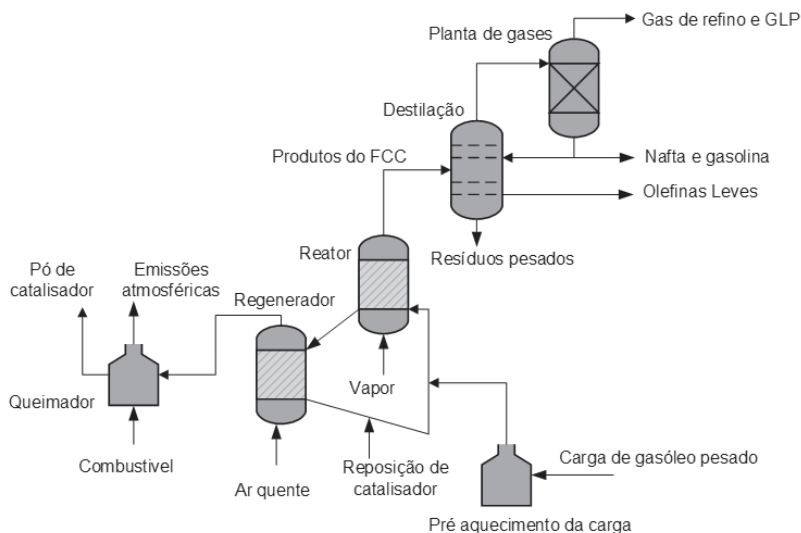
Fonte: elaborado pelo autor.

Pela observação do Quadro 1.6, é possível concluir que uma outra causa é a alta proporção entre o catalisador e a carga que também contribui para o aumento de frações leves durante o processo de craqueamento catalítico. Um terceiro fator observado é o alto tempo de contato do catalisador com a mistura reacional, pois, quanto maior for esse o tempo, mais leves serão as moléculas produzidas pelas reações de craqueamento.

Após essa análise, você pode sugerir intervenções no processo, para que a formação de frações na faixa da gasolina seja preferencial. Se você analisar o fluxograma de craqueamento

catalítico, apresentado pela Figura 1.6, verificará que uma forma de diminuir a temperatura da mistura reacional é diminuindo a temperatura de pré-aquecimento da carga de entrada na unidade. A relação catalisador/carga também pode ser ajustada diminuindo a quantidade de catalisador, que irá contribuir para a diminuição da formação de moléculas leves. Ainda pelo fluxograma da mesma figura, é possível observar que a forma com que a mistura catalisador e carga entra no reator é por meio de um atomizador que funciona por vapor. Dessa forma, o aumento da velocidade de atomização irá promover um menor tempo de contato dentro do reator.

Figura 1.6 | Esquema básico de uma unidade de craqueamento catalítico



Fonte: adaptada de Szklo (2005, p. 36).

Outras soluções podem ser pensadas, como o uso de catalisadores mais específicos que sejam seletivos para a formação de frações com a faixa que corresponde a da gasolina e nafta. Porém, você deve imaginar que a opção de troca do catalisador de uma unidade já montada, e em operação, apresenta um custo extremamente alto. É possível que uma sugestão como essa seja testada em programas de pesquisa e desenvolvimento, para que, no futuro, quando for necessária a troca do leito de catalisador por motivos de desativação, um novo catalisador mais específico seja utilizado.

### Aumento de eficiência do catalisador na unidade de craqueamento catalítico

#### Descrição da situação-problema

Você está trabalhando em uma indústria petroquímica numa área que possui uma unidade de craqueamento catalítico e que foi instalada recentemente. Após a partida da unidade, foram encontrados muitos problemas relacionados à especificação das condições de processos da unidade.

Inicialmente, a fração desejada de nafta e gasolina não estava com a proporção especificada. Foram feitos ajustes nas condições de processo, principalmente quanto à razão catalisador e carga. Porém outro problema apareceu: foi constatado que estava ocorrendo um aumento na desativação de catalisador pela presença de carvão em sua superfície, ocasionando perda da atividade catalítica devido à diminuição de sua área superficial ativa. Qual sua proposta de atuação para solucionar esta nova situação de perda de eficiência?

#### Resolução da situação-problema

O catalisador do processo de craqueamento catalítico necessita ser constantemente regenerado. O principal motivo é devido às reações de formação de carbono na forma de coque, que fica impregnado na superfície do catalisador, diminuindo sua eficiência. Na partida da unidade, ajustes foram necessários, como a diminuição da temperatura do leito catalítico. Observando o fluxograma da unidade, você pode supor que a temperatura do regenerador não tem sido suficiente para ocorrer uma combustão completa do coque adsorvido na superfície do catalisador. A solução que deverá ser tomada é o aumento da temperatura e a vazão do ar de entrada no regenerador, para que a combustão do coque impregnado no catalisador seja completa.

## Faça valer a pena

**1.** “Não existe uma refinaria que seja idêntica a outra em nenhum lugar no mundo” (SZKLO, 2005, p. 19).

Qual alternativa concorda com a afirmação do texto anterior?

- a) Os petróleos apresentam diferentes tipos de contaminantes.
- b) Cada refinaria é projetada para processar um determinado tipo de petróleo bruto, de acordo com os produtos pretendidos.
- c) Sempre que se quiser produtos diferentes, independentemente do tipo de petróleo, é utilizada a unidade de craqueamento catalítico.
- d) A destilação atmosférica ajusta o petróleo bruto para o que se deseja nas unidades seguintes.
- e) As refinarias são diferentes porque se deseja produzir produtos diferentes, independentemente do tipo de petróleo processado.

**2.** A unidade de craqueamento catalítico utiliza, em sua entrada, cargas provenientes de frações pesadas, como gasóleos leves e pesados, e quebra seus constituintes em frações mais leves, produzindo gás combustível, gás liquefeito, nafta, gasolina e resíduos. Este último é reprocessado em outras unidades e origina outros constituintes.

Com relação às condições de processos nas unidades de craqueamento catalítico, é possível afirmar que:

- a) As gasolinas de alta octanagem são produzidas com maiores temperaturas de reação.
- b) O aumento da relação catalisador-carga aumenta a fração de nafta.
- c) O tempo de contato entre a carga e o catalisador não influencia a produção de nafta.
- d) O GLP, por ser uma fração mais leve que a nafta, apresenta prioridade em sua formação.
- e) As reações de produção das frações de nafta e gasolina ocorrem em temperaturas mais baixas.

**3.** O processo de refino que promove um aumento da octanagem da nafta ou gasolina é a reforma catalítica. Este também é um processo de conversão, porém, diferentemente do processo de craqueamento catalítico, a reforma muda a estrutura dos hidrocarbonetos, modificando ou melhorando suas características físico-químicas.

Com relação ao aumento da octanagem, o que é correto afirmar?

- a) Uma gasolina de alta octanagem é um tipo de combustível próprio para motores a compressão.
- b) A octanagem é um parâmetro que identifica o tipo de petróleo utilizado para fazer a gasolina.
- c) A unidade em uma refinaria que produz gasolina de alta octanagem é o hidrocrackeamento catalítico.
- d) Uma gasolina de alta octanagem é um combustível que apresenta um melhor desempenho em um motor a combustão.
- e) A gasolina retirada na primeira destilação atmosférica do petróleo corresponde a uma gasolina de alta octanagem.

## Seção 1.3

### Indústrias petroquímicas de segunda geração

#### Diálogo aberto

Desde o início desta unidade você vem estudando o petróleo e suas mais diversas formas de modificação até ser transformado em combustíveis e produtos intermediários, sendo estes últimos muito importantes para produção de polímeros, detergentes, remédios, borrachas e outros. A diversidade de processos e a criação de novas tecnologias impulsiona este setor de uma forma dinâmica, exigindo que você esteja sempre atualizado e atento para essa área.

Imagine que você foi contratado como trainee em uma grande indústria petroquímica e o programa que foi desenvolvido para o seu treinamento faz com que você atue em áreas diferentes. Você trabalhou na área de recebimento de matéria-prima, conversão catalítica e, agora, está trabalhando em uma equipe que atua nos projetos de expansão da empresa. Por ser uma indústria petroquímica de segunda geração, os principais produtos da sua empresa são os intermediários e, como o próprio nome diz, são precursores para outros produtos finais.

Como a empresa está em expansão, novos produtos poderão ser formados a partir de unidades já existentes ou por meio de novas unidades. Durante o ano, existe um período de avaliação das estratégias das indústrias e, na empresa em que você trabalha, chegou o momento de reavaliar as suas estratégias de produção. Na grande maioria das vezes essa ação é feita por equipes que dão suporte à diretoria com a ajuda das áreas técnicas. Com isso, foi pedido para a área que você trabalha atualmente, que é a área de processos industriais, uma avaliação das rotas de produção dos principais produtos. Esta avaliação servirá de base para o planejamento estratégico que definirá as principais atuações da empresa e quais produtos deverão ser priorizados. Para realizar a ação, seu gestor pediu que você mostrasse em uma tabela as principais rotas de produtos desenvolvidos a partir do eteno, propeno e dos aromáticos leves (benzeno, tolueno e xilenos - BTXs).

Nesta seção, você conhecerá as rotas de produção de vários compostos que são usados no seu dia a dia, principalmente os plásticos. Além disso, terá a oportunidade de lembrar uma das formas

de separação por adsorção, que é muito utilizada nas petroquímicas de grande porte. E, por fim, vai verificar que vários produtos do seu cotidiano são originados a partir de processos presentes em petroquímicas de segunda geração.

## Não pode faltar

Após ter estudado bastante sobre o petróleo, você já percebeu que, apesar de este ser um tema comum, existem muitas particularidades e uma grande complexidade por conta da diversidade de tipos de óleos brutos e suas composições, além da grande quantidade de produtos formados por meio de seu refino. Em sua maioria, os produtos intermediários (como o metano, o eteno, o propeno, os butenos e os petroquímicos cíclicos) têm como matérias-primas as parafinas e olefinas, produzidas a partir do refino do petróleo. Estes intermediários, por sua vez, são precursores de diversas substâncias petroquímicas.

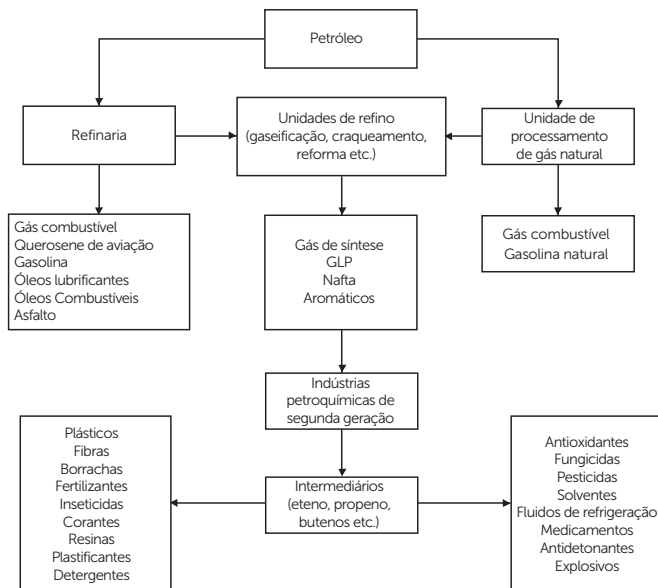
Aproximadamente 90% do petróleo refinado no mundo serve para produzir combustíveis e o restante para produzir intermediários e não combustíveis. Porém os outros 10% não significam que sejam uma pequena quantidade. Estudos apontam que a demanda de produtos petroquímicos cresce a uma taxa superior a dos produtos combustíveis. Até 2020, a demanda por eteno terá crescido a uma taxa de 3,3% ao ano (a.a.), a de propeno a 5,0% a.a., a do benzeno a 4,0% a.a. e a dos xilenos a 5,0% a.a. (SZKLO, 2005).

Grande parte da produção da matéria-prima para formação dos produtos intermediários nas indústrias petroquímicas de primeira geração é feita por meio do processo físico de destilação atmosférica, como é o caso da retirada das correntes de nafta deste processo. Esses intermediários utilizados industrialmente são provenientes de conversões químicas, da mesma forma que muitos dos produtos do petróleo, como a gasolina de alta octanagem, estudada na seção anterior.

Os produtos petroquímicos intermediários, na sua maioria, são componentes básicos que ainda devem passar por conversões químicas para se transformarem em produtos finais, por exemplo, os fertilizantes, que têm a amônia como produto base; ou em plásticos, cujas matérias básicas dependem do tipo de plástico produzido; ou em borracha, com todas as suas variedades. Em fibra, é possível citar o nylon, os poliésteres e as resinas acrílicas em tintas.

Os produtos petroquímicos são importantes na fabricação de aditivos de óleos lubrificantes, de pesticidas e de solventes, e também servem como fonte alternativa e substancial de materiais aromáticos. A Figura 1.7 mostra de forma simplificada o esquema da produção de produtos acabados utilizando os produtos intermediários provenientes das petroquímicas de segunda geração.

Figura 1.7 | Rota de produção de químicos a partir do refino do petróleo



Fonte: adaptada de Shreve & Brink Jr. (1980, p. 615-637).

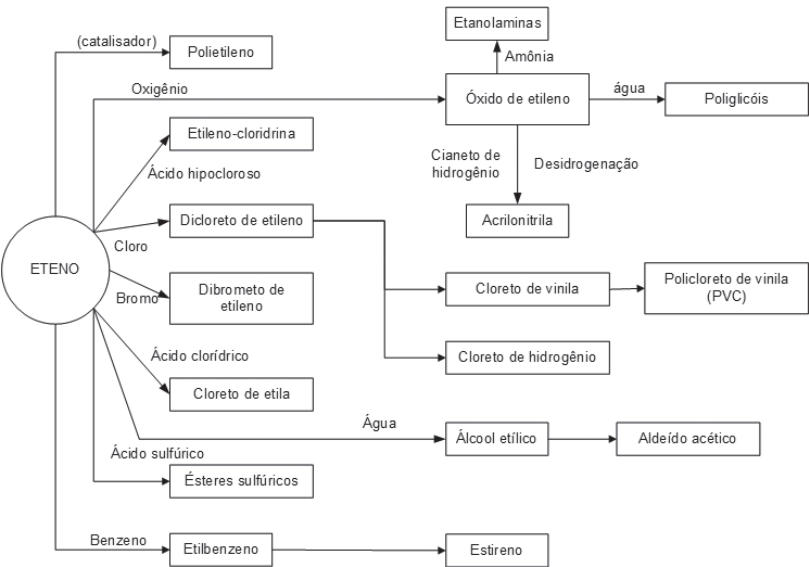
Como você já estudou e observou anteriormente pelos fluxogramas apresentados de refino de petróleo, os produtos petroquímicos podem ser encontrados em vários pontos diferentes de uma refinaria, dependendo da unidade de refino ou da tecnologia de conversão utilizada. O eteno é um produto petroquímico básico, cuja produção deriva de uma diversidade de matérias-primas, tais como: etano, nafta, gasóleo, propano/butano, entre outros. Em 2003, cerca de 54% do eteno produzido no mundo derivava do fracionamento de nafta, sendo que 28% era proveniente de etano, 8% de propano, 6% de gasóleo e 3% de butano (SZKLO, 2005 apud ARAKAWA, 2004).

O eteno é uma importante matéria-prima para a produção do polietileno, um dos plásticos mais utilizados no mundo, e ainda é matéria-prima para uma série de outros derivados. A aplicação do polietileno é bastante variada, sendo utilizado na fabricação de filmes

plásticos, embalagens, componentes automotivos, isolamento de cabos, tubos e roupas. Além do polietileno, outros produtos importantes para a indústria química, principalmente na produção de plásticos, são obtidos a partir do eteno, como o dicloreto de etileno, o cloreto de etila, o cloreto de vinila e o policloreto de vinila (PVC).

Observe o fluxograma da Figura 1.8, que mostra a rota de produção desses componentes. Os produtos corresponderam a aproximadamente 80% da produção desta cadeia durante a década de 1990 (SZKLO, 2005).

Figura 1.8 | Rotas dos principais produtos petroquímicos obtidos a partir do eteno



Fonte: adaptada de Shreve & Brink Jr. (1980, p. 620).

Por sua vez, o propeno é outra importante matéria-prima para a produção de plásticos, como o polipropileno e as fibras acrílicas. O polipropileno é um dos plásticos que apresenta aplicação bastante variada, servindo para fabricação de caixas, bobinas, garrafas, fitas para embalagens, etc. Nas indústrias petroquímicas, além do polipropileno, existem outros importantes produtos obtidos a partir do propeno, como o óxido de propileno, o álcool isopropílico e o cumeno, que correspondem a, aproximadamente, 88% da produção desta cadeia.

Como você aprendeu na seção anterior, o craqueamento catalítico atende à grande demanda de combustível, com o favorecimento da produção de naftas e gasolinas. Além disso, sabe que tal processo

apresenta flexibilidade devido à possibilidade de mudanças nas condições de processos para priorizar frações desejadas. Por conta disso, independentemente da matéria-prima, o craqueamento pode ser realizado com a finalidade de obter uma alta seletividade a olefinas e aromáticos e produção mínima de metano e hidrocarbonetos lineares com mais de cinco átomos de carbono.

Porém, a grande demanda e a necessidade de produção de olefinas de baixo peso molecular para as petroquímicas de transformação causaram modificações no processo do craqueamento catalítico (FCC). Dessa forma, foi dada preferência à produção dos produtos intermediários, como eteno, propeno, isobuteno e outras olefinas de baixo peso molecular.

O crescimento da capacidade de produção de eteno vem acompanhado da demanda do produto, e a expectativa é que tal tendência se mantenha. Por outro lado, observa-se um crescimento do uso de propeno como matéria-prima petroquímica superior ao uso do eteno. Como consequência, as plantas petroquímicas e refinarias se modificaram para a crescente produção de propeno, utilizando principalmente tecnologias adaptadas do *Fluid Catalytic Cracking* (FCC).

O *Deep Catalytic Cracking* (DCC) é uma modificação do FCC, que também opera em leito catalítico e fluidizado, porém, diferentemente do FCC, utiliza catalisadores especiais, condições severas de temperatura e pressão e maiores razões de catalisador/carga de entrada.

O DCC maximiza a produção de propeno e chega a atingir o rendimento de 24,5%, apresentando um valor de 3,6 para a razão de propeno e eteno, utilizando como carga o resíduo da destilação atmosférica a 556 °C. Em comparação às unidades de reforma a vapor, consegue produzir um valor de 16,1% para a razão de propeno e eteno a temperaturas de 800 °C (SZKLO, 2005, apud ZAI-THING et al., 2002).

Quanto menor o peso molecular dos hidrocarbonetos utilizados em um processo de craqueamento (por exemplo, etano, que é um C<sub>2</sub>), maior será o percentual de eteno obtido. Por outro lado, matérias-primas de maior peso molecular (como a nafta, C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>) geram maior percentual de propeno e derivados mais pesados. Similarmente, com o aumento da complexidade da fórmula molecular e o peso molecular das matérias-primas, aumenta-se também a complexidade das reações que ocorrem no processo (SZKLO, 2005).

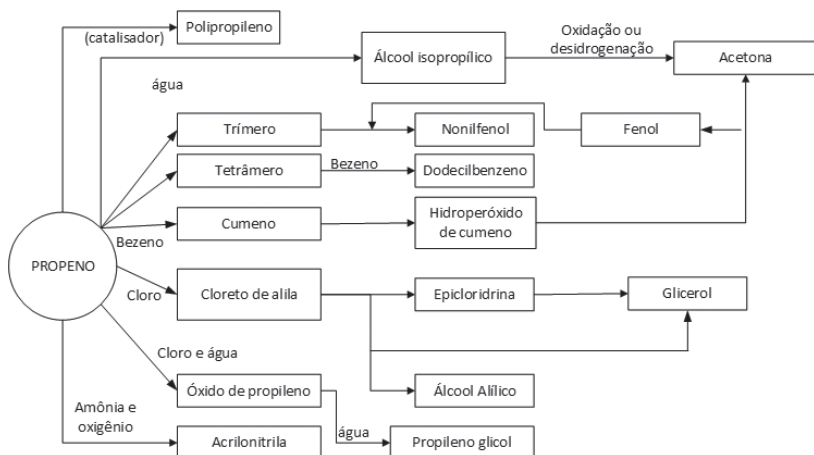


## Exemplificando

Você pode observar que os produtos intermediários são utilizados nas mais diversas aplicações, como o caso dos xilenos, que apresentam a configuração *orto*, *meta* e *para*. A produção do polímero polietileno tereftalato (PET) é feita pela reação entre o ácido tereftálico e o etileno glicol. O ácido tereftálico é produzido pela oxidação do *para*-xileno, porém o ácido isoftálico, que por sua vez é produzido a partir do *meta*-xileno, também é utilizado como copolímero e tem a função de fornecer maior resistência mecânica ao polímero.

A Figura 1.9 mostra algumas das rotas principais de produtos feitos a partir do propeno. Muitos deles são comuns no cotidiano, como os plásticos e as resinas, obtidos a partir da acrilonitrila, que é produzida por meio da reação do propeno com oxigênio e amônia. A acrilonitrila é especialmente aplicada na indústria têxtil e na produção de fibras plásticas e adesivos. O isopropanol (álcool isopropílico) é obtido da hidratação do propeno, sendo muito utilizado no preparo de cosméticos, solventes para resinas, vernizes, gomas e óleos. Os derivados glicerol, propileno glicol e óxido de propileno também são importantes produtos petroquímicos, utilizados na fabricação de espumas de poliuretano, resinas de poliéster, plastificantes, xaropes e detergentes.

Figura 1.9 | Rotas dos principais produtos petroquímicos obtidos a partir do propeno

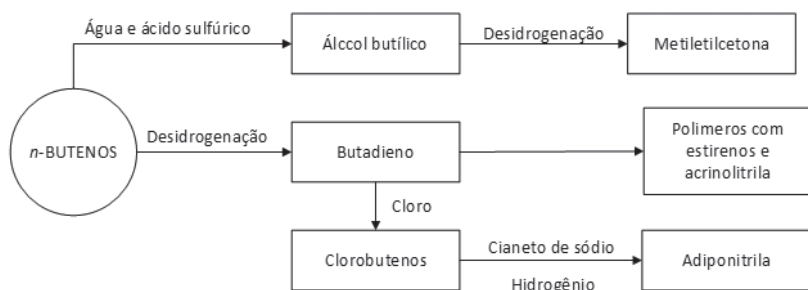


Fonte: adaptada de Shreve & Brink Jr. (1980, p. 621).

Os butenos e o butadieno são obtidos como subprodutos dos processos de produção do eteno por meio das reações de craqueamento catalítico ou térmico. Apesar de apresentarem menor expressão na quantidade de produtos formados, é possível identificar produtos importantes a partir destas olefinas, entre elas a adiponitrila, um dos precursores do *nylon*, o metil-*terc*-butil-éter (MTBE) e o etil- *terc*-butil-éter (ETBE), que é obtido pela reação de eterificação do isobuteno com o metanol (para formar o MTBE) e o etanol (para formar o ETBE), ambos utilizados como aditivo à gasolina para aumento da octanagem.

O MTBE é usado como aditivo da gasolina desde a década de 1970, porém, devido ao aumento no preço do metanol e à polêmica sobre seus efeitos danosos à saúde e ao meio ambiente, foi gradativamente substituído pelo etil-*terc*-butil-éter (ETBE), produzido pela reação do isobuteno com o etanol. O uso do etanol como matéria-prima trouxe vantagens principalmente por poder ser obtido de fontes renováveis e ser menos tóxico que o metanol. As Figuras 1.10 e 1.11 mostram alguns importantes produtos feitos a partir do *n*-buteno e do isobuteno, respectivamente.

Figura 1.10 | Rotas dos principais produtos petroquímicos produzidos a partir do *n*-buteno

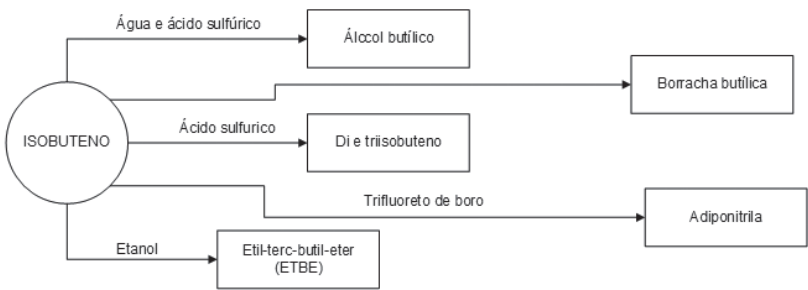


Fonte: adaptada de Shreve & Brink Jr. (1980, p. 621).

Pelo processo de oxidação dos butenos produz-se o anidrido maleico, que atua como modificador das propriedades dos plásticos e também é intermediário para a síntese de inseticidas e regulador

do crescimento de plantas. O anidrido maleico é muito utilizado nas indústrias farmacêuticas, no processo de produção de detergentes e defensivos agrícolas.

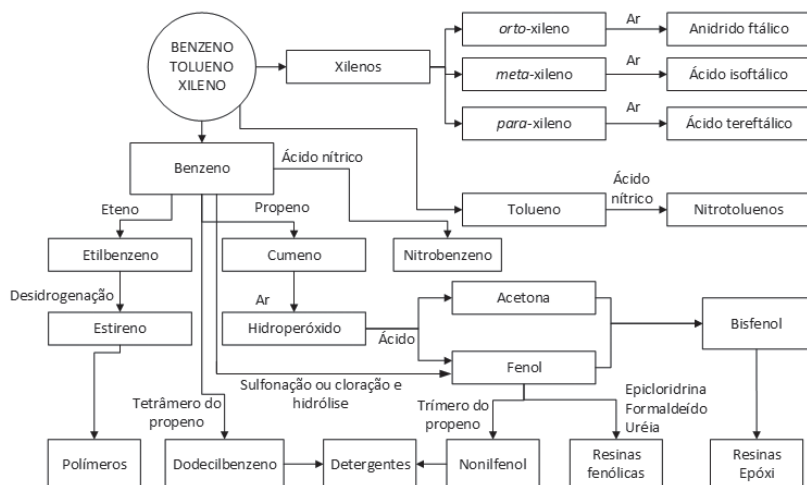
Figura 1.11 | Rotas dos principais produtos petroquímicos obtidos a partir do isobuteno



Fonte: adaptada de Shreve & Brink Jr. (1980, p. 621).

Quando você estudou os processos de reforma catalítica, viu que os produtos benzênicos (BTXs) podem ser obtidos a partir do fracionamento das correntes leves da reforma catalítica. Os BTXs são matérias-primas de várias aplicações, como mostrado na Figura 1.12. O etilbenzeno, por exemplo, além de ser muito utilizado na produção de solventes e corantes, é precursor do estireno, matéria-prima para elastômeros, plásticos e resinas. Um polímero derivado do estireno é o isopor, um poliestireno expandido, e sua formação se dá pela adição de moléculas semelhantes. Na formação do poliestireno a dupla ligação entre os átomos de carbono do estireno é quebrada e se formam duas novas ligações simples, que resultam na ligação dos carbonos de uma molécula com outra desse mesmo composto, formando o polímero. O BTX isopropilbenzeno (industrialmente conhecido como cumeno) é precursor na produção de fenol, resinas epóxi, policarbonatos, ácido acetilsalicílico, plastificantes, de herbicidas e nitrobenzeno (usado na síntese de anilina, empregada na indústria farmacêutica). Este composto também está envolvido na fabricação de borracha, na obtenção de corantes e em materiais fotográficos. Por sua vez, o dodecilbenzeno é matéria-prima na fabricação de detergentes biodegradáveis.

Figura 1.12 | Rotas dos principais produtos petroquímicos produzidos a partir dos produtos benzênicos



Fonte: adaptada de Shreve & Brink Jr. (1980, p. 622).



## Assimile

O isopropilbenzeno é um hidrocarboneto aromático de fórmula  $C_9H_{12}$  e industrialmente é conhecido como cumeno. Trata-se de um líquido incolor inflamável, cujo ponto de ebulição é de 152 °C. Ele tanto participa da rota do propeno como também na do benzeno. A produção comercial do cumeno se dá por meio da reação catalítica do benzeno com a adição do propeno. Quase todo o cumeno que é produzido em escala industrial é convertido em peróxido de cumeno, que é um intermediário na formação de outros compostos químicos e importantes para a indústria, como o fenol e a acetona.

A corrente de xilenos é composta por três isômeros que se diferem pela ligação do grupo metil nas posições *orto*, *meta* e *para* no anel benzênico. Por serem isômeros, apresentam praticamente as mesmas características físico-químicas, o que dificulta a sua separação por meio de colunas de destilação. O uso de colunas de adsorção com peneiras moleculares do tipo zeólitos é muito comum nas indústrias petroquímicas para a purificação do meta-xileno. O ácido tereftálico, obtido a partir do *para*-xileno, é utilizado na produção do polietileno tereftálico, comumente chamado de PET, material de garrafas plásticas. O ácido isoftálico purificado, que por sua vez é obtido a partir do *meta*-

xileno, é largamente utilizado na produção de resinas de poliéster, porém, nos últimos tempos, foi amplamente aplicado também como copolímero na produção do PET.



### Pesquise mais

Você aprendeu até agora que os principais químicos intermediários produzidos a partir do refino do petróleo são, na sua maioria, aplicados ao conforto humano para a produção de plásticos. Visite site da Abiplast e observe a variedade de utilidades dos diversos tipos de plásticos:

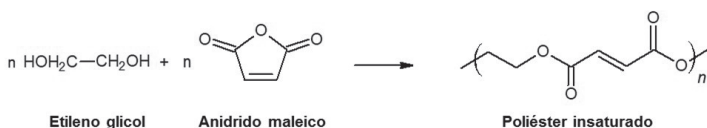
Associação Brasileira da Indústria do Plástico. Disponível em: <<http://www.plasticotransforma.com.br/inovacao/>>. Acesso em: 11 nov. 2017.

Os plásticos são classificados de diversas maneiras. De acordo com a aplicação, podem ser agrupados em: termostáveis e termoplásticos, solúveis em óleo e produtos proteicos. Quanto a sua origem, podem ser agrupados em: resinas naturais, derivados de celulose, produtos proteicos e resinas sintéticas. Em geral, as resinas sintéticas são formadas na polimerização por condensação ou por adição. As resinas produzidas por condensação são do tipo termoestáveis, ou seja, transformam-se em um produto praticamente indifusível ou insolúvel depois da cura. Já as resinas sintéticas são formadas por adição ao tipo termoplásticas, capazes de ser rapidamente amolecidas pelo calor e endurecidas pelo frio. As duas reações de polimerização são diferentes entre si.

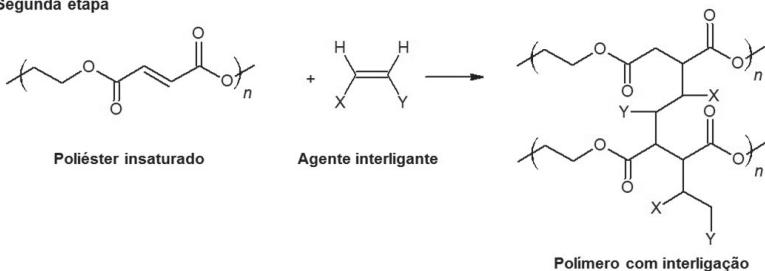
O polímero produzido por reações de condensação tem unidades estruturais periódicas, nas quais falta algum átomo que está presente nos monômeros originais de sua formação. A reação ocorre mediante a combinação de duas ou mais unidades, com a eliminação de uma pequena molécula (usualmente água, metanol ou cloreto de hidrogênio). A Figura 1.13 mostra a reação de polimerização da produção de resinas de poliéster, que é um exemplo de polimerização por condensação. A reação apresenta duas etapas: a primeira corresponde à condensação de um anidrido e de um álcool para formar uma resina solúvel; a segunda ocorre com a adição de um agente de interligação para formar uma resina termoestável.

Figura 1.13 | Reação de formação da resina de poliéster

**Primeira etapa**



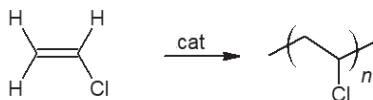
**Segunda etapa**



Fonte: adaptada de Shreve & Brink Jr. (1980, p. 522-523).

Por outro lado, o processo de polimerização por adição envolve uma série de reações que chegam a um polímero com uma unidade periódica idêntica a dos monômeros de origem. A Figura 1.14 mostra um exemplo bem conhecido de polimerização por adição, muito presente no cotidiano, que é a reação de polimerização de cloretos de vinila (mais conhecidos como PVC). Na reação, a ligação dupla entre os carbonos é rompida, permitindo, então, a formação de ligações simples entre as moléculas do cloreto de vinila.

Figura 1.14 | Reação de formação do cloreto de polivinila (PVC)



Fonte: elaborada pelo autor.



**Refleta**

Com o aumento da exploração dos reservatórios de petróleo brasileiros, principalmente com a descoberta de reservatórios no pré-sal, o cenário da oferta e demanda de produtos intermediários e de combustíveis fósseis poderá ser modificado. Dessa forma, algumas questões precisam ser respondidas: ocorrerá um aumento da oferta dos produtos petroquímicos?

Serão necessárias modificações nos parques de refino? O uso do etanol e biodiesel diminuirá a oferta de combustíveis fósseis, prevalecendo o uso do petróleo na produção de compostos intermediários?

## Sem medo de errar

Toda empresa, principalmente as de grande porte, como é o caso de indústrias petroquímicas, realiza avaliações de planejamento estratégico com o objetivo de orientar seu posicionamento no mercado. Este planejamento está muito ligado às áreas de produção que devem fornecer informações de processos e produção que servirão de dados básicos para a criação do planejamento estratégico industrial por parte das áreas ligadas à diretoria.

Seu gestor pediu que você fizesse uma avaliação das rotas de produção dos principais produtos. Esta avaliação servirá de base para o planejamento estratégico que definirá as principais atuações da empresa e quais produtos serão priorizados. Você deverá apresentar, na forma de tabela, as principais rotas de produtos desenvolvidos a partir do eteno, do propeno e dos aromáticos leves (benzeno, tolueno e xilenos - BTXs). Utilize como base o Quadro 1.7, mostrando a matéria-prima principal (que é o principal produto que inicia a rota química até chegar à aplicação final), os derivados básicos (que são os produtos transformados antes da formação do produto final) e, por fim, a aplicação do produto formado.

Imagine uma situação hipotética para o ano seguinte: as pesquisas de mercado apontam um aumento da produção do parque automobilístico do país. Isso significa que terá aumento, entre outros produtos, da produção de poliuretano, utilizado em estofados de carros. Assim, muito provavelmente a produção de tolueno deverá ser priorizada.

Quadro 1.7 | Aplicação dos principais intermediários do petróleo e sua rota de produtos

| Matéria-prima       | Derivados básicos                                | Produto final           | Aplicação                    |
|---------------------|--------------------------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| Eteno               |                                                  | Polietileno             | Plásticos em geral           |
| Eteno               | Óxido de etileno                                 | Etanolaminas            | Absorventes químicos         |
| Eteno               | Dicloreto de etileno                             | Cloreto de vinila       | Produção de PVC              |
| Eteno               | Etilbenzeno                                      | Estireno                | Borracha, látex, resinas     |
| Propeno             | Alcool isopropílico                              | Acetona                 | Solventes                    |
| Propeno             |                                                  | polipropileno           | Borrachas, fibras, plásticos |
| <i>n</i> -Buteno    | Butadienos                                       | Copolímeros do Estireno | Borrachas, fibras, plásticos |
| <i>n</i> -Butenos   | Butadienos                                       | adiponitrila            | Borrachas, fibras, plásticos |
| <i>n</i> -Butenos   |                                                  | Álcool butílico         | Plásticos e detergentes      |
| <i>iso</i> -butenos |                                                  | Copolímeros do isopreno | Borracha butílica            |
| <i>iso</i> -butenos |                                                  | ETBE                    | Aditivo para gasolina        |
| Bezeno              | Etil-benzeno                                     | Estireno                | Plásticos e fibras           |
| Bezeno              | Cumeno                                           | Bisfenol                | Resinas epóxi                |
| Bezeno              |                                                  | Fenol                   | Resinas fenólicas            |
| Benzeno             |                                                  | Dodecil benzeno         | Detergentes                  |
| Tolueno             | Nitrotolueno                                     | Diisocianato de tolueno | Espumas de poliuretano       |
| Xilenos             | <i>orto</i> , <i>meta</i> e <i>para</i> -xilenos | Ésteres metílicos       | Plásticos e solventes        |

Fonte: elaborado pelo autor.

### Produção de polímeros a partir do benzeno

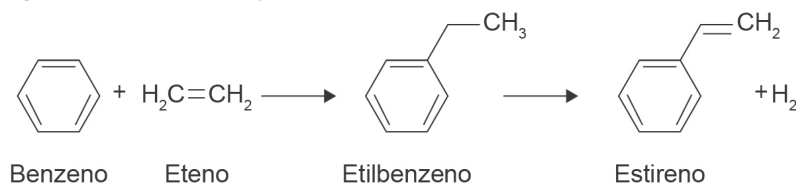
#### Descrição da situação-problema

Você trabalha em uma indústria petroquímica que produz uma grande variedade de intermediários de petróleo. Atualmente, a empresa deseja aumentar seu portfólio de produtos, inclusive produtos finais, como plásticos e resinas. O benzeno produzido pela empresa, antes totalmente vendido ao mercado, deverá agora ser matéria-prima para produção de polímeros, que têm valor agregado maior que o benzeno. Qual seria a rota de produção de um novo produto com maior valor agregado a partir da utilização do benzeno?

#### Resolução da situação-problema

O benzeno é matéria-prima para a produção de polímeros, neste caso o poliestireno. O poliestireno é um polímero produzido por meio da reação de polimerização de estireno. Trata-se de uma resina que apresenta alta flexibilidade e é de fácil deformação sob a ação do calor, por isso é classificado como uma resina termoplástica. Um dos exemplos do uso do poliestireno é em copos descartáveis, lacres e muitas embalagens de uso doméstico. A rota principal iniciará com a reação do benzeno, com o eteno produzindo como intermediário o etilbenzeno, que por desidrogenação é transformado no monômero estireno, que também pode ser chamado de fenilacetileno ou vinilbenzeno. Veja a rota de formação a seguir:

Figura 1.15 | Rota de formação do estireno



Fonte: elaborada pelo autor.

## Faça valer a pena

**1.** O eteno é um dos mais importantes intermediários nas indústrias petroquímicas e é matéria-prima para a produção do polietileno, um dos plásticos mais utilizados no mundo. A aplicação do polietileno é bastante variada, destinada à fabricação de filmes plásticos, embalagens, componentes automotivos, isolamento de cabos, tubos e roupas. Em uma refinaria existem várias formas de produção do eteno, e uma delas é o craqueamento catalítico de frações de baixo peso molecular.

O que se pode afirmar com relação à produção de eteno?

- a) O eteno é um hidrocarboneto parafínico, com dois carbonos produzidos na destilação atmosférica do petróleo.
- b) Frações de nafta são destiladas, produzindo gasolina de alta octanagem, que é um processo intermediário para a produção do eteno.
- c) Quanto menor for o peso molecular da matéria-prima maior será a concentração de eteno produzido em processos de craqueamento.
- d) A produção de eteno é preferencial quando a matéria-prima dos fornos de craqueamento for de alto peso molecular.
- e) O eteno é um produto aditivo que é utilizado para dar resistência a plásticos, como o polietileno.

**2.** O craqueamento catalítico do tipo *Fluid Catalytic Cracking* (FCC) é uma importante unidade de produção de nafta e gasolina, porém também produz frações de olefinas de baixo peso molecular necessárias às petroquímicas de transformação, como o eteno, o propeno, os butenos e outras. A demanda por produtos petroquímicos, principalmente esses intermediários, fez com que unidades como estas fossem modificadas para dar preferência à produção de olefinas de baixo peso molecular. A transformação do FCC em *Deep Catalytic Cracking* (DCC) é feita utilizando catalisadores especiais, condições severas de temperatura e pressão e altas razões de catalisador/carga para dar preferência às reações de craqueamento e produzir frações de olefinas com porcentagem maior que às encontradas no FCC.

De acordo com o exposto, é possível concluir que:

- a) A demanda por gasolina diminuiu ao longo do tempo.
- b) Eteno, propeno e isobuteno substituíram as frações de nafta e gasolina.
- c) A transformação de FCC para DCC serve principalmente para produzir naftas de melhor qualidade.
- d) Ocorreu um aumento da demanda de produtos plásticos, como garrafas, caixas, fitas e outros similares, os quais são derivados das olefinas leves.
- e) Apenas o eteno teve sua fração aumentada com a utilização do DCC.

**3.** Polietilenotereftalato é um polímero termoplástico que possui propriedades de alta resistência, por isso muito utilizado na fabricação de garrafas plásticas de refrigerantes e sucos, comumente chamadas de garrafas PET. O ácido tereftálico reage com o etileno glicol para a formação do polietileno tereftálico. Vários intermediários petroquímicos participam da cadeia de produção do ácido tereftálico.

Qual das alternativas a seguir apresenta intermediários petroquímicos que participam da rota de produção do ácido tereftálico?

- a) Propeno – estireno – polietileno – ácido tereftálico.
- b) BTXs – xilenos – *para*-xileno – ácido tereftálico.
- c) Eteno – polietileno – *para*-xileno – ácido tereftálico.
- d) Benzeno – tolueno – estireno – ácido tereftálico.
- e) n-butenos – Benzeno – polietileno – ácido tereftálico.

# Referências

ABIPLAST. **Movimento plástico transforma**. Disponível em: <<http://www.plasticotransforma.com.br/inovacao/>>. Acesso em: 11 nov. 2017.

BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. **Processamento de petróleo e gás natural**. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

BRASIL. **Produção de petróleo e gás chega a 2,8 milhões de barris**. 2017. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2017/07/producao-de-petroleo-e-gas-chega-a-2-8-milhoes-de-barris/>>. Acesso em: 17 out. 2017.

CARDOSO, L. C. **Petróleo do poço ao posto**. Rio de Janeiro: Qualitymark, 2005.

DUTTON INSTITUTE. **Fluid catalytic cracking**. 2014. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=LRy5wJg9XVc>> Acesso em: 11 nov. 2017.

ISTO É. Exportação de petróleo do Brasil tem recorde pelo segundo mês seguido, diz Opep. **Estadão Conteúdo**, [on-line], mar. 2017. Disponível em: <<http://istoe.com.br/exportacao-de-petroleo-do-brasil-tem-recorde-pelo-segundo-mes-seguido-diz-opep/>>. Acesso em: 11 nov. 2017.

PETROBRAS. **Entenda a octanagem**. Disponível em: <<http://gasolina.hotsitespetrobras.com.br/petrobras-podium/entenda-a-octanagem>>. Acesso em: 11 nov. 2017.

———. **Refinarias**. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/>>. Acesso em: 11 nov. 2017.

PLANELLES, M. Acabou a era da gasolina? **El País**, [on-line], set. 2017. Disponível em: <[https://brasil.elpais.com/brasil/2017/09/22/ciencia/1506075705\\_547083.html](https://brasil.elpais.com/brasil/2017/09/22/ciencia/1506075705_547083.html)>. Acesso em: 11 nov. 2017.

SHREVE, R. N.; BRINK JR., A. **Indústrias de processos químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. v. 1.

SZKLO, A. S. **Fundamentos do Refino do Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

THOMAS, J. E. et al. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.



# Indústria carboquímica e uso de gases

## Convite ao estudo

Pode não ser comum no seu cotidiano e até mesmo você não veja ou não tenha acesso a indústrias que envolvem a produção de carboquímicos, porém essa indústria teve e ainda tem uma posição importante na produção de energia e químicos. Ela foi precursora da indústria petroquímica, que utilizou muito de suas tecnologias e operações de transformações para o refino do petróleo, produção de combustíveis e produção de gases industriais.

Desde os anos de 1700, o carvão teve grande importância nos Estados Unidos, sendo queimado nas máquinas a vapor, de modo que a energia gerada produzia vapor. Esse uso se destacou nos trens a vapor, contribuindo significativamente para ligar o país entre pontos distantes. Apesar de ser uma tecnologia antiga e haver formas que podem substituí-la, você verá nesta unidade que ainda é utilizada e que contribui para a economia em vários países no mundo. Por falar em energia, além dos produtos carboquímicos, você aprenderá especificamente sobre os gases combustíveis e industriais e encontrará similaridades tanto de matéria-prima como de produtos formados nas três seções.

Em sua atuação profissional, você deve estar apto a resolver problemas industriais que envolvem as tecnologias existentes nas indústrias carboquímicas (no uso de carvão), de gases combustíveis e gases industriais. Para isso, atuará em uma indústria petroquímica que está em grande expansão e novas unidades serão instaladas e projetadas, principalmente na área de conversão termoquímica e catalítica. Nesta empresa, você será parte de um grupo responsável por vários projetos de implantação e expansão das plantas. Inicialmente, será

necessário apresentar um projeto de geração de energia que irá colocar as unidades em funcionamento. Com as plantas operando, seu desafio será utilizar o gás natural excedente para gerar energia de uma maneira menos agressiva ao meio ambiente. Por último, conforme previsto no início da expansão, novos reservatórios de petróleo foram encontrados, aumentando ainda mais a disponibilidade de gás natural. Neste ponto, pensando em obter os gases hidrogênio e monóxido de carbono com bons rendimentos, você deverá definir os pontos de atenção para evitar reações indesejadas.

Nesta unidade, serão estudados os gases combustíveis advindos tanto do petróleo quanto do carvão, que também tem grande importância. Além disso, você conhecerá mais sobre o refino de petróleo voltado para a produção de grande parte dos gases combustíveis, dando ênfase a sua utilização em processos e obtenção de produtos químicos. Além dos gases combustíveis, existem aqueles que não são combustíveis, formando um grupo específico que apresenta outras funções. Estes gases são utilizados principalmente em processos industriais, como siderurgia, refino de petróleo, aplicações médicas, fabricação de fertilizantes, semicondutores, entre outros.

Bons estudos!

## Seção 2.1

### Carvão

#### Diálogo aberto

A indústria de carvão é mais antiga que a de petróleo, porém muitas das tecnologias que foram usadas na indústria de carvão foram adaptadas ou serviram como base para novos processos da indústria do petróleo. Praticamente todos os produtos petroquímicos formados utilizando a rota do petróleo também podem ser feitos usando o carvão mineral. Por exemplo, o combustível líquido que pode ser utilizado é o alcatrão, produzido como subproduto da coqueificação do carvão mineral.

A empresa petroquímica em que você trabalha está em grande expansão, abrindo novas unidades. Este processo inclui unidades completamente novas e, para que comecem a funcionar, é necessário criar projetos para produção de energia. Uma das alternativas encontradas pelo grupo de profissionais que atua no processo de projetos no qual você faz parte foi a utilização de carvão mineral. Neste grupo, sua tarefa é elaborar um relatório apontando qual combustível deve ser utilizado na geração de energia a partir de carvão.

Um dos pontos de sua implementação é a caldeira a óleo que, a partir daí, produzirá eletricidade para algumas unidades da indústria. Qual combustível deve ser utilizado? Qual é o processo de obtenção deste combustível?

No relatório, descreva o processo que será aplicado, para que sua implementação seja facilitada. Aproveite e indique os outros produtos e subprodutos que poderão ser encontrados nesta rota de produção.

Para lhe auxiliar na resolução do problema, nesta seção, você verá os processos de destilação destrutiva do carvão mineral,

coqueificação do carvão, destilação do alcatrão do carvão, do negro de fumo e negro do carvão. Para consolidar seu conhecimento, serão apresentados os fluxogramas do processo, equipamentos e as reações envolvidas.

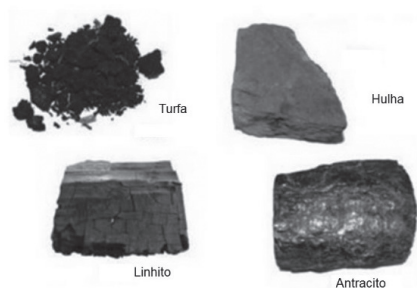
Bons estudos!

## Não pode faltar

Muito provavelmente você já esteve ou fez um churrasco que utilizou carvão, porém o tipo de carvão utilizado é o vegetal, produzido pela queima da madeira. Outra forma de carvão é o de fonte mineral, que também é um material sólido, poroso, de fácil combustão e capaz de gerar grandes quantidades de calor. É formado por um longo processo natural, denominado encarbonização, pelo qual substâncias orgânicas, sobretudo vegetais, foram submetidas à ação da temperatura terrestre durante cerca de 250 a 300 milhões de anos e transformam-se em carvão mineral, que fica depositado em jazidas geológicas e a mineração é o processo de retirada deste material do subsolo.

O carvão mineral é o mais importante combustível sólido e pode ser classificado em quatro tipos, que são: linhito, betuminoso, sub-betuminoso e o antracito. As classes são organizadas de acordo com o tempo geológico da jazida, que é proporcional ao teor de carbono existente. Assim, o carvão linhito apresenta um teor de carbono abaixo de 70%, o carvão betuminoso apresenta teor de carvão próximo a 70%, o carvão sub-betuminoso tem teor de carbono próximo a 90% (o carvão betuminoso e o sub-betuminoso também são chamados de "hulha") e, por último, o antracito apresenta teor de carbono em uma média de 96%. A Figura 2.1 mostra a forma como se apresentam as classes de carvão na natureza. Observe que existe a classe da turfa, que ainda não é considerada carvão, correspondendo ao início da encarbonização, quando a matéria orgânica ainda está sofrendo a ação de bactérias e condições físicas e químicas até se tornar linhito.

Figura 2.1 | Tipos de carvão mineral encontrados na natureza



Fonte: <<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/hulha.htm>>. Acesso em: 4 dez. 2017.

O poder energético do carvão aumenta de acordo com a quantidade de carbono em sua constituição. Você já percebeu que quanto mais carbono uma substância possui, mais poder de combustível ela tem?

Veja o caso do antracito, que é considerado um combustível valioso em virtude da sua combustão limpa. Os principais empregos para o carvão betuminoso são na combustão para geração de energia e para carbonização, visando ao coque, ao alcatrão e ao gás de coqueria. O carvão de antracito, quando triturado, também é muito utilizado na combustão em suspensão em termelétricas, em virtude da elevada eficiência térmica com que pode ser queimado e do baixo custo da operação e manutenção.

Na queima do carvão pulverizado, a moinha de cinzas (fração sólida do carvão que não é queimada) é arrastada da fornalha e carregada juntamente com os gases de combustão. Esta moinha fina é removida do gás de chaminé por um precipitador eletrostático, sendo aproveitada na construção civil para produção de tijolos.



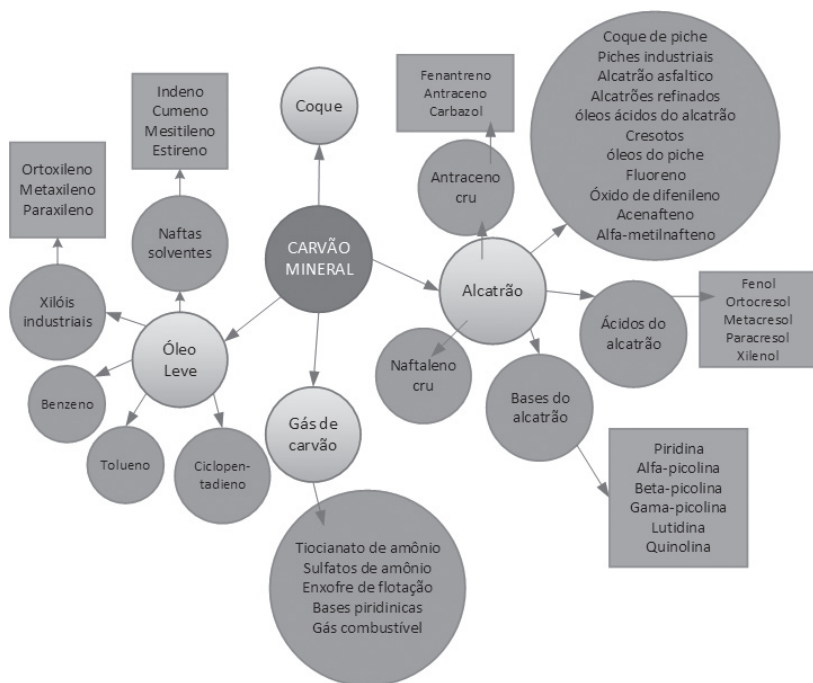
**Refleta**

Você aprendeu que o carvão de antracito apresenta maior concentração de carbono em sua constituição. Sabendo disso, você usaria este carvão para fazer churrasco, no lugar do carvão vegetal?

Você se lembra dos produtos obtidos a partir do petróleo?

A origem do carvão mineral é parecida com a do petróleo, então, os produtos produzidos a partir do carvão mineral também apresentam similaridades. Observe a Figura 2.2 e verifique que existem produtos idênticos aos obtidos pelo refino do petróleo.

Figura 2.2 | Principais produtos químicos obtidos a partir do carvão mineral



Fonte: adaptada de Shreve e Brink Jr. (1980, p. 60).

Nas indústrias carboquímicas em que o carvão mineral é a principal matéria-prima, os produtos químicos provenientes do carvão eram, em princípio, e na maior parte, conseguidos a partir de destilação destrutiva. Neste processo, obtinham-se principalmente compostos aromáticos, em especial benzenos, toluenos, xilenos, naftalenos e metilnaftalenos.

O carvão mineral constitui a maior reserva mundial de matéria-prima orgânica concentrada e serve não só como fornecedor de substâncias, mas também como fonte barata de energia e calor, que são necessários para os processos. Além disso, pode substituir o petróleo em lugares nos quais existe escassez do óleo para a produção de substâncias petroquímicas ou o fornecimento de matérias-primas básicas de muitas indústrias essenciais, como de corantes, remédios, pesticidas e outros.

A destilação destrutiva do carvão mineral (também chamada de “pirólise térmica”, ou “coqueificação”) é uma separação em frações por aquecimento na ausência de ar, convertendo o carvão em diversos

produtos sólidos, líquidos e gasosos. A natureza e a quantidade de cada produto dependem da temperatura usada na pirólise, assim como da espécie do carvão. Na prática, as temperaturas dos fornos de carvão natural são mantidas acima de 899 °C, mas a faixa de operação estende-se de 454 a 982 °C. O produto principal, por peso, é o coque. Quando se usam temperaturas na faixa de 454 a 704 °C, o processo é conhecido como carbonização a baixa temperatura. A carbonização acima de 899 °C é denominada carbonização a altas temperaturas.

Na carbonização à baixa temperatura, a quantidade de produtos gasosos é menor que dos produtos líquidos, enquanto que na carbonização a altas temperaturas o rendimento de produtos gasosos é maior que o dos produtos líquidos, sendo relativamente baixa a produção de alcatrão (SHREVE; BRINK JR., 1980).

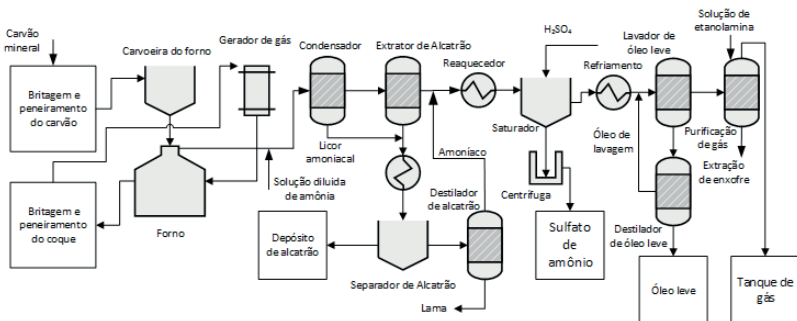
Como você pode observar pela Figura 2.2, o alcatrão tem uma grande importância industrial por ser fonte de hidrocarbonetos aromáticos, como fenóis, naftalenos, cresóis, antracenos e piches. Os produtos gasosos são hidrogênio, metano, etileno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, amônia e nitrogênio. Além disso, os diversos produtos do coque são conhecidos coletivamente como coprodutos ou subprodutos do carvão.

Os dois tipos principais de coqueificação usam as retortas em colmeia ou as retortas de recuperação. O primeiro é um método primitivo que entrou em desuso, dando lugar aos fornos de recuperação devido à evolução tecnológica. Os fornos de colmeia são constituídos por uma câmara de tijolos da mesma forma que uma colmeia, com uma abertura de carga no topo da abóbada e uma outra de descarga na periferia da parte inferior da parede. O carvão é introduzido pela abertura da abóbada e espalhado internamente. Depois, os gases expelidos do carvão misturam-se ao ar que entra pelo topo da comporta de descarga e entram em combustão. Assim, o calor gerado é suficiente para pirólise e para a destilação (SHREVE; BRINK JR., 1980).

Os fornos de recuperação industriais compreendem uma câmara estreita usualmente de 11 a 12 m de comprimento e 4 m de altura, com a largura diminuindo de 42 a 45 cm numa extremidade, e até 37 a 40 cm na outra. A carga dos fornos é de 16 a 24 toneladas de carvão. Estes fornos são usados para carbonizar grandes quantidades de carvão, sendo construídos em baterias com 10 a 100 retortas; cada

retorta compreende uma câmara dentro do forno. Na Figura 2.3 está representado um esquema geral de um forno de recuperação com seus diversos acessórios, seguido do tratamento inicial dos subprodutos.

Figura 2.3 | Fluxograma simplificado de um processo de coqueificação utilizando fornos de recuperação



Fonte: adaptada de Shreve e Brink Jr. (1980, p. 62).

Os fornos de coque de recuperação são construídos utilizando tijolos refratários com dutos de aquecimento entre as retortas. As retortas do forno operam intermitentemente, de maneira que a bateria produz gás de forma contínua. A operação se inicia com uma carga de carvão finamente britado que cai através das bocas de enforcamento para dentro do forno com paredes que estão numa temperatura de aproximadamente 1100 °C. A superfície do carvão na retorta é nivelada e as bocas de carga são fechadas. O aquecimento prossegue até que a coqueificação seja completa e tenha terminado a evolução de material volátil. A temperatura média no centro da carga, no final do período de aquecimento, é usualmente da ordem de 1000 °C e a temperatura média dos canais calefatores é da ordem de 1300 °C. As temperaturas dependem das condições da operação, do tempo de coqueificação, da largura da retorta, da espécie do carvão, do teor de umidade e da granulação da carga. Os fornos de recuperação são operados visando à produção de coque da melhor qualidade para a siderurgia e para a obtenção de alcatrão e gás. Depois de terminar a coqueificação, abrem-se as portas das extremidades das retortas e toda a massa da carga, que neste momento está incandescente, é empurrada para fora por um êmbolo desenformador. O coque cai numa vagonete, que recebe a carga de uma só retorta (SHREVE; BRINK JR., 1980).

O gás proveniente da destilação destrutiva do carvão, juntamente às partículas líquidas arrastadas, passa ascendentemente por uma tubulação ligada a todas as retortas. Este canal é conhecido como coletor principal. Quando o gás deixa a retorta é pulverizado com uma solução diluída de amônia, para que ocorra uma condensação parcial do alcatrão e da amônia do gás. Os gases e líquidos avançam juntos pelo coletor até um tanque de decantação, onde ocorre a separação de acordo com a densidade. Uma parte do licor amoniaco retorna por bombeamento aos coletores, auxiliando a condensação. O restante vai para a retorta de amônia, libertando-se do amoníaco para posterior combinação química no saturador. O gás que deixa o saturador é enviado para um sistema de lavagem que utiliza um óleo de petróleo conhecido como óleo *straw*, que recircula em uma torre de absorção para separar frações de amônia ainda existentes e o óleo leve. A partir daí o gás é enviado para um sistema de extração e purificação para retirada de enxofre mediante o uso de uma solução de etanolamina em torres de lavagem.

Todo o alcatrão produzido é conduzido a tanques de armazenamento para os destiladores de alcatrão ou para ser usado como combustível. Ele apresenta uma capacidade calorífica de aproximadamente de 8600 kcal/kg, enquanto que o etanol anidro apresenta 6400 kcal/kg. O alcatrão do carvão é uma mistura de muitos compostos químicos, na sua maioria aromáticos, e varia consideravelmente de constituição. É um coproduto da pirólise do carvão mineral. A quantidade e a qualidade de alcatrão obtido nesta operação são variáveis, dependendo da taxa de produção dos fornos e da natureza do carvão utilizado. A densidade relativa varia de 1,15 a 1,2, e a quantidade de alcatrão varia de 30 a 80 litros por tonelada de carvão.



### Assimile

Você já percebeu que o carvão mineral produz praticamente os mesmos produtos que o refino do petróleo e que as indústrias petroquímicas são bem mais difundidas que as carboquímicas? Dessa forma, o carvão mineral hoje em dia é mais utilizado para produção de energia em termoelétricas por meio da sua combustão.

O negro de fumo é um derivado a partir do carvão mineral, produzido pela queima de alcatrão em atmosfera de baixa concentração de ar

até conseguir uma fuligem. Esta fuligem é prensada e calcinada a uma temperatura de 1000 °C e depois moída até se transformar em um pó muito fino, que pode ser misturado com piche, dando origem a uma massa plástica que é matéria base para produção de escovas de carvão, muito utilizadas em manutenção de máquinas elétricas. Também é muito utilizado na produção de eletrodos usados em arcos elétricos ou em refletores cinematográficos ou holofotes.

O negro de carvão é um outro produto carbonáceo sólido, apresentado na forma de partículas muito pequenas e esféricas com diâmetros na ordem de 10 a 75 nm. Cada partícula é constituída na forma de feixes de microcristais. É muito utilizado nos produtos de borracha, principalmente os pneumáticos, e também como pigmentos na produção de plásticos escuros, vernizes e tintas. Sua obtenção se dá pela coleta da fumaça negra resultante da queima de resíduos de unidades de craqueamento catalítico ou da destilação do alcatrão em fornalhas a óleo. A coleta é feita por meio de filtros e os finos resultantes formam aglomerados na forma final de pelotas de aproximadamente 0,2 a 0,7 mm.



### Exemplificando

Você já usou lápis grafite, certo? Muito provavelmente já verificou que ele é feito de carvão!

O negro de fumo é um produto da cadeia do carvão mineral obtido a partir da queima do alcatrão e apresenta coloração cinza cintilante. Esta coloração é o que diferencia o grafite produzido a partir de negro de fumo.

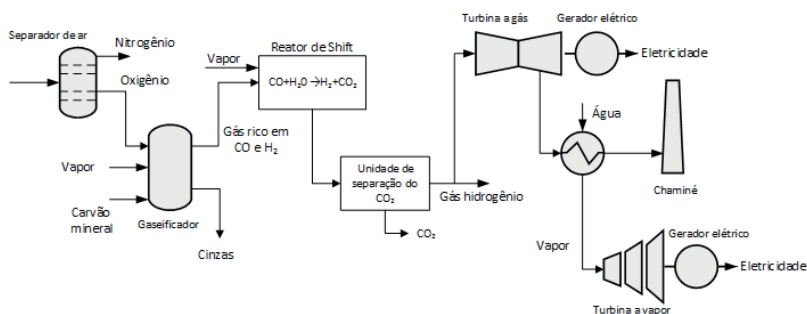
Com o avanço da tecnologia do petróleo, os produtos químicos provenientes das indústrias carboquímicas foram perdendo espaço, principalmente por conta dos altos custos envolvidos. Atualmente, o carvão mineral é, em sua maioria, utilizado na produção de gás de síntese e na produção de energia elétrica por meio da sua combustão. A gaseificação é o processo termoquímico de converter um insumo sólido ou líquido num gás com características basicamente combustíveis, por meio de sua oxidação parcial a temperaturas intermediárias, isto é, temperaturas acima das recomendadas nos processos de pirólise e abaixo das recomendadas nos processos de combustão.

O processo de gaseificação pode ser realizado com oxigênio puro ou simplesmente com ar atmosférico, e a escolha do método depende

principalmente do uso final do gás obtido. Como você pode observar, por meio da Figura 2.4, o material carbonoso sólido pode também ser gaseificado na presença de quantidades relativas de vapor de água superaquecido, sendo incorporadas ao agente de gaseificação, o oxigênio ou o ar, com o objetivo principal de produzir uma mistura gasosa especial, conhecida como gás de síntese, basicamente rica em hidrogênio e monóxido de carbono.

O gás produzido a partir da gaseificação do carvão mineral tem muitas aplicações práticas, desde a combustão em motores alternativos de combustão interna e turbinas a gás para a geração de energia mecânica e elétrica, para geração direta de calor, ou como matéria-prima na obtenção de combustíveis líquidos, tais como diesel, gasolina, metanol, amônia, hidrogênio e outros produtos químicos, a partir de processos de síntese química catalítica.

Figura 2.4 | Processo simplificado da gaseificação de carvão mineral



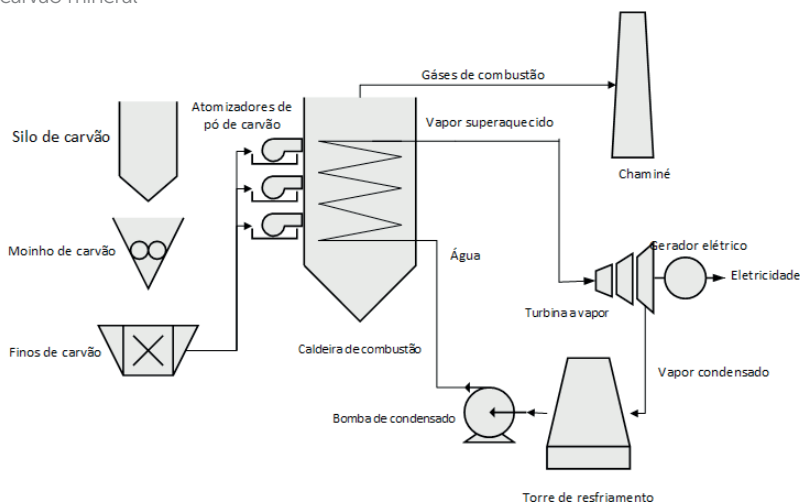
Fonte: adaptada de Lora e Nascimento (2004, p. 720).

O principal produto da gaseificação apresenta-se como uma mistura dos gases: monóxido de carbono, gás hidrogênio, dióxido de carbono, metano, traços de enxofre, outros hidrocarbonetos leves e impurezas. A composição final do gás proveniente da gaseificação dependerá, entre outros aspectos, das condições de operação, como temperatura, pressão, tempo de residência e características da matéria-prima (matérias voláteis, carbono fixo, cinzas, enxofre etc.).

Atualmente, a principal aplicação do carvão mineral no mundo é a geração de energia elétrica por meio de usinas termelétricas. Em segundo lugar vem a aplicação industrial para a geração de calor (energia térmica) necessário aos processos de produção, tais como

secagem de produtos e fabricação de cerâmicas e vidros. Quando é usado para produção de energia elétrica, como apresentado na Figura 2.5, o carvão mineral é acumulado em pilhas e transportado por esteiras até um triturador e as frações mais finas são pulverizadas para dentro da fornalha da caldeira, sendo injetadas por meio de queimadores. Dentro da caldeira, a partir do calor produzido pela queima do carvão pulverizado, produz-se vapor superaquecido, que é fornecido à turbina na qual é produzida eletricidade.

Figura 2.5 | Processo simplificado da produção de energia elétrica a partir do carvão mineral



Fonte: adaptada de Lora e Nascimento (2004, p. 640).

De acordo com dados da Agência Internacional de Energia (International Energy Agency – IEA), o carvão é a fonte mais utilizada para geração de energia elétrica no mundo, uma média de 41% da produção total (ANEEL, 2008). Sua participação na produção global de energia primária, que considera outros usos além da energia elétrica, é de 26%. A IEA também aponta que o minério manterá posição semelhante nos próximos 30 anos.



**Pesquise mais**

O interesse no carvão natural teve um aumento a partir da década de 1970, devido à grande variação do preço do petróleo. Com relação ao

carvão mineral, os preços desta commodity registraram movimentos suaves a partir do ano 2000.

A principal restrição à utilização do carvão é o forte impacto socioambiental, porém tecnologias mais limpas estão sendo desenvolvidas para mitigar esta realidade, principalmente na geração de energia elétrica a partir do carvão mineral. Você pode ter acesso a mais informações sobre este assunto material a seguir:

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas da Energia Elétrica do Brasil**. 3. ed. Brasília: Aneel, 2008. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas3ed.pdf>>. Acesso em: 4 dez. 2017.

## Sem medo de errar

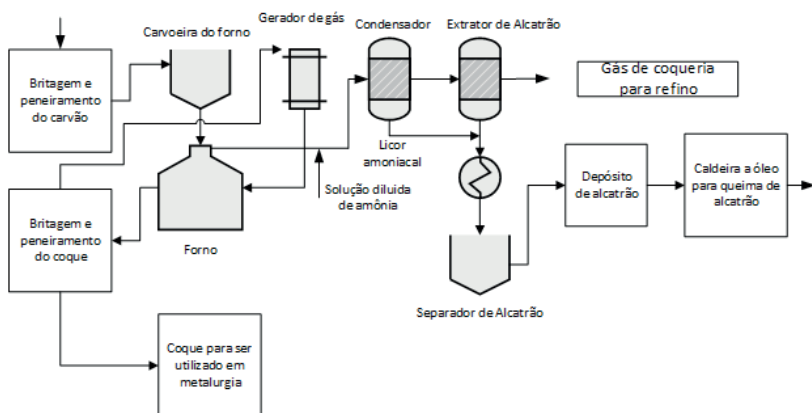
Na petroquímica em que você trabalha, você faz parte de um grupo responsável por vários projetos de implantação e deve criar um relatório com informações iniciais. A fim de gerar energia a ser utilizada no início da operação das novas plantas, neste relatório, você deve apontar qual combustível derivado do carvão será utilizado e quais os outros produtos e subprodutos deste processo que poderão vir a ser úteis à empresa.

O carvão é constituído basicamente de átomos de carbono, principalmente quando se utiliza a classe do antracito. Como a petroquímica tem disponibilidade de carvão mineral, um dos processos poderá, além de gerar combustível líquido para utilização na caldeira, produzir subprodutos que poderão ter outras finalidades. Pelo fluxograma de processo apresentado pela Figura 2.6 é possível produzir alcatrão a partir do carvão mineral, por meio do processo de coqueificação.

Seguindo o fluxograma apresentado, a operação se inicia com uma carga de carvão moído, que é introduzido nas retortas de carvão. É promovido o aquecimento das retortas para que ocorra a coqueificação. Depois de terminar a coqueificação, abrem-se as portas das extremidades das retortas e toda a massa da carga é empurrada para fora por um êmbolo desenformador. O coque cai numa vagonete e pode ser levado para estoque.

Do gás proveniente da destilação destrutiva do carvão, ou coqueificação, é retirado o alcatrão, por meio de um extrator de alcatrão. Lembrando que alcatrão é um excelente combustível e será obtido em quantidade suficiente para ser utilizado na alimentação da caldeira, gerando a energia necessária.

Figura 2.6 | Processo simplificado de produção de alcatrão



Fonte: adaptada de Shreve e Brink Jr, (1980, p. 62).

Todo o alcatrão produzido pode ser conduzido a tanques de armazenamento ou para ser usado como combustível. Para isso, utiliza-se uma caldeira a óleo.

O alcatrão do carvão é uma mistura de muitos compostos químicos, na sua maioria aromáticos, e varia consideravelmente de constituição, assim, o refino do alcatrão também é uma opção, caso a empresa deseje aumentar a sua rentabilidade.

Outro subproduto que pode ser utilizado nesta operação é o coque produzido pelas retortas, servindo para empresas metalúrgicas.

Você deve detalhar estas informações no relatório, encaminhando para que outra equipe realize os cálculos de dimensionamento da caldeira de acordo com a energia que deverá ser gerada.

### Produção de eletricidade com a queima de carvão mineral

#### Descrição da situação-problema

O mundo precisa de energia e, apesar de ser uma das matérias-primas mais antigas, a queima do carvão mineral é também um dos processos de produção de eletricidade mais baratos, principalmente nos países que têm grandes reservas deste carvão. Imagine que você trabalha em uma mineradora que descobriu recentemente uma grande jazida de carvão mineral, porém a localização da jazida é longe de linhas de transmissão de eletricidade. Você faz parte da equipe que deverá produzir soluções para produção e uso otimizado de energia. O carvão extraído não poderia gerar a energia a ser consumida na própria mina? Neste caso, qual processo você irá propor para que seja produzida energia elétrica nesta nova mina de carvão mineral?

#### Resolução da situação-problema

Você sabe que a energia elétrica é um insumo imprescindível no dia a dia das pessoas. Nos processos industriais, a energia elétrica também é importante, principalmente quando indústrias precisam ser montadas em lugares distantes dos centros de distribuição de energia. Porém a empresa em que você trabalha é uma mineradora que descobriu uma jazida de carvão. Um dos processos para produção de eletricidade a partir do carvão mineral é a produção de vapor superaquecido por meio de uma fornalha de queima de carvão mineral pulverizado. Esse vapor é direcionado para uma turbina a vapor que, por meio de um gerador elétrico acoplado, pode produzir energia elétrica para ser utilizada nas instalações industriais.

## Faça valer a pena

**1.** O carvão mineral é formado por um longo processo natural pelo qual substâncias orgânicas, principalmente vegetais, foram submetidas à ação da temperatura do subsolo durante cerca de 250 a 300 milhões de anos. O carvão mineral fica depositado na forma de jazidas geológicas, extraído por meio da mineração.

Qual das alternativas a seguir corresponde ao nome do processo geológico de formação do carvão mineral?

- a) Encarbonização.
- b) Carbonização.
- c) Coqueificação.
- d) Mineração.
- e) Pirólise.

**2.** O alcatrão é produzido pela destilação destrutiva ou pirólise do carvão mineral e é matéria-prima para muitos compostos químicos, na sua maioria aromáticos. Para a produção destes químicos, o alcatrão de carvão mineral passa por um processo de destilação, com o objetivo de obter, por meio de um fracionamento, produtos finais comerciáveis valiosos em frações diferentes. Os produtos químicos da destilação do alcatrão podem ser utilizados na fabricação de produtos intermediários para produção de remédios, tintas, plásticos e outros.

Qual das alternativas a seguir apresenta aplicação do alcatrão de carvão mineral?

- a) Produção de coque e combustível.
- b) Produção de naftas e coque metalúrgico.
- c) Uso como óleo lubrificante e combustível.
- d) Produção de aromáticos e uso como combustível.
- e) Uso como redutor em altos fornos e combustível.

**3.** O processo de gaseificação do carvão mineral produz um gás rico em monóxido de carbono e hidrogênio. A partir do processamento específico deste gás, é possível utilizá-lo em diversas aplicações, como na combustão em motores para produção de energia mecânica e elétrica, ou para geração direta de calor. Por meio de processos de síntese química catalítica, é possível gerar produtos como diesel, gasolina, metanol, amônia, hidrogênio, entre outros. O aumento de plantas de gaseificação cresceu consideravelmente a partir do ano 2000, principalmente devido ao aumento da eficiência de conversão.

De acordo com enunciado, qual alternativa apresenta o cenário de energia a partir do carvão atualmente?

- a) O processo de gaseificação do carvão mineral substituiu o processo de queima do carvão mineral em fornalhas para produção de energia elétrica.

- b) Com o avanço da tecnologia de refino do petróleo, os processos a partir do carvão mineral deram lugar a outras tecnologias, principalmente a gaseificação e a queima em fornalhas para produção de energia.
- c) A destilação do alcatrão surgiu da necessidade de produzir um gás combustível para ser utilizado em térmicas.
- d) As plantas termoelétricas usam a energia resultante dos fornos de coqueamento para produção de hidrogênio.
- e) Nas plantas de gaseificação de carvão mineral produz-se o alcatrão, que é queimado em termelétricas para produção de energia.

## Seção 2.2

### Gases combustíveis

#### Diálogo aberto

Os gases combustíveis fazem parte do cotidiano de todas as pessoas e você pode ver isso no fogão da sua casa, nos estabelecimentos comerciais que utilizam grandes cilindros de gases combustíveis e até em veículos que foram modificados para utilizar o gás natural. Além disso, muitos noticiários já divulgaram que a energia produzida por termoeletricas que utilizam gás natural como combustível apresenta uma alternativa quando os reservatórios hídricos estão com nível baixo. Isso mostra a importância de ter esse gás combustível como segunda opção.

No contexto de aprendizagem desta unidade, você está trabalhando em uma empresa petroquímica que está investindo em modificações e melhorias nos processos. Para isso, novas unidades estão sendo instaladas e projetadas. Como a indústria sempre precisa de energia na forma de eletricidade, no início das operações, foi instalada uma caldeira utilizando o carvão mineral como combustível para produzir eletricidade. Entretanto, com a partida de novas unidades de refino ocorreu um aumento da produção de gás natural. Agora, há uma quantidade de gás natural processado, que é suficiente para a produção de insumos e intermediários (produtos dessa linha), e também existe um excedente que pode ser utilizado para outros objetivos.

Você participa de um grupo de profissionais responsáveis por vários projetos de implantação e está trabalhando em um projeto para substituição ao carvão mineral. Quais modificações você poderia propor para a produção de eletricidade na empresa? Quais seriam as unidades e processos de pré-tratamento do novo combustível? De que forma é possível reaproveitar as unidades de caldeira e geração de eletricidade? Nas indústrias petroquímicas, sempre existe uma grande preocupação em utilizar o mínimo de insumos. Utilize as informações disponíveis durante a seção para

ser capaz de resolver problemas similares, utilizando os gases combustíveis como fonte de energia.

Nesta seção, você estudará sobre os gases naturais e gases sintéticos, assim como os gases de coqueria, de água e de gerador. Verá, ainda, os gases liquefeitos do petróleo. Durante toda a seção, serão apresentadas algumas informações importantes sobre fluxograma de processo e equipamentos.

Bons estudos!

## Não pode faltar

Como você já percebeu, a energia move o mundo. De fato, nos dias atuais, não se vive sem energia, pois ela está presente no carro, na preparação dos alimentos, para aquecer e nas empresas, que a utilizam para produzir. Da mesma forma que o petróleo que você estudou na unidade anterior, o gás natural também é uma grande fonte de energia e matéria-prima para produção de diversos produtos similares aos que são produzidos com o refino do petróleo.

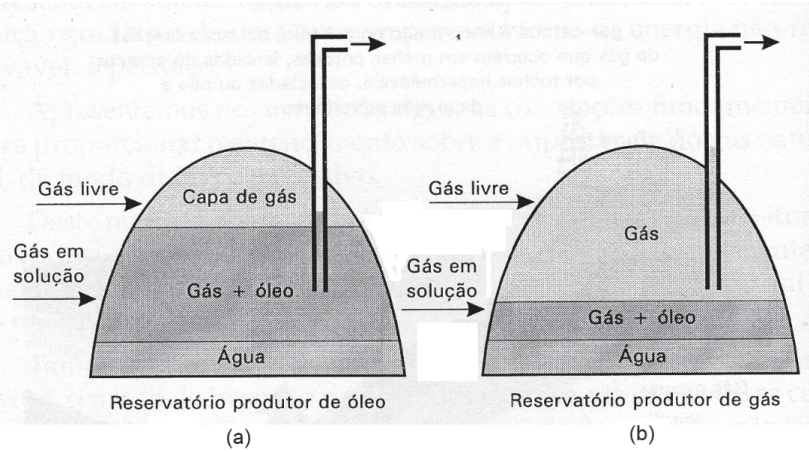
São várias as vantagens apresentadas pelo gás natural, como a aplicação direta nos mercados industriais, comerciais, residenciais e automotivos. Devido ao grau de pureza, o gás natural produz uma queima limpa e uniforme, emitindo menos compostos de enxofre e particulados, quando comparado a outros combustíveis fósseis. Desse modo, tendo em vista a grande dependência do mercado pelos combustíveis fósseis, a indústria do gás natural está em constante crescimento, visto que suas reservas possuem aproximadamente os mesmos volumes. Só no Brasil, com a descoberta do pré-sal, as taxas médias de crescimento do consumo de gás natural só aumentam a cada ano. De acordo com a Empresa de Pesquisas Energética (EPE), a produção líquida de gás natural no país crescerá 55% nos próximos 10 anos (VALOR ECONÔMICO, 2017).

O gás natural (GN) pode ser descrito como uma mistura de hidrocarbonetos em fase gasosa, quando presente nas rochas reservatórios (sedimentares), e que continua em estado gasoso, quando transportado para as condições atmosféricas de temperatura e pressão. Você já aprendeu que os hidrocarbonetos são compostos orgânicos constituídos basicamente pelos elementos carbono e hidrogênio e, conforme suas características, podem ser agrupados em classes (aromáticos, parafínicos, naftênicos etc.). Vale observar

que a quantidade de átomos de carbonos para o gás natural varia entre 1 a 12, já em relação ao petróleo esse intervalo pode atingir até 60 átomos.

O gás natural está presente nos reservatórios geológicos que podem ser reservatórios produtores de gás e/ou produtores de petróleo, conforme mostrado pela Figura 2.7. Ele pode estar na forma não associada, ou seja, livre da “massa” de petróleo e extraído diretamente, ou na forma associada, misturado ao petróleo. Neste caso, o gás natural é obtido a partir da destilação atmosférica do petróleo.

Figura 2.7 | Esquema do reservatório de gás natural: (a) associado; (b) não



Fonte: Cardoso (2005, p. 118).

O Quadro 2.1 mostra a composição média percentual do gás natural na sua forma não associada, associada e processada. Esta última corresponde ao gás natural produzido a partir das unidades de refino do petróleo. Observe, também, que o metano é o composto de maior concentração do gás natural.

Quadro 2.1 | Composição típica do gás natural

| Elementos | Associados | Nº de Associados | Processados |
|-----------|------------|------------------|-------------|
| Metano    | 81,57      | 87,12            | 88,56       |
| Etano     | 9,17       | 6,35             | 9,17        |
| Propano   | 5,13       | 2,91             | 0,42        |
| isobutano | 0,94       | 0,52             | -           |

|                      |      |      |      |
|----------------------|------|------|------|
| n-Butano             | 1,45 | 0,87 | -    |
| isopentano           | 0,26 | 0,25 | -    |
| n-Pentano            | 0,30 | 0,23 | -    |
| Hexano               | 0,15 | 0,18 | -    |
| Heptano e superiores | 0,12 | 0,20 | -    |
| Nitrogênio           | 0,52 | 1,13 | 1,20 |
| Dióxido de carbono   | 0,39 | 0,24 | 0,65 |

Fonte: adaptado de Cardoso (2005, p. 119).

Os principais hidrocarbonetos presentes no gás natural não possuem cor, nem cheiro e são extremamente inflamáveis. Um dos mais simples e preponderante é o metano ( $\text{CH}_4$ ). Além do metano, existem outras proporções significativas de hidrocarbonetos, como o etano, propano e butano. Presente também no gás natural, o etano é utilizado em diversas aplicações industriais, como no processo de desidrogenação (retirada de hidrogênio), para ser convertido em eteno, que é utilizado na produção do plástico polietileno, já visto nas seções anteriores.



### Exemplificando

O gás natural liquefeito (GNL) é utilizado como combustível para automóveis. Você já deve ter visto algum automóvel com um grande cilindro metálico adaptado em seu porta-malas. Quando é utilizado para automóveis, o GNL recebe o nome de GNV (gás natural veicular), mas ambos têm a mesma composição. Sua queima é reconhecidamente uma das mais limpas, quase sem emissão de monóxido de carbono.

O butano é aplicado em sistemas de refrigeração, como o sistema de refrigeração presente na sua geladeira. Além disso, é utilizado nas indústrias de borrachas sintéticas e plásticos e na produção de polibutadienos. Junto com o propano, é um dos principais componentes do gás liquefeito de petróleo (GLP), obtido pelo processamento do gás natural.

O GLP é uma mistura formada por hidrocarbonetos de três ou quatro carbonos (pro-pano, propeno, isobutano, n-butano e buteno), que podem ser liquefeitos e comprimidos em tanques, cilindros ou botijões, para serem vaporizados lentamente por meio de uma válvula. As residências brasileiras utilizam cerca de 80% do GLP produzido.

O gás natural pode ser transportado no estado gasoso através de gasodutos ou em cilindros de alta pressão na forma de gás natural comprimido. Pode também ser transportado em estado líquido na forma de gás natural liquefeito em navios denominados metaneiros e em caminhões especiais. A forma liquefeita é interessante, pois permite o transporte a longas distâncias e o armazenamento em áreas próximas ao consumo.



### Reflita

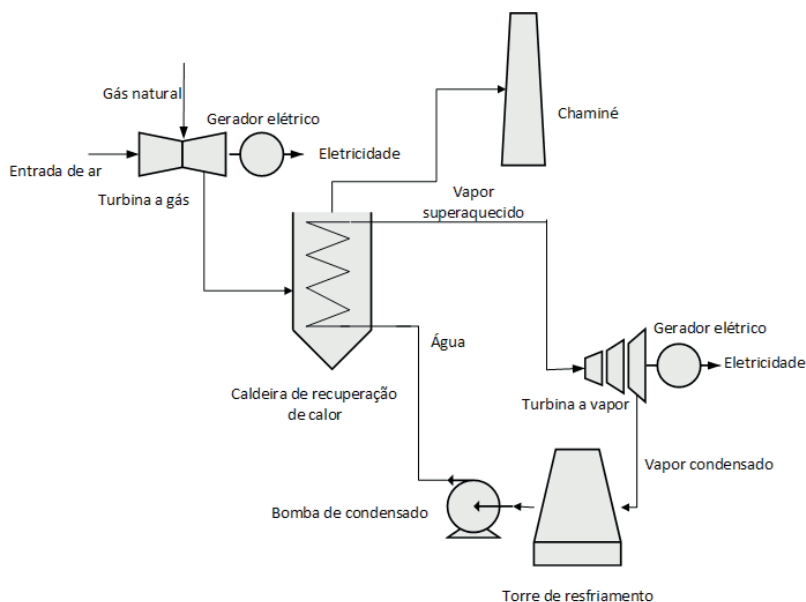
Para liquefazer o gás natural, é necessário resfriá-lo até  $-160^{\circ}\text{C}$ , reduzindo seu volume em até 600 vezes para armazená-lo em tanques criogênicos. Nesta produção de gás natural liquefeito (GNL), gasta-se energia na etapa de liquefação?

Segundo Cardoso (2005), o gás natural possui diversas aplicações, tais como:

- **Alimentação direta:** combustível direto para uso térmico residencial, comercial ou industrial; para geração de potência de acionamento em termelétricas; ou em processos industriais.
- **Siderúrgica:** usado como redutor siderúrgico no processamento de minérios.
- **Produção de combustível sintético:** utilizado como matéria-prima nos processos de produção de combustíveis sintéticos, como gasolina, nafta, óleo lubrificante, diesel etc., com qualidade próxima e até superior aos produzidos pelos processos de refino do petróleo.
- **Produção de produtos petroquímicos:** usado como matéria-prima para produção de eteno, propeno e buteno que servem de insumos para fabricação de fibras sintéticas, borrachas sintéticas e plásticos, com vantagens em relação aos produzidos por meio do refino de petróleo, devido à redução de impactos ambientais.

O gás natural ainda é utilizado em turbinas a gás para geração de eletricidade combinada com a recuperação de calor para produção de energia térmica, tecnologia conhecida como cogeração. Como você pode verificar na Figura 2.8, as unidades de cogeração a gás natural geralmente utilizam turbinas a gás com gerador elétrico acoplado ao seu eixo, caldeiras de recuperação e turbinas a vapor, também com gerador elétrico acoplado.

Figura 2.8 | Esquema simplificado de uma termelétrica a gás natural com cogeração



Fonte: elaborada pelo autor.



### Assimile

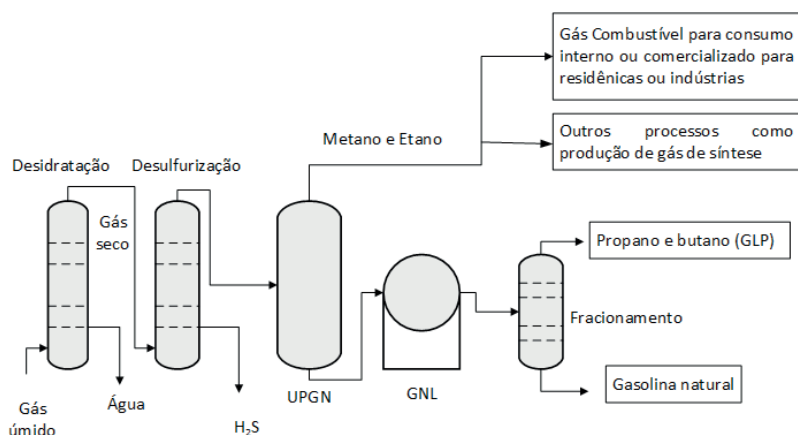
Você já deve ter ouvido nos jornais que a conta da energia elétrica vai aumentar por motivo da utilização da bandeira vermelha. Além disso, já sabe que a maior parte da energia elétrica produzida no Brasil é vinda das centrais hidrelétricas que possuem uma tarifa baixa. Porém, nos meses de baixo volume de chuvas, os reservatórios diminuem a sua capacidade de produção de energia elétrica. É neste momento que são acionadas as usinas termelétricas a gás natural para assegurar o abastecimento. A produção de eletricidade, dessa forma, é mais cara que por hidrelétrica, caracterizando a classificação da bandeira vermelha.

A obtenção do GLP pode ser realizada por dois processos: pelo refino do petróleo, por meio da destilação atmosférica, e pela extração e processamento nas unidades de produção de gás natural (UPGNs).

A Figura 2.9 mostra um esquema do processamento do gás natural em refinarias petroquímicas, realizado por meio das UPGNs.

Inicialmente, o gás natural é desidratado para retirada de vapor d'água existente, que, presente nas correntes, causa corrosão tanto nos dutos como nas unidades de refino. Esta operação pode ser realizada em colunas de absorção utilizando soluções de TEG (trietilenoglicol) ou materiais absorventes, como a alumina, sílica-gel e peneiras moleculares. Caso o gás natural esteja contaminado com compostos de enxofre, é utilizado um processo de desulfurização em colunas de absorção utilizando soluções de aminas (DEA/MEA – dietanolaminas ou monoetanolaminas).

Figura 2.9 | Esquema simplificado do refino do gás natural em UPGNs



Fonte: adaptada de Santos et al. (2002, p. 83).



## Assimile

Você aprendeu que o petróleo é aquecido e fracionado em uma torre de destilação atmosférica que extrai os componentes de acordo com suas densidades, separando-os por meio do ponto de ebulição. Assim, dá-se origem ao gás natural, ao GLP, à gasolina, à nafta, aos solventes, aos querosenes, além dos resíduos, como os asfáltênicos. Uma unidade que também produz GLP é a unidade de craqueamento catalítico (FCC).

Dependendo da refinaria em que está instalada a UPGN, podem ser utilizados processos diferentes de separação, como: condensação simples, que remove os hidrocarbonetos mais pesados pela redução

de temperatura; adsorção refrigerada, que utiliza óleo adsorvente a alta pressão e baixa temperatura; turbo expansão, que diminui a temperatura do gás por meio de uma turbina de condensação; e expansão de Joule-Thomson, que ocorre com a compressão do gás a alta pressão. Após isso, utiliza-se uma válvula que ocasiona a redução da pressão e diminuição da temperatura.



### Assimile

Você já deve ter sentido o “cheiro” do GLP, não é mesmo? Na verdade, o gás de cozinha, composto basicamente de GLP, é inodoro e o cheiro que você sente quando tem algum vazamento é resultado da introdução de compostos a base de enxofre no mesmo. Assim, quando se tem um vazamento, o odor característico do enxofre faz com que este processo seja percebido de forma rápida, evitando acidentes.

O resultado final é a produção de gás natural residual (metano e etano), GLP e fração com altas concentrações de compostos que têm mais de 5 carbonos, chamada de “gasolina natural”, que é utilizada como combustível ou matéria-prima em outras unidades da refinaria. Os produtos da UPGN (GN, GLP e gasolina natural) podem ser comercializados ou convertidos em outros produtos se forem utilizados processos semelhantes aos do refino de petróleo com a finalidade de rearranjar as moléculas de seus principais componentes: metano, etano, propano e butano. Ainda é possível liquefazer o gás natural desidratado e dessulfurizado, resultando em gás natural liquefeito (GNL).

Além do gás natural e GLP que você acabou de estudar, outro bastante difundido atualmente é o ar-propano, gás natural substituto, ou gás natural sintético (GNS). Ele é resultado de uma mistura do GLP com o ar e pode ser utilizado como uma alternativa em substituição ao gás natural, em caso de indisponibilidade.

É importante que o gás sintético apresente capacidade calorífica semelhante ou superior ao gás substituído. A utilização do índice de Wobbe, que é uma propriedade do gás individual, permite comparar um gás original (por exemplo, o gás natural) com um gás de substituição (gás sintético), como apresentado no Quadro 2.2. Se dois gases combustíveis diferentes possuírem um índice Wobbe

semelhante, eles produzirão uma quantidade igual de calor em um processo de queima. A equação que define o índice de Wobbe é apresentada a seguir:

$$W_s = PCS / (d_{ar})^{0,5} \tag{Eq. 2.1}$$

Sendo que:  $W_s$  = índice de Wobbe superior; PCS = poder calorífico superior;  $d_{ar}$  = densidade do gás em relação ao ar.

Quadro 2.2 | Comparação dos diferentes índices de Wobbe do GN, GLP e GNS

| Gás | PCS (kcal/m³) | $d_{ar}$ | $W_s$ (kcal/m³) |
|-----|---------------|----------|-----------------|
| GN  | 9400          | 0,636    | 11770           |
| GLP | 26798         | 1,878    | 10555           |
| GNS | 14257         | 1,467    | 11770           |

Fonte: Costa (2009, p. 3).

No início do século XX, quando a tecnologia da extração de gás natural e petróleo ainda não estava totalmente desenvolvida, alguns gases combustíveis eram provenientes do carvão mineral, como o gás de água, de gerador e de coqueria. O gás de água era produzido como a primeira etapa de produção do gás de síntese, utilizando o carvão como matéria-prima, mistura de monóxido de carbono e hidrogênio produzidos pela reação catalisada entre um hidrocarboneto e a água. O gás de síntese, além de ser matéria-prima nas unidades de hidrotratamento e hidrocrackeamento das refinarias e das indústrias petroquímicas, é também muito utilizado como gás combustível. Nas refinarias de petróleo, a forma mais comum de produzir gás de síntese é por meio do processo industrial de reforma catalítica a vapor do gás natural.

A produção de gás de água era realizada pela reação do vapor de água sobre o coque ou carvão incandescente em temperatura de aproximadamente 1000 °C. O gás de gerador era produzido pela passagem de ar e vapor por um leito de coque combustível quente, produzindo assim um gás rico em  $CO_2$ ,  $CO$  e  $H_2$ . A produção deste tipo de gás foi precursora do gás de síntese, hoje obtido a partir da reforma a vapor de metano, por exemplo.

Na seção anterior, quando você estudou o carvão como fonte de energia, aprendeu sobre o gás de coqueria. Como observado no Quadro 2.3, este gás corresponde a um combustível rico em hidrogênio, nitrogênio, metano e  $\text{CO}_2$ , que, em sua maioria, é sintetizado a partir da gaseificação por pirólise da hulha e de outros carvões minerais. É restrito à indústria siderúrgica e sua principal função é o aquecimento de forno de forjaria, além dos processos de laminação e tratamento térmico. Também pode ser utilizado em processos de produção de energia em usinas termelétricas.

Quadro 2.3 | Composição do gás de coqueria

| Constituintes                          | Fração volumétrica média (%) |
|----------------------------------------|------------------------------|
| Metano                                 | 33,9                         |
| Monóxido de Carbono                    | 6,8                          |
| Hidrogênio                             | 47,3                         |
| Dióxido de Carbono                     | 2,2                          |
| Nitrogênio                             | 6,0                          |
| Outros (enxofre, água e contaminantes) | 3,8                          |

Fonte: adaptado de Perry e Green (1984, p. 19).



### Pesquise mais

Assim como o petróleo, os gases combustíveis apresentam uma infinidade de conteúdo que pode ser explorado. Inúmeras são as aplicações industriais possíveis do gás natural. Novas tecnologias estão sempre sendo desenvolvidas de acordo com as necessidades do mercado e é importante que você se mantenha atualizado com novos processos industriais e novas formas de utilização do gás natural.

Utilize o endereço do GASNET, página eletrônica que sempre apresenta novidades sobre a área de gases combustíveis, principalmente com relação às novas tecnologias de refino. Ainda é possível fazer o download de aplicativos para acessar o conteúdo pelo celular.

GASNET. Disponível em: <<http://www.gasnet.com.br/index.asp>>. Acesso em: 8 dez. 2017.

Devido às melhorias de processos projetadas na petroquímica que você trabalha, novas unidades de refino foram construídas e, com isso, ocorreu um aumento da produção de gás natural processado. Com gás natural em excesso, você poderá, agora, criar alternativas para produção de energia elétrica e substituir o combustível atual, que é o carvão mineral.

Quando se constrói uma refinaria, umas das primeiras unidades a ser montada é a unidade de utilidades, que será responsável pelo fornecimento de água tratada, ar comprimido, vapor e eletricidade. Primeiro, é interessante que a produção de eletricidade seja feita por meio de uma caldeira (termoelétrica) com flexibilidade de queimar diferentes combustíveis, sejam eles sólidos (carvão ou biomassa), líquidos (óleo combustível) ou gases (gás natural ou gás de síntese). Uma forma de utilizar este excedente de gás natural e substituir o fornecimento de energia elétrica, por meio da utilização do carvão mineral, é a produção de energia elétrica com a utilização da termoelétrica operando a gás natural. Dessa forma, algumas unidades da produção de eletricidade a carvão poderão ser aproveitadas, como a caldeira, a chaminé, os condensadores, as bombas e as turbinas a vapor.

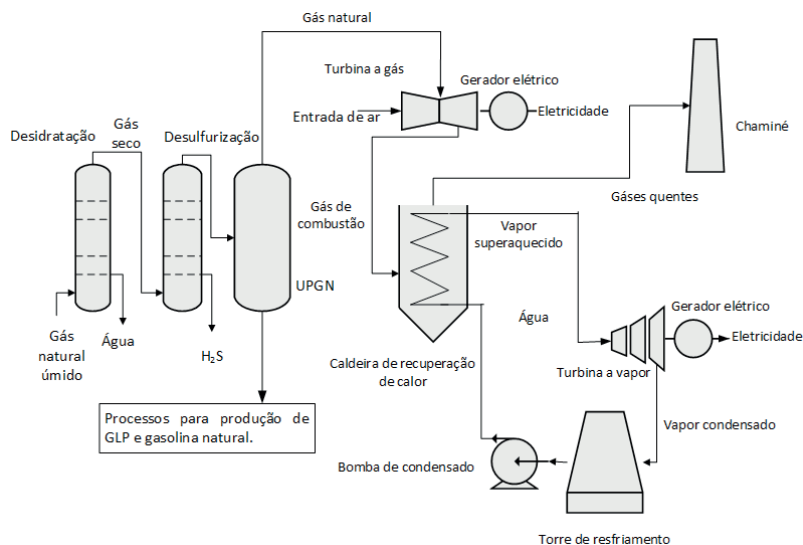
Para usar o gás natural excedente, novas unidades deverão ser propostas, principalmente quanto ao pré-tratamento, que corresponde às unidades de desidratação e dessulfurização. O gás seco e dessulfurizado deverá ser enviado à UPGN para separar o metano e propano, que será usado como matéria-prima de produção de eletricidade na unidade adaptada. Esta unidade deverá ser composta por três partes distintas: a turbina de combustão a gás natural (parecida com as que são utilizadas em aviões comerciais); uma unidade de recuperação de calor a partir dos gases de combustão da turbina; e uma turbina a vapor, que funcionará com o vapor gerado na unidade de recuperação de calor.

A turbina a gás será projetada para queimar gás natural, produzindo eletricidade por meio de um gerador acoplado. Assim, gases quentes de combustão deixarão a turbina a gás e serão direcionados para uma caldeira de recuperação, que transferirá seu calor para a água, transformada, depois, em vapor. O vapor gerado na caldeira de

recuperação será utilizado na turbina a vapor e, com um auxílio de um gerador, produzirá energia elétrica como segundo ponto de geração.

Essa seria uma alternativa para substituir o carvão mineral, diminuir o custo – visto que existe gás natural excedente – e aproveitar unidades existentes de produção de eletricidade. O esquema proposto poderá ser observado pelo fluxograma da Figura 2.10.

Figura 2.10 | Esquema simplificado de uma termelétrica a gás natural com cogeração



Fonte: elaborada pelo autor.

## Avançando na prática

### Limpeza do gás natural

#### Descrição da situação-problema

Na indústria petroquímica que você trabalha, foi instalada uma termoeletrônica para suprir as necessidades da indústria em energia elétrica. Esta termelétrica opera por meio da combustão do gás natural em turbinas a gás. Os gases de exaustão da turbina a gás são direcionados para uma unidade de recuperação de calor. A troca térmica de calor dos gases de exaustão com água líquida produz vapor superaquecido, que é utilizado em uma turbina a vapor e gera

mais eletricidade. Esta operação de aproveitamento do calor dos gases de exaustão é chamada de cogeração.

O gás natural utilizado é o associado, proveniente da destilação de petróleo bruto, e o processado, que é produzido em unidade de refino do petróleo. No entanto, foi verificado que o gás de exaustão da turbina a gás apresentou uma concentração elevada de dióxido de enxofre. Quais as causas deste problema e que soluções em relação aos processos de obtenção de gás natural utilizados podem ser dadas para solucionar o problema?

### **Resolução da situação-problema**

O gás natural processado, que é produzido pelas unidades de refino, como as de craqueamento catalítico ou unidades de hidrotratamento, não expõe a presença de enxofre em sua constituição porque, muito provavelmente, estas unidades possuem sistemas de limpeza que eliminam a quantidade de enxofre, já que o mesmo contaminaria os catalisadores que elas utilizam. Assim, é possível que o gás natural associado, após a sua separação do petróleo bruto, esteja contaminado com enxofre. Uma das soluções possíveis para a diminuição do dióxido de enxofre dos gases de exaustão é a eliminação do enxofre no gás natural após a sua separação do petróleo bruto. Para isso, deve ser utilizado o processo de desulfurização, que é feito por meio de colunas de absorção utilizando soluções de aminas, como a monoetanolamina (MEA) e a dietanolamina (DEA), como solvente.

### **Faça valer a pena**

**1.** Os combustíveis gasosos têm ampla aplicação nos processos industriais e, também, no cotidiano das pessoas como fonte de energia e calor. O gás natural, depois de refinado, é muito utilizado como um gás combustível nos processos industriais devido ao seu alto poder calorífico. A composição do gás natural é predominantemente hidrocarbonetos com números de carbono de 1 a 12.

De acordo com o apresentado sobre o gás natural, pode-se afirmar que:

- a) O composto de maior concentração no gás natural é o butano.
- b) O gás natural não associado é obtido por meio das unidades de refino do petróleo.

- c) O metano é o composto de maior concentração presente no gás natural, seguido do etano.
- d) A maior fonte de gás natural são os processos de reforma a vapor do metano.
- e) Quanto maior o peso molecular médio do gás natural, maior será a sua concentração de metano.

**2.** Parecido com o petróleo bruto, o gás natural é um importante insumo para a produção de energia e matéria-prima nos processos de separação e conversão. Os gases combustíveis com base em gás natural podem ser comercializados ou utilizados na própria refinaria.

Considerando o uso do gás natural, assinale verdadeiro ou falso para as afirmações a seguir:

- I. ( ) O gás natural é um composto, também chamado de gás metano.
- II. ( ) O gás natural sintético (GNS) é produzido por meio de uma mistura do GLP com o gás oxigênio.
- III. ( ) As unidades de processamento do gás natural são chamadas de UPGNs.
- IV. ( ) O GLP é o gás liquefeito do petróleo e pode ser produzido nas unidades de processamento de gás natural, sendo uma mistura do gás butano e propano na sua forma líquida.

Qual das alternativas a seguir apresenta a resposta correta?

- a) I-V, II-V, III-F, IV-F.
- b) I-F, II-F, III-V, IV-V.
- c) I-V, II-F, III-F, IV-V.
- d) I-F, II-V, III-V, IV-F.
- e) I-F, II-V, III-F, IV-V.

**3.** Uma refinaria petroquímica que opera com refino de petróleo e refino de gás natural simultaneamente precisa sempre de eletricidade para ser utilizada nas suas operações e unidades. É óbvio que é sempre vantajoso utilizar combustíveis produzidos na própria refinaria para produção de eletricidade, do que comprar óleo ou gás de fontes externas. De forma geral, a eletricidade das refinarias é produzida nas centrais de utilidade.

Com relação à geração de eletricidade com o gás natural, é correto afirmar que:

- a) O gás natural processado serve de carga das caldeiras de recuperação para produção de vapor.

- b) Turbinas de geração a gás são utilizadas para gerar eletricidade em petroquímicas e podem aproveitar o gás natural para isso.
- c) O gás natural processado pode ser encontrado como subproduto das turbinas de combustão a gás.
- d) Nas UPGNs, é separado o gás metano, que é chamado também de gás natural processado.
- e) O gás natural alimenta simultaneamente a turbina a gás e a turbina a vapor para produzir eletricidade em um sistema de cogeração.

## Seção 2.3

### Gases industriais

#### Diálogo aberto

Mais uma vez você terá a oportunidade de estudar produtos que estão a sua volta. É fácil perceber que, quando o clima está muito seco, aumenta o número de crianças atendidas em hospitais para fazer inalação, utilizando o gás oxigênio que é armazenado na forma líquida em tanques criogênicos. Além disso, você já deve ter visto aqueles grandes tanques brancos na área externa dos hospitais ou também escutado e lido alguma matéria sobre a utilização do hidrogênio como combustível, notando o quanto ele poderá ser importante, principalmente por sua característica sustentável.

Imagine agora que você trabalha em uma petroquímica que está em grande expansão e novas unidades estão sendo instaladas e projetadas, principalmente na área de conversão termoquímica e catalítica. Você faz parte de um grupo de engenheiros responsáveis por vários projetos de implantação. A descoberta de novos reservatórios de petróleo aumentou a quantidade de matéria-prima de entrada da refinaria, gerando um aumento na quantidade de gás natural. Para otimizar o uso deste gás, foi proposto criar projetos de conversão do gás natural em gás de síntese para produção de hidrogênio e dióxido de carbono.

A unidade de refino instalada para produzir o gás de síntese é a reforma a vapor (do inglês, *steam reforming*). Porém, na sua partida, foi verificada a presença de reações indesejadas e você deverá entregar um relatório com propostas de minimização deste problema. Quais são estas reações e que ações devem ser tomadas com relação à operação do processo, para que elas não apareçam? Dependendo das condições de operação, o processo de reforma catalítica pode produzir outros gases? Quais são os gases produzidos? A produção do gás hidrogênio é importante para a refinaria? Por que uma refinaria estaria interessada em produzir este gás?

Você precisa fornecer um fluxograma do processo de reforma, mostrando, também, a produção do gás de síntese. Assim, nesta seção, você vai estudar os gases industriais e irá verificar que muitos deles são produtos das unidades de refino de uma refinaria e petróleo. Com uma atenção especial ao gás de síntese, será possível conhecer esta tecnologia que produz gases como hidrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono.

O gás de síntese ainda pode ser precursor da produção de combustíveis de alta qualidade. Uma petroquímica proporciona um universo inteiro de possibilidades, com correntes que entram e saem de diversos processos, produção de diferentes insumos e grande geração de energia. É neste universo que você estará imerso.

## Não pode faltar

Em consequência do crescimento das atividades industriais ao longo do tempo, as fontes de energia e a obtenção de diversos produtos químicos se basearam na utilização de matérias-primas fósseis, como o carvão mineral, o gás natural e, principalmente, o petróleo. No entanto, a frase está sem sentido. Na verdade, dentro das indústrias petroquímicas, em unidades de refino, os gases industriais não são apenas produzidos, podem ser também empregados em diversos processos, como é o caso do gás hidrogênio. Outros gases industriais, como monóxido e dióxido de carbono, oxigênio e nitrogênio, também apresentam aplicações importantes no meio industrial, sendo utilizados como matéria-prima para a geração de outros produtos.

O dióxido de carbono possui uma extensa faixa de aplicação industrial, com sua utilização variando desde a indústria de alimentos até o processo de tratamento de efluentes. Na indústria de alimentos, por exemplo, ele é utilizado nos processos de carbonatação, congelamento e resfriamento, além de atuar nos mecanismos de controle de temperatura durante o transporte e armazenamento. No tratamento de efluentes, o  $\text{CO}_2$  é imprescindível em reações de neutralização ou redução de pH.



Muito provavelmente você já tomou refrigerante e sabe que o gás carbônico é utilizado para acidificar e gaseificar a bebida. Porém, este gás não é produzido nas indústrias de refrigerantes, sendo utilizado como matéria-prima para o produto final. Você já pensou qual é a principal fonte deste gás?

Já o nitrogênio é utilizado em tratamentos térmicos, pois suas características de gás inerte criam atmosferas protetoras. Este gás em estado líquido está a temperaturas extremamente baixas com relação ao ambiente e pode auxiliar no combate a incêndios e explosões durante os processos industriais. Por ser inerte, o nitrogênio também é muito utilizado para aumentar a vida útil dos alimentos e produtos químicos, criando uma atmosfera que impede a proliferação de microrganismos ou a oxidação. É também reagente importante na produção de amônia e fertilizantes.

Provavelmente, o oxigênio é o mais conhecido e difundido dos gases, sendo azulado em fase líquida e incolor em fase gasosa. Sua utilização envolve operações de corte de metais e processos à combustão. Na indústria de papel e celulose, por exemplo, ele é utilizado no processo de branqueamento da celulose, levando a fibra ao seu estado de cor natural, que é o branco. Outras aplicações desse gás são nas indústrias metalomecânicas, servindo de comburente de maçaricos para a soldagem. Nos hospitais, sua utilidade principal é nos respiradores artificiais em procedimentos médicos.

Os gases industriais, como nitrogênio, oxigênio, argônio, neônio, criptônio e xenônio, são obtidos do ar por criogenia utilizando a destilação fracionada. O ar é liquefeito e, então, seus componentes são separados por meio de criogenia a partir do processo de destilação fracionada, de acordo com seus respectivos pontos de ebulição. A etapa do processo de destilação fracionada compreende: compressão do ar atmosférico, pré-resfriamento com trocadores de calor, expansão adiabática pelo efeito de Joule-Thomson para liquefação do gás e a destilação fracionada.



## Exemplificando

O nitrogênio é mais volátil do que o oxigênio e ambos podem ser separados por meio de uma coluna de destilação. A separação entre o oxigênio líquido e o nitrogênio líquido na coluna de fracionamento atmosférico ocorre porque o nitrogênio entra em ebulição a  $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  e o oxigênio a  $-183,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a 1 atm. Essa diferença de  $12,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  permite que a separação fracionada dos dois líquidos ocorra em pressão atmosférica.

Um processo muito comum de produção de outro gás industrial envolve a conversão do metano em gás de síntese, que é uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, e pode ser utilizada para diversos fins, como produção de monóxido de carbono, gás hidrogênio e gás carbônico. Também serve de matéria-prima para síntese catalítica com o objetivo de produzir gás combustível ou líquidos combustíveis.

Você aprendeu na seção anterior que a gaseificação é um dos processos que produz gás de síntese e serve de fonte de energia elétrica ou combustível. Em seu processo podem ser utilizadas diferentes matérias-primas energéticas (óleos pesados, resíduos de refinaria, carvão, biomassa). No processo com as matérias-primas pesadas, geralmente ocorrem reações parciais para formar  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e traços de outros hidrocarbonetos além de impurezas, como  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{HCl}$ , que devem ser removidas antes das próximas unidades de refino ou unidade de utilização do gás de síntese.

A razão molar  $\text{H}_2/\text{CO}$  para o gás de síntese produzido a partir destes insumos tende a ser menor do que 0,7. Para a produção de combustíveis líquidos ou gás hidrogênio, essa razão justifica a produção de quantidades adicionais de  $\text{H}_2$ , por meio da reação de *shift* (que será estudada mais adiante). Por outro lado, o gás de síntese produzido pela gaseificação a partir do gás natural apresenta razões molares  $\text{H}_2/\text{CO}$  muito maiores do que as do gás de síntese produzido por gaseificação de insumos pesados. Isso se deve ao maior teor de hidrogênio por carbono do metano, que é o principal constituinte do gás natural.

A qualidade do gás produzido vai depender de diversos fatores, como o tipo de reator, agentes de gaseificação, além de parâmetros de operação (como pressão, temperatura e relação estequiométrica) obtidos entre o hidrogênio e o monóxido de carbono. Outro fator importante para o processo é a qualidade da matéria-prima, pois

a concentração de particulados, alcatrão e compostos sulfurados influenciam a qualidade do gás de síntese.

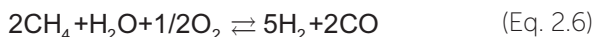
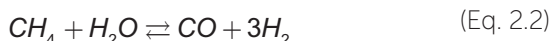
O gás de síntese pode ainda ser utilizado em célula combustível, que promete ser uma alternativa estratégica para a conversão de energia devido à alta eficiência energética e baixa poluição. Ultimamente, o gás natural é fonte preferencial para produção de  $H_2$  e gás de síntese. O processo da reforma do metano com vapor – que é uma reação catalítica endotérmica – é responsável por cerca de 50% da produção do  $H_2$ .

Outra forma de produzir gás de síntese é por meio do processo industrial de reforma catalítica a vapor, que converte um hidrocarboneto em uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano em três etapas em série. Veja a seguir o caso do hidrocarboneto metano:



A Equação 2.2 é a reação de reforma com vapor, que ocorre a temperaturas altas, promovendo a quebra de metano diretamente a gás de síntese, sem a formação de produtos intermediários. A Equação 3 é a reação de deslocamento da água (conhecida como reação de *shift*), que é favorecida a baixas temperaturas e pouco afetada por variações de pressão. A Equação 2.4 é a reação de metanação, que é reversível nas temperaturas do processo de reforma e atua na diminuição da concentração do CO residual.

Quando se utiliza oxigênio, tem-se a combinação dos processos de reforma a vapor e oxidação parcial, com as equações a seguir:



Pela estequiometria, a reação 2.2 pode produzir mais  $H_2$  em comparação à Equação 2.3. Na oxidação parcial (Equação 2.5), são

formadas quantidades intermediárias com razões molares de 1,7 a 1,8 para  $H_2/CO$ . Assim, para gerar hidrocarbonetos líquidos sintéticos a partir do gás de síntese, é necessário que a proporção da mistura  $H_2/CO$  seja próxima a 2.

Observe que tanto a reação de oxidação parcial (Equação 5) como a de reforma a vapor (Equação 2) não apresentam a razão molar desejada. Com isso, utiliza-se a reforma autotérmica (Equação 6), que é a combinação das reações anteriores, a fim de ter uma proporção intermediária que atenda à condição operacional necessária para a síntese de líquidos sintéticos.

A razão molar de  $H_2/CO$  do gás de síntese produzido a partir do gás natural pode ser ajustada por meio de uma reação de *shift* externa ou da combinação adequada entre a reação de oxidação parcial e a reforma a vapor. Como já visto anteriormente, as duas reações produzem gases de síntese com diferentes razões molares de  $H_2/CO$ .

Na reforma autotérmica, o gás natural é oxidado termicamente e, em seguida, os produtos são reformados por meio do vapor de água e utilização de catalisadores a base de níquel, dando origem ao gás de síntese. Atualmente, é o processo mais indicado para a produção de combustíveis líquidos (*Gas to Liquid* – GTL).

O processo de reforma a vapor pode ser seguido de reações paralelas e indesejáveis. São elas: reação de desproporcionamento do CO, conhecida como Reação de Boudouard (Equação 7); reação de decomposição direta do metano (Equação 8); e reação do monóxido de carbono com o gás hidrogênio formado (Equação 9). Cada uma está descrita a seguir:



Estas reações indesejadas ocorrem no coqueamento, causando a limitação do tempo de vida do catalisador e o bloqueio parcial ou total dos tubos do reformador.

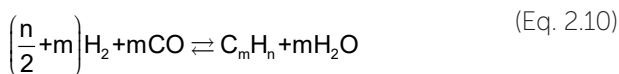
Vale dizer que o gás hidrogênio, além de ser matéria-prima fundamental nas unidades de hidrotratamento e hidrocrackeamento

das refinarias e indústrias petroquímicas, é muito utilizado como gás combustível e matéria-prima para produção de margarina vegetal, usada na indústria metalúrgica e farmacêutica. As indústrias que produzem o gás hidrogênio se preocupam em encontrar caminhos para aumentar a relação  $H_2/CO$ , ou seja, produzir mais hidrogênio a partir do gás de síntese. Isso é possível pela remoção do  $CO_2$  do gás de síntese através da reação de deslocamento da água (Equação 3), em que o monóxido de carbono reage com vapor de água, gerando  $CO_2$  e  $H_2$ . Em seguida, são realizados processos de absorção para remoção do  $CO_2$  em colunas de fracionamento, utilizando soluções de aminas, como a monoetanolamina (MEA) e dietanolamina (DEA).

O desenvolvimento de tecnologias envolvidas na produção do gás de síntese segue em paralelo com os estudos que favorecem o uso de combustíveis mais limpos. Eles se referem à conversão de fontes de carbono em líquidos sintéticos, como gasolina ou óleo diesel, tendo o gás de síntese como intermediário. Os processos envolvidos são conhecidos como XTL, em que "X" representa uma fonte de carbono e "TL" vem do inglês *to liquid*. A fonte de carbono utilizada pode ser carvão (CTL), gás natural (GTL), óleos extrapesados (OTL) e biomassa (BTL).

Os processos XTL englobam duas etapas para a produção de líquidos sintéticos. Na primeira, a fonte de carbono utilizada é transformada em gás de síntese. Posteriormente, esse gás é convertido em hidrocarbonetos olefínicos e parafínicos nas formas líquidas e gasosas por meio da Síntese de Fischer-Tropsch (FT). Este processo comumente utiliza catalisadores de ferro (Fe), mas também é possível encontrar o cobalto (Co), que promove relações maiores de  $H_2/CO$ , e dar preferência à produção de parafinas.

A síntese de FT envolve a reação catalítica entre o  $H_2$  e o  $CO$  para formar cadeias de hidrocarbonetos de várias extensões ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  etc.). O principal subproduto da reação é a água, que advém da equação fundamental da síntese, descrita na Equação 10.

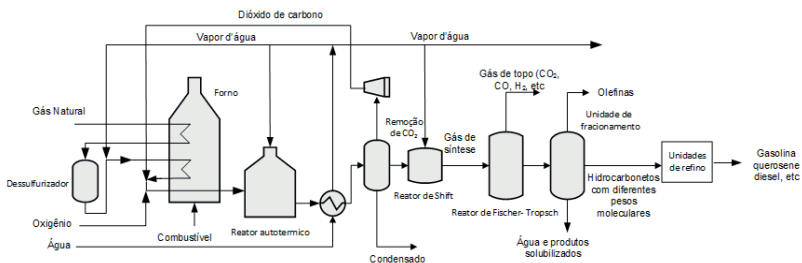


Na equação,  $m$  é a extensão média da molécula de hidrocarboneto formada e  $n$  é igual a  $(2m + 2)$ , se apenas parafinas forem produzidas, ou igual a  $2m$ , se apenas olefinas forem produzidas.

A temperatura é uma das variáveis principais que afeta o coeficiente  $m$ . O catalisador também é importante. Por exemplo, para catalisadores a base de ferro, o valor de  $n$  é um intermediário entre  $(2m + 2)$  e  $2m$ , resultando numa mistura de  $n$ -parafinas e  $n$ -olefinas com pequenas quantidades de  $n$ -álcoois.

O catalisador a base de ferro tem maior atividade para a reação de *shift* com a água (Equação 3), que a converte em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , gerando quantidades adicionais de  $\text{H}_2$ . Assim, geralmente, gases de síntese com razões molares de  $\text{H}_2/\text{CO}$  variando entre limites amplos podem ser ajustados para ser carga da reação de FT a partir da reação de *shift*. Neste caso, busca-se a razão molar mais adequada para a síntese de hidrocarbonetos desejados ou de interesse na reação de FT. A Figura 2.11 mostra um esquema simplificado da produção de gás de síntese por reforma autotérmica e, na sequência, a síntese de FT com utilização de um reator de *shift* para ajuste da razão  $\text{H}_2/\text{CO}$ .

Figura 2.11 | Esquema simplificado da produção de gás de síntese por reforma autotérmica seguida por uma unidade de FT



Fonte: adaptada de <www.topsoe.com>. Acesso em: 17 dez. 2017.

Os líquidos produzidos na síntese de FT apresentam teores desprezíveis de enxofre, nitrogênio e aromáticos. Estes líquidos podem ser transformados em combustíveis de alta qualidade, devido ao alto teor de hidrogênio nas moléculas que os constituem.

Os produtos da unidade de FT devem ser direcionados para unidades de fracionamento para realizar a separação das frações desejadas de acordo com o seu ponto de corte. Os líquidos mais leves apresentam pontos menores de ebulição e são referidos como uma nafta. Assim, podem servir tanto de intermediários petroquímicos para usos internos quanto para a transformação em gasolina de alta octanagem nas unidades de isomerização. Os líquidos mais pesados

são referidos como “destilados” e têm, normalmente, qualidade para serem usados diretamente como diesel *premium*.

Os hidrocarbonetos ainda mais pesados, como ceras sólidas, devem ser craqueados para obter o aumento do rendimento dos produtos líquidos. Frações de C1 - C2 de hidrocarbonetos gasosos produzidos na síntese podem ser recicladas ao reator FT ou usadas para geração de calor e eletricidade; frações de C3 - C4 podem ser obtidas como GLP ou convertidas, por meio de alquilação, em componentes aditivos para a gasolina *premium*.

Você aprendeu anteriormente que o gás hidrogênio pode ser obtido a partir de alguns processos de conversão de certas frações do petróleo em hidrocarbonetos líquidos e sintéticos. Entretanto, estes processos não produzem quantidade satisfatória de H<sub>2</sub> para suprir as necessidades industriais. Então, o gás pode ser produzido separadamente em Unidades de Geração de Hidrogênio (UGH), nas quais o hidrogênio é sintetizado por meio de outros processos mais viáveis comercialmente que produzem gás de síntese, como a gaseificação híbrida, a pirólise, a oxidação parcial e a reforma de metano/nafta a vapor.

Verifique, no Quadro 2.4, as principais rotas empregadas para a produção do gás hidrogênio. Apesar de alguns processos apresentarem alta eficiência, os de reforma e gaseificação são os mais utilizados industrialmente, devido à sua maturidade de mercado.

Quadro 2.4 | Principais processos para produção do gás hidrogênio

| Processo                         | Matéria-prima            |
|----------------------------------|--------------------------|
| Reforma a vapor                  | Hidrocarbonetos          |
| Oxidação parcial                 | Hidrocarbonetos          |
| Reforma autotérmica              | Hidrocarbonetos          |
| Reforma por plasma               | Hidrocarbonetos          |
| Reforma em fase gasosa           | Carboidratos             |
| Gaseificação de biomassa         | Biomassa                 |
| Fotólise                         | Água + energia solar     |
| Fermentação anaeróbica           | Biomassa                 |
| Fotofermentação                  | Biomassa + energia solar |
| Células Eletrolíticas Microbiais | Biomassa + eletricidade  |
| Eletrólise alcalina              | Biomassa + eletricidade  |
| Células com membranas (PEMFC)    | Biomassa + eletricidade  |

|                              |                                                 |
|------------------------------|-------------------------------------------------|
| Eletrólise de óxidos sólidos | Água + eletricidade +<br>óxidos sólidos + calor |
| Hidrólise fotoelétrica       | Água + energia solar                            |

Fonte: adaptado de Ferreira (2013, p. 49).

Devido à ineficiência da maioria dos processos de produção do hidrogênio, como visto anteriormente, a gaseificação e a reforma catalítica são mais comuns na produção deste gás. Para a purificação do gás hidrogênio, diferentes tipos de processos são utilizados, sendo que a escolha do processo ocorre de acordo com a composição, pressão ou vazão das correntes de produtos.

Na indústria, a separação de hidrogênio em correntes gasosas se dá, tradicionalmente, por processos de adsorção ou por destilação criogênica. Esta última é um processo de separação fundamentado exclusivamente na diferença de temperatura de condensação dos componentes da entrada do processo e, por isso, requer um alto consumo de energia, já que a criogenia é realizada em baixíssimas temperaturas. A destilação criogênica não se torna viável quando se quer obter o gás hidrogênio puro, uma vez que o grau de pureza obtido dificilmente passa dos 95%.



### Assimile

O gás de síntese produzido a partir do gás natural apresenta elevadas razões de  $H_2/CO$ : 2:1, para oxidação parcial, e 3:1, para reforma a vapor. Nesta condição, as parafinas são os principais produtos da síntese de FT utilizando este gás de síntese como matéria-prima. Assim, a razão molar de  $H_2/CO$  necessária para produção de parafinas será de acordo com a Equação 10  $(2m + 1)/m$ . Por exemplo, para um hidrocarboneto parafínico de 10 carbonos, é necessária uma razão molar de  $H_2/CO$  de  $(2 \cdot 10 + 1)/10 = 2,1$

O processo de PSA (do inglês, *Pressure Swing Adsorption*) baseia-se no princípio de separação por adsorção em altas pressões. Em altas pressões, a adsorção de impurezas do adsorvato (mistura gasosa) é mais eficaz quando comparada ao processo em baixas pressões. Além da influência das pressões parciais dos constituintes, a adsorção é beneficiada pelas forças eletrostáticas. Assim, moléculas

mais polares terão mais afinidade com determinados adsorventes e, consequentemente, o processo de adsorção será favorecido.

Todavia, você aprendeu nas aulas de química básica que o hidrogênio é um composto de baixa polaridade e de extrema volatilidade, sendo, portanto, não adsorvido. No processo de PSA, os adsorventes mais utilizados nas colunas para a remoção das impurezas são o carvão ativado, zeólitas, sílica-gel, como também a alumina ativada. Essas impurezas são adsorvidas a alta pressão e, em seguida, dessorvidas a baixa pressão parcial. É por isso que nas unidades de PSA existem duas torres de operação: uma operando e outra regenerando. Esse processo tem como vantagem a produção de hidrogênio a alta pressão e pureza.

Outro processo de separação de hidrogênio, mas não muito utilizado, é por meio de membranas. Esses materiais são compostos por polímeros (acetato de celulose, poliacetato e poliamida) capazes de serem permeados por gases. O princípio de funcionamento se baseia na diferença nas taxas de difusão referentes aos componentes que existem na mistura gasosa. Gases que se difundem mais rapidamente (como ocorre com o hidrogênio) são considerados permeáveis à membrana e deixam o sistema numa condição de baixa pressão, ao passo que os gases de baixa difusividade são impermeáveis e saem do sistema com pressões praticamente iguais às condições de alimentação na entrada do processo. Esse processo, apesar de apresentar baixo grau de pureza, variando entre 90-95%, traz algumas vantagens em relação aos processos de criogenia e PSA, como a economia de energia e a redução dos impactos ambientais.



### Pesquise mais

O gás natural, além de servir como gás combustível, é utilizado como matéria-prima em reações de conversão, por exemplo, as de obtenção do gás hidrogênio. O texto a seguir traz muitas informações sobre o gás natural e seus usos, mostrando, inclusive, teorias e exemplos de unidades de conversão, como as que você estudou neste material.

GASNET. **Gás Natural**. Disponível em: <[http://www.gasnet.com.br/gasnatural/materia\\_completa.asp](http://www.gasnet.com.br/gasnatural/materia_completa.asp)>. Acesso em: 17 dez. 2017.

Da mesma forma que utilizado como um produto do refino do petróleo, o gás combustível também é um importante insumo para a produção de energia ou matéria-prima nos processos de transformação da própria indústria ou refinaria. Na petroquímica em que você trabalha, seu grupo está responsável por vários projetos de implantação nas novas unidades que estão sendo construídas, incluindo projetos de uso do gás natural para produção de gás de síntese por meio da reforma a vapor. Neste processo, os hidrocarbonetos são reorganizados na presença de catalisadores e vapor, gerando o gás de síntese ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ).

Após a implantação da unidade de reforma a vapor, foi observada a existência de reações indesejadas. Elas são apresentadas por meio das equações de reação a seguir:



As reações indesejadas ocorridas na reforma a vapor do metano, ou gás natural, são aquelas de produção de coque que causam envenenamento do catalisador, mostradas a seguir:

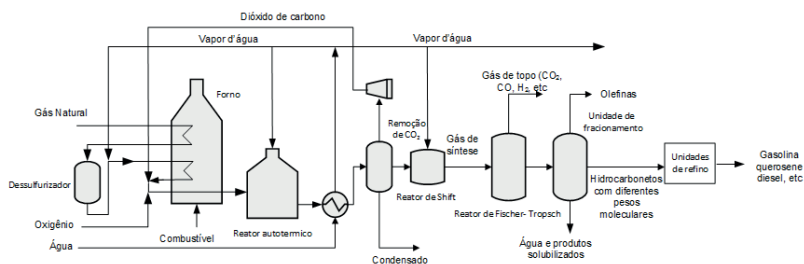


A presença excessiva de  $\text{CO}$  produzido pela Equação 2.7 afeta o rendimento da produção do gás hidrogênio. Isso pode ser evitado a partir da remoção do  $\text{CO}_2$  por meio de processos de absorção.

A reforma catalítica do metano produzirá diversos produtos, dependendo das condições de operação da unidade. Geralmente, o gás de síntese pode produzir dióxido de carbono a ser utilizado em indústrias de refrigerantes e, também, gás hidrogênio, usado nas petroquímicas como fonte de energia ou como matéria-prima para os processos de hidrogenação.

O gás de síntese gerado da reforma a vapor ainda pode ser utilizado em uma unidade de conversão de Fischer-Tropsch para produzir uma grande variedade de hidrocarbonetos com diferentes pesos moleculares. A partir daí, por meio de unidades de fracionamento, produzirá diferentes formas de combustíveis, como gás combustível, gasolinas e óleo diesel. O fluxograma da Figura 2.12 mostra um esquema de projeto de uma unidade de reforma a vapor com a Síntese de Fischer-Tropsch.

Figura 2.12 | Esquema de uma planta de reforma a vapor do metano com a Síntese de Fischer-Tropsch



Fonte: adaptada de <www.topsoe.com>. Acesso em: 17 dez. 2017.

## Avançando na prática

### Aumento da produção de olefinas

#### Descrição da situação-problema

Você está trabalhando em uma indústria produtora de gases industriais que é muito susceptível ao mercado. Com isso, algumas unidades de produção devem ser flexíveis ao ponto de, apenas com mudanças operacionais, produzirem diferentes tipos de produtos finais.

Nessa indústria existem duas unidades bastante relacionadas: uma que utiliza reforma catalítica a vapor para produção de gás de síntese e outra que utiliza a Síntese de Fischer-Tropsch para produção de olefinas e parafinas a partir do gás de síntese. Esta segunda unidade utiliza catalisadores de cobalto.

Acompanhando a necessidade do mercado, será necessário que o processo Fischer-Tropsch produza frações mais ricas e mais pobres em olefinas. Para isso, novas condições operacionais devem

ser revistas na unidade de reforma e na unidade de Fischer-Tropsch. Sendo assim, seu gestor solicitou que você apresente um relatório com as modificações necessárias.

### Resolução da situação-problema

Quando você estudou a Síntese de Fischer-Tropsch, percebeu que vários fatores influenciam nos produtos que incluem as matérias-primas utilizadas na produção do gás de síntese, como os tipos de catalisadores no reator de FT, a temperatura do leito do reator, a razão molar de  $H_2/CO$  e outras. Algumas ações podem ser tomadas para priorizar a formação de olefinas nas correntes de saída do reator de FT:

- Baixas temperaturas no reator de reforma a vapor diminuem a relação de  $H_2/CO$  e, com isso, favorecem as reações de formação de olefinas no reator de FT.
- Uma mistura de gás de síntese produzido por gaseificação de matérias-primas pesadas (óleo pesados, carvão, biomassa) com o gás produzido por reforma a vapor reduz o valor da relação de  $H_2/CO$ .
- Pode-se realizar um controle maior da reação de *shift* para produzir uma relação de  $H_2CO$  que seja favorável à formação de olefinas.
- A troca do catalisador à base de cobalto por um à base de ferro vai diminuir a relação de  $H_2/CO$ , dando preferência à formação de produtos olefinas por meio da síntese de FT.

As soluções apresentadas podem ser usadas de forma individual ou simultânea, porém é importante salientar que elas devem ser colocadas em prática em conjunto com uma avaliação econômica, a fim de obter uma boa relação custo/benefício.

### Faça valer a pena

**1.** Os gases industriais são importantes matérias-primas para os processos químicos, ou como combustíveis, ou como agentes inertizantes na produção de alimentos, usados como fluidos para refrigerantes, entre outras funções. Dois dos principais gases utilizados em processos químicos são o oxigênio e

o nitrogênio, que podem ser produzidos por meio do processo de criogenia. Sobre o processo de criogenia, assinale a alternativa correta:

- a) Por meio do processo da criogenia é possível obter o oxigênio na forma sólida.
- b) Uma das unidades utilizadas no processo de criogenia para produzir o nitrogênio líquido é a destilação fracionada.
- c) O nitrogênio e o oxigênio líquidos são produzidos pelo processo de criogenia utilizando o gás natural como matéria-prima.
- d) O nitrogênio, por ser mais leve que o oxigênio, é retirado na forma gasosa no processo de criogenia.
- e) O processo de criogenia produz uma mistura líquida de oxigênio, nitrogênio e gás carbônico, utilizando o ar atmosférico como matéria-prima.

**2.** O gás de síntese pode ser produzido a partir da biomassa, resíduos orgânicos, petróleo, entre outros. A partir do gás natural, o gás de síntese pode ser obtido por meio de uma reação rápida e endotérmica conhecida como reação de reforma. É possível citar os processos de reforma a vapor, reforma autotérmica ou reforma por oxidação parcial. O gás de síntese, por sua vez, pode ser transformado em frações líquidas de combustível por meio da Síntese de Fischer-Tropsch utilizando reatores com catalisadores que contenham ferro ou cobalto.

Considerando o uso do gás de síntese, assinale verdadeiro ou falso para as afirmações a seguir:

- I. ( ) Quando a razão molar  $H_2/CO$  está em torno de 2, a unidade de Fischer-Tropsch produz uma grande quantidade de oxigênio.
- II. ( ) O gás de síntese é produzido por meio de uma mistura do gás natural com o gás hidrogênio.
- III. ( )  $CO_2$  e  $H_2$  são os principais constituintes dos gás de síntese.
- IV. ( ) A produção do óleo diesel pode ser feita utilizando o gás de síntese como matéria-prima por meio da Síntese de Fischer-Tropsch.

Qual das alternativas a seguir apresenta a resposta correta?

- a) I – V, II – V, III – F, IV – F.
- b) I – V, II – F, III – V, IV – V.
- c) I – V, II – F, III – F, IV – V.
- d) I – F, II – F, III – V, IV – V.
- e) I – F, II – V, III – F, IV – V.

**3.** O gás hidrogênio é uma matéria-prima importante nas indústrias químicas e na indústria do petróleo. Pode ser utilizado como reagente para obtenção de novos produtos, como é o caso da produção de amônia para fertilizantes, ou a produção do metanol. Também é usado na hidrogenação de óleos vegetais, como a fabricação de margarina, tratamento de derivados de petróleo, na indústria metalúrgica, farmacêutica, entre outras. Como combustível, o hidrogênio pode ser utilizado em processo de queima para geração de eletricidade, em fornos industriais, quando se necessita de um combustível de alta pureza. Os processos industriais mais utilizados para a produção do hidrogênio são os de reforma (a vapor, oxidativa e autotérmica) de gás natural, gaseificação de carvão ou biomassa e eletrólise.

Sobre a produção e uso do gás hidrogênio, assinale a alternativa correta:

- a) A principal matéria-prima para obtenção do hidrogênio é o ar atmosférico, por apresentar esse constituinte em maior concentração.
- b) O processo de hidrogenação de óleos vegetais produz uma fração rica em gás hidrogênio.
- c) O uso do hidrogênio como combustível é considerado uma das formas de energia limpa porque não produz gases de efeito estufa.
- d) A combustão do gás hidrogênio é uma forma de produzir dióxido de carbono, que pode ser utilizado em indústrias de refrigerantes.
- e) A eletrólise do gás natural é um dos principais processos de produção do hidrogênio.

# Referências

- ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas da Energia Elétrica do Brasil**. 3. ed. Brasília: Aneel, 2008. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas3ed.pdf>>. Acesso em: 17 dez. 2017.
- CARDOSO, L. C. **Petróleo do Poço ao Posto**. Rio de Janeiro: Qualitymark, 2005.
- COSTA, F. C. da. O uso de ar propanado como backup de gás natural. In: **VI Congresso Brasileiro de Regulação**, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: <<http://www.workoutenergy.com.br/abar/cbr/trabalhos.htm>>. Acesso em: 17 dez. 2017.
- FERREIRA, R. V. **Desenvolvimento de uma metodologia para a simulação dinâmica do processo de purificação de hidrogênio**. (Dissertação de mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013, 185 p.
- FOGAÇA, J. R. C. **Hulha**. Disponível em: <<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/hulha.htm>>. Acesso em: 17 dez. 2017.
- GASNET. Disponível em: <<http://www.gasnet.com.br/index.asp>>. Acesso em: 8 dez. 2017.
- GASNET. **Gás natural**. Disponível em: <[http://www.gasnet.com.br/gasnatural/materia\\_completa.asp](http://www.gasnet.com.br/gasnatural/materia_completa.asp)>. Acesso em: 17 dez. 2017.
- GOMIDE, R. **Operações unitárias**: operações de transferência de massa. 1. ed. v. 4. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1988.
- HALDOR TOPSOE. **SynCOR™ - Autothermal Reformer (ATR)**. Disponível em: <<https://www.topsoe.com/products/syncortm-autothermal-reformer-atr>>. Acesso em: 17 dez. 2017.
- LORA, E. E. S.; NASCIMENTO, M. A. R. **Geração Termelétrica**: Planejamento, projeto e operação. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 6. ed. Nova York: McGraw-Hill Book Co., 1984.
- SANTOS, E. M. et al. **Gás natural** – Estratégia para uma energia nova no Brasil. São Paulo: Annablume, 2002.
- SHREVE, R. N.; BRINK JR., J. A. **Indústrias de Processos Químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1980.
- SOUZA, J. R. **Síntese de Fischer-Tropsch sobre perovskitas  $La_{0.4}Cu_{0.4}Fe_{0.6}O_{3+\delta}$** . (Tese de Doutorado). Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010, 109 p.
- SZKLO, A. S. **Fundamentos do Refino do Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

VALOR ECONÔMICO. Produção de gás natural crescerá 55% até 2026 com pré-sal. Valor **Econômico**, [on-line], jul. 2017. Disponível em: <<http://www.investe.sp.gov.br/noticia/producao-de-gas-natural-crescera-55-ate-2026-com-pre-sal/>>. Acesso em: 8 dez. 2017.

VASCONCELOS, N. **Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia**. 2006. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006, 94 p. Disponível em: <<http://www.uff.br/posquim/frmpincipal/producoes/dissertacoes/nicevasconcellos/nicevasconcellos.pdf>>. Acesso em: 8 dez. 2017.

# Óleos, gorduras, ceras, sabões, detergentes, papel e celulose

## Convite ao estudo

Vários processos químicos e operações industriais são aplicados às fontes naturais e renováveis. Muitos deles são utilizados para produzir elementos que estão presentes à nossa volta e que utilizamos rotineiramente. Observando com atenção, você pode perceber que produtos como o papel, sabonetes, shampoo e azeites são feitos a partir de processos químicos, muitas vezes complexos e que apresentam uma grande fonte de receita e contribuem para o desenvolvimento de uma região. Por exemplo, uma fazenda de soja que produz óleo vegetal comestível pode gerar benefícios econômicos para toda sua região. Você pode até pensar que os processos de obtenção destes produtos são simples por apresentarem unidades compostas por equipamentos que você já conhece, como extratores, colunas de destilação, aquecedores, etc. Porém, em cada processo estudado, você encontrará particularidades que valerão o tempo dedicado de estudo. Utilize o seu conhecimento adquirido até agora no seu curso para entender os processos químicos de uma forma mais efetiva, criando comparações com disciplinas como as de operações unitárias e de fenômenos de transporte.

Iremos realizar um exercício imaginando que você trabalha em uma consultoria em processos químicos. Muitos profissionais da área de processos químicos estão trabalhando neste tipo de empresa, principalmente por terem adquirido experiências bastante positivas ao longo da sua vida profissional, o que lhe permitiu acumular um conhecimento que abrange vários processos químicos diferentes. Estas consultorias especializadas muitas vezes são procuradas para realizar projetos de economia

de energia e insumos. Trabalhando nesta empresa, você irá atuar em uma indústria de produção de óleo de soja que necessita de adequação do processo produtivo para aumentar o rendimento do óleo de interesse. Já na empresa do ramo de detergente, sua tarefa será implementar o processo para que seja possível a produção de um novo produto. Finalizando sua atuação, você será designado para resolver um problema na empresa de papel, criando soluções para melhorar a qualidade do papel produzido e diminuir a quantidade de insumos utilizados no tratamento de efluentes.

Nesta primeira seção você irá estudar óleos vegetais, gorduras e ceras. Nela, você irá conhecer os principais processos de extração e refino dos óleos vegetais e entenderá as similaridades e diferenças que existem entre eles, a gordura animal e as ceras. Na segunda seção você aprenderá os processos de produção dos sabões e detergentes, conhecendo os dois produtos e entendendo seus processos. Na última seção você estudará a fabricação do papel, conhecendo os caminhos desde a retirada da matéria prima até a produção da celulose e por consequência o papel. Como dito anteriormente, são produtos do nosso cotidiano que após essas seções de estudo, você irá vê-los de um modo diferente.

## Seção 3.1

### Óleos, gorduras e ceras

#### Diálogo aberto

Óleos e gorduras estão presentes no nosso cotidiano muito mais do que imaginamos. Utilizamos óleos para cozimento de alimentos, produção de cosméticos e até como combustível em motores a diesel, como é o caso do biodiesel produzido a partir de óleos vegetais e até de gordura animal. Você já deve ter observado a grande variedade de óleos vendidos no supermercado e se teve a curiosidade de observar o rótulo de certos alimentos percebeu que existe a presença de óleos vegetais. As indústrias de extração de óleos vegetais apresentam em seu processo produtivo, uma grande quantidade de equipamentos e operações, como por exemplo, fornos, extratores, colunas de destilação e outros. E isto leva a ser necessário profissionais da área química que sejam decisivos na resolução de problemas de ordem técnica.

Imagine que você está atuando como um profissional da área química em uma consultoria de projetos que visa a otimização no uso de insumos em processos químicos industriais. Você está em um projeto melhoria dos processos produtivos de uma empresa recentemente montada para a produção de óleo comestível a partir da soja. Esta empresa contratante extrai óleo bruto a partir da técnica de prensagem do grão da soja, no entanto, o fabricante observou que o rendimento está muito inferior ao esperado. A empresa também quer ampliar o portfólio de produtos. Além de resolver o problema da extração você deverá propor formas de modificação no processo de extração para que aumente a produção do óleo refinado gerando mais rendimentos à indústria. O processo de extração de óleo de soja produz uma torta como resíduo que o cliente utiliza como adubo. Será que é possível utilizar essa torta como um subproduto mais rentável? Mostre ao cliente um fluxograma das modificações que você irá propor.

Nesta seção, você irá estudar óleos, gorduras e ceras, aprendendo suas diferenças químicas. Você também será apresentado à

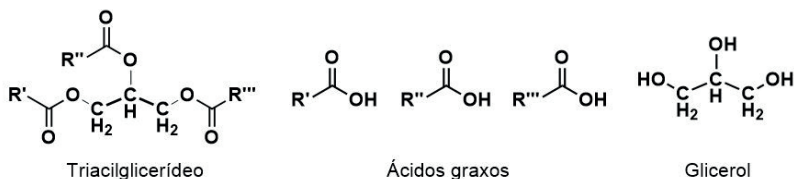
produção dos óleos comestíveis: como são os processos envolvidos em sua extração e refino. Neste processo, você irá aprender os fluxogramas contendo os principais equipamentos na indústria de óleo comestível. Utilize esta oportunidade para relembrar a aplicação destes equipamentos de operações unitárias.

## Não pode faltar

Óleos vegetais são produzidos a partir de matéria-prima vegetal que são chamadas de oleaginosas. Eles são produtos naturais que podem ser extraídos de grãos (milho, soja), de castanhas (castanha-do-pará, coco, amêndoas-doce), de sementes (gergelim, girassol, uva) e de frutos (azeitona, dendê, macaúba, abacate, etc.). O óleo de amendoim, o óleo de soja, o óleo de milho, o óleo de palma (também chamado de óleo de dendê). O principal constituinte dos óleos vegetais e gorduras são os triacilglicerídeos, e apesar de óleos e gorduras serem formados por estes compostos, os óleos vegetais e a gordura animal, apresentam propriedades diferentes. Já as gorduras são de origem animal e podemos dar como exemplo a manteiga e a banha (ou sebo). A gordura animal difere do óleo vegetal apenas por apresentar menor número de insaturações. Esta característica química faz com que os óleos sejam líquidos à temperatura ambiente, enquanto que as gorduras são sólidas na mesma temperatura. Note que quanto maior é o número de insaturações, menor é o ponto de fusão da substância.

Quimicamente, os óleos e gorduras são constituídos por ácidos graxos livres ou combinados. Na estrutura combinada o ácido graxo está ligado ao glicerol, sendo encontrados como monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos. De forma simplificada, um triacilglicerol é formado pela união de uma molécula de glicerol com três ácidos graxos, onde os grupos hidroxila ( $-OH$ ) ligam-se aos grupos carboxílicos dos ácidos graxos. Verifique por meio da Figura 3.1 a forma de um triacilglicerídeo e a sua divisão da parte alcoólica (glicerol) e ácida (ácido graxo).

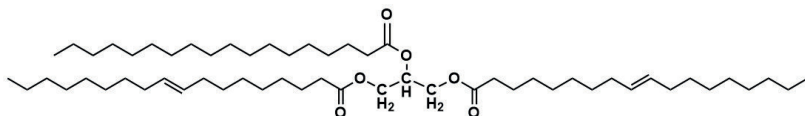
Figura 3.1 | Fluxograma do processo de extração por prensagem e por solvente para produção de óleo e farelo de soja



Fonte: elaborada pelo autor.

A figura 3.2 mostra a molécula do triacilglicerídeo presente no óleo de palma e que apresenta o ácido oleico como com um dos ácidos graxos.

Figura 3.2 | Molécula do triacilglicerídeo presente no óleo de palma



Fonte: elaborada pelo autor.



## Assimile

Os triacilglicerídeos também são chamados de triacilgliceróis, ou mais comumente triglicerídeos. Eles também são encontrados com a nomenclatura de tri-ésteres.

Para os monoacilglicerídeos (quando apenas um ácido graxo se liga ao glicerol) e diacilglicerídeos (quando dois ácidos graxos se liga ao glicerol) as nomenclaturas correspondentes também são encontradas.

As ceras são constituídas principalmente por ésteres graxos superiores, na grande maioria moléculas de triacilglicerídeo. O termo superior significa que as moléculas apresentam cadeias carbônicas com 10 ou mais átomos de carbono em sua constituição. Existem ceras animais, minerais, vegetais e sintéticas dependendo da fonte – alguns insetos secretam ceras como proteção. As ceras vegetais são encontradas como revestimento nas folhas, nos caules, nas flores e sementes. Muito provavelmente a cera mais conhecida por você é a cera de abelha, que pode ser obtida por meio da prensagem dos favos de mel.

As ceras vegetais podem ser obtidas de palmeiras, como da carnaúba, sendo utilizadas principalmente na produção de cosméticos. Para extração desse tipo de cera as folhas são secas para que um pó seja liberado o qual é refinado. As extrações da cera das folhas também podem ser por meio de solvente seguindo as etapas similares aplicadas aos óleos vegetais (SHREVE e BRINK Jr., 1980). Como você percebeu, óleos vegetais, gorduras e ceras apresentam características semelhantes entre si, constituintes parecidos, aplicações e usos muitas vezes iguais e, com isso, também apresenta processos de extração e refino parecido.

Atualmente, óleos de origem animal e vegetal abrangem grandes aplicações, tanto no campo alimentício como nas demais indústrias. Na indústria alimentícia os processos vão desde a produção de um simples azeite até a fabricação de margarinas, pães, bolos e biscoitos. Os óleos também são aplicados na produção de fármacos, cosméticos, sabões, polímeros, entre outros.

Além dos triglicerídeos, os óleos vegetais possuem quantidades satisfatórias de fosfolípidios, tocoferóis e esteróis. Quando pelo menos um ácido graxo é substituído pelo ácido fosfórico, a estrutura passará a ser um fosfatídeo (fosfolípídeo). Estima-se que essa estrutura corresponde até 3% da maioria dos vegetais in natura, (MANDARINO e ROESSING, 2001). Mais adiante, você irá aprender que esses componentes são removidos durante o processo de refino. Os tocoferóis e tocotrienóis, agrupados como vitamina E, apesar da ação antioxidante, causam mau cheiro, sendo, portanto, retirados em grande parte nas etapas de desodorização. Dendê, por exemplo, apresenta uma grande concentração de tocoferóis quando na sua forma bruta.

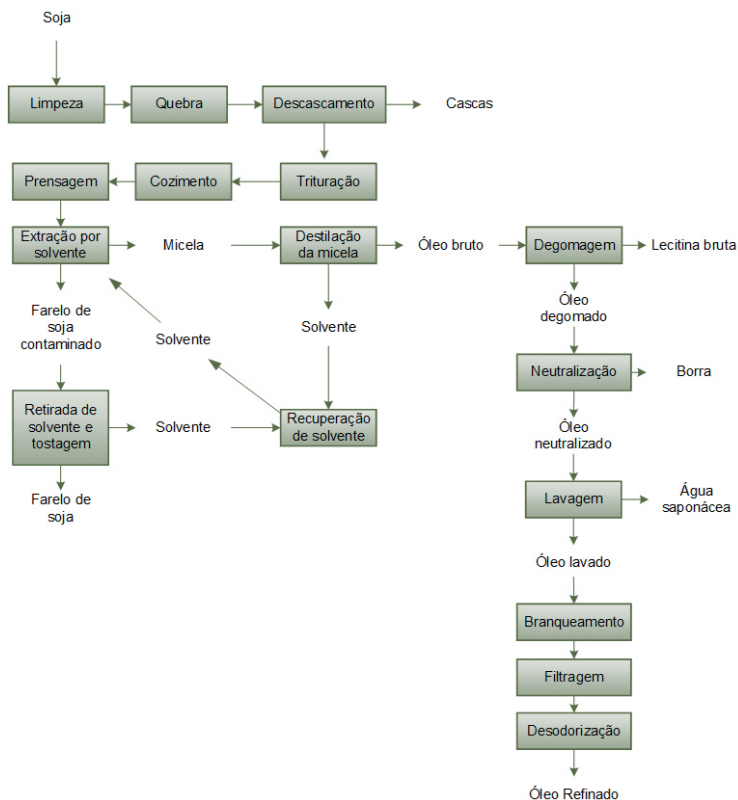
Para que o óleo vegetal se apresente na forma que você costuma ver nos supermercados é preciso ser extraído da fonte oleaginosa e purificado. A escolha destes processos depende das características do vegetal que originará o óleo. Basicamente, serão envolvidas duas operações unitárias: a prensagem mecânica e a extração a solvente. Depois desses processos, o óleo passará por unidades de purificação para obter uma maior qualidade no produto final.

Como mencionado, o processo de extração, seja por prensagem ou com a utilização de solvente, varia de acordo com a matéria-prima. Algumas oleaginosas apresentam concentrações de óleo

em determinados valores de modo que a extração apenas por prensagem se apresenta inviável economicamente, sendo necessário o complemento com a extração por solvente.

A soja é a cultura mais utilizada para produção de óleo vegetal no Brasil. A extração industrial de seu óleo não utiliza apenas o processo de prensagem, pois seus grãos têm menos de 20% do peso de material graxo e nesse valor o processo misto de prensagem e extração por solvente é o ideal. Usaremos o exemplo da soja por meio da Figura 3.3 que mostra um fluxograma típico da extração por prensagem e por solvente no processo de produção do óleo. As etapas do processo são na sua maioria similares às encontradas nos processos de outras oleaginosas.

Figura 3.3 | Fluxograma do processo de extração por prensagem e por solvente para produção de óleo e farelo de soja



Fonte: adaptada de Mandarino e Roessing (2001, p.19).

Pelo fluxograma, podemos observar que a primeira etapa é a recepção ou armazenamento dos grãos. Nela, os grãos são selecionados e armazenados em condições favoráveis para o aumento do rendimento do produto final. Quando a soja é armazenada em más condições, pode ocorrer aumento da temperatura dos grãos, o que influencia diretamente sua velocidade de deterioração por serem facilitadas reações biológicas que ocorrem nos grãos, escurecendo-os e aumento a acidez. Quando ocorre a deterioração, o processo de refino e clarificação do óleo é mais dispendioso, levando a necessidade de mais solventes e insumos no processo.



### Refleta

Quando um grão de dendê se desprende da palmeira, começa um processo ativado por enzimas lipases que promovem a hidrólise do triglicerídeo, acidificando o grão. Essa acidez torna o grão não atrativo para predadores. Seria essa formação de acidez nos frutos oleaginosos mais uma forma de proteção da natureza? Sem a ocorrência de tal processo, será que novas plantas iriam crescer?

É realizada uma limpeza após o armazenamento com a intenção de retirar impurezas com maiores granulometrias, como areia, metais, terras, entre outros. Nesta etapa os grãos são colocados em um sistema de peneiras vibratórias, onde, juntamente com a ação de um fluxo de ar, são eliminadas essas impurezas. Após a limpeza, os grãos passarão por grandes rolos girando em sentidos opostos levando a retirada das cascas que envolvem as sementes. Mais adiante, as sementes são levadas para o processo de laminação, onde ocorre o rompimento dos tecidos e das paredes das células aumentando, com isso, a área superficial do grão que irá facilitar a retirada do óleo. Essa laminação é realizada por rolos horizontais ou oblíquos e as laminas obtidas possuem poucos milímetros de espessura. A laminação é um processo que deve ser realizado no menor tempo possível, já que provoca a liberação de enzimas que são indesejáveis no processo, pois influenciam de maneira negativa a qualidade do produto final.

A última etapa no processo de preparação da soja é o cozimento. Nela, as lâminas e flocos são colocadas em cozedores – conjunto

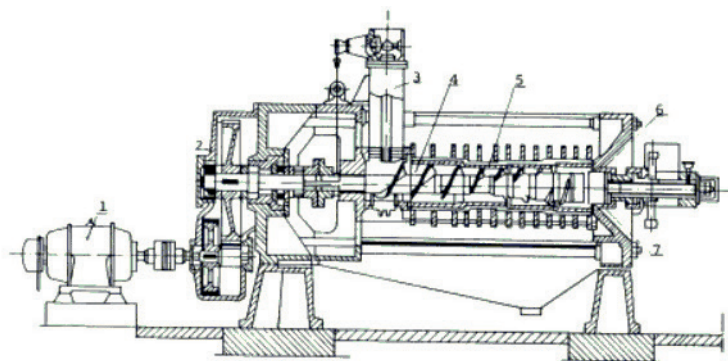
de 4 a 5 bandejas aquecidas com vapor. O objetivo do processo de cozimento é elevar a temperatura e umidade dos flocos afim de aumentar a permeabilidade da membrana celular, facilitando, posteriormente, a saída do óleo.

Ainda existe diferenças entre algumas oleaginosas quanto a extração do óleo, principalmente no processo de prensagem que difere quando é utilizado frutos (como a macaúba) ou grãos (como a soja). A prensagens de fruto tem que contemplar ainda a retirada das sementes que geralmente é feita por meio de uma rosca helicoidal separando a polpa das sementes. A polpa do fruto, que ainda resta um pouco de óleo pode seguir para o processo de extração por solvente. As outras etapas de refino são praticamente idênticas às outras fontes de óleo.

O processo de prensagem é totalmente mecânico e bem simples operacionalmente. Inicialmente, os grãos entram em uma prensa contínua por meio de um alimentador que pode ser uma esteira ou um eixo com rosca infinita. A prensa de esmagamento apresenta parafusos tipo rosca que comprimem e movimentam o material. Sua pressão é regulada para que seja possível aumentar ou diminuir o fluxo de saída do material. Algumas fontes oleaginosas podem receber um banho de vapor vivo para que o aumento de temperatura facilite a extração do óleo durante a prensagem.

A Figura 3.4 mostra um esquema de uma prensa para extração de óleos vegetais utilizando de grãos como os de soja.

Figura 3.4 | Esquema de uma prensa de grãos para extração de óleo vegetal



Legenda: 1- motor elétrico, 2- eixo redutor, 3- entrada de grãos, 4- rosca helicoidal, 5-cesto, 6- cone de saída, 7- saída do farelo ou torta.

Fonte: Mandarinino e Roessing (2001, p. 15).

O óleo bruto extraído no fim do processo é coletado pela parte de baixo da prensa, sendo encaminhado para um filtro-prensa, onde ocorre a retirada de partículas sólidas, originando a chamada torta ou resíduo de prensagem. Dependendo da oleaginosa, após esta etapa é possível que a torta ainda apresente uma quantidade de óleo que seja viável para nova extração. Neste caso, a torta é transferida para o processo de extração com solvente. Após estas etapas, o óleo é encaminhado para o processo de purificação.



### Pesquise mais

O processo de prensagem é muito importante para definir as características do produto final. Você já deve ter se perguntado qual a diferença do azeite virgem para o extravirgem. A resposta está na temperatura da prensagem. O óleo é dito extravirgem quando a resultante da primeira prensagem é efetuada em temperatura ambiente (prensagem a frio). Por outro lado, o óleo virgem é resultado da prensagem posterior a alta temperatura (prensagem quente). Quando o óleo é submetido a altas temperaturas (70 °C), ocorrem reações de hidrólise e degradação dos triacilglicerídeos, provocando a elevação da acidez do óleo. Assim, falamos que o extravirgem tem uma melhor qualidade, pois o seu teor ácido é inferior a 1%.

Um dos solventes mais utilizados na extração de óleos vegetais é o hexano, que apresenta ponto de ebulição por volta de 70 °C. É possível encontrar também alguns processos de extração que utilizam o etanol como solvente. Quando é utilizado apenas o processo de extração, sem a necessidade da prensagem, o hexano entra em contato com as partículas laminadas, ocorrendo a extração do óleo por duas etapas. A primeira consiste em um simples processo de dissolução, em que o solvente arrasta o óleo contido na superfície dos grãos já em sua forma de lâminas. A segunda, mais demorada, envolve o fenômeno de transferência de massa por difusão através da parede celular semipermeável. Nesta etapa, o óleo contido no interior da lâmina em uma concentração maior que no solvente é arrastado para fora e se mistura com o hexano. A formação hexano-óleo é denominada micela e o equilíbrio no sistema óleo-micela-solvente é o fator que determina a velocidade de extração. Na prática, utilizando esse processo não ocorre a extração completa

do óleo dos grãos, que permanecem com concentrações de óleo em torno de 0,5 - 0,6 % ao final da extração.

Após sair do extrator, o óleo é separado do hexano, quebrando a estrutura de micelas por aquecimento à vácuo em um destilador a uma temperatura superior à temperatura de ebulição do hexano (70 a 90 °C). Então o hexano resultante, ainda contendo cerca de 5% de óleo, é novamente estilado em um evaporador e recuperado para a utilização em processos subsequentes (MANDARINO e ROESSING, 2001).

Os farelos resultantes com umidade em torno de 20%, são tostados para que ocorra a eliminação completa do solvente (dessolventização) e sua umidade seja ajustada para um valor de 12%. O tempo de tostagem é de aproximadamente uma hora com temperaturas variando entre 85 a 115 °C. Assim, serão eliminados do farelo substâncias indesejáveis ou tóxicas, além de 30% de micelas que ficaram armazenadas no grão laminado na etapa de extração. Por fim, o farelo passará por um processo de secagem e será moído para ser aproveitado como ração animal.

Alguns óleos brutos são consumidos após serem separados do solvente, como é o caso do óleo de dendê e do azeite de oliva. Porém, no caso do óleo de soja, ele terá que passar por um processo de refino para melhorar sua aparência, odor e gosto, tornando-o adequado para o consumo. Ou seja, para obter o óleo de soja comestível que você utiliza em casa, após a extração do óleo bruto, é necessário passar por um refinamento. Nesse processo, são removidos diversos componentes: ácidos graxos livres, fosfatos, silicatos, substâncias coloidais, fosfatídeos, aldeídos, clorofila, cetonas, proteínas, xantofilas, álcoois, sais de cálcio, ácidos graxos oxidados, carotenoides, ésteres de baixo peso molecular, hidrocarbonetos, etc.

Como visto na Figura 3.3, o refino do óleo bruto segue as etapas de degomagem, neutralização, lavagem, branqueamento e desodorização. A etapa de degomagem visa a remoção dos fosfatídeos (fosfolipídios), mais especificamente a lecitina que pode ser classificada como subproduto e é muito comercializada como suplemento alimentar. Neste ponto, também são retiradas substâncias coloidais, como as proteínas, por meio da adição de água ao óleo bruto aquecido a 60 – 70 °C e com constante agitação, formando precipitados que são centrifugados a 6000 rpm. Após a

centrifugação são obtidas gomas com 50% de umidade que são secas a temperaturas próximas de 70 a 80 °C.

O óleo já degomado é transferido para a unidade de neutralização, onde são retirados outros componentes prejudiciais classificados como impurezas, como é o caso das proteínas (restantes do processo de degomagem) e ácidos graxos oxidados. Nessa etapa ocorre a adição de solução aquosa de hidróxido ou carbonato de sódio. O método em si consiste na adição de hidróxido de sódio ao óleo aquecido a temperaturas entre 65 e 90 °C. A mistura é centrifugada e o óleo neutralizado é separado da borra e submetido a duas lavagens com porções de 10 a 20 % de água aquecida até 90 °C. Depois, o óleo é centrifugado mais uma vez para a retirada do sabão residual.

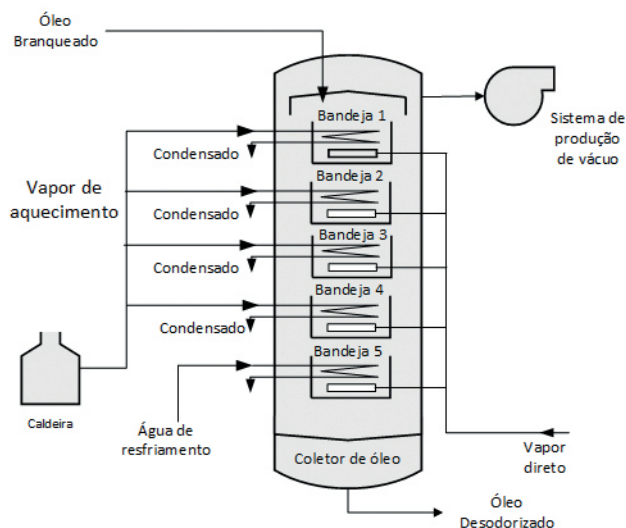
Com o óleo neutralizado, a etapa seguinte é a clarificação, que utiliza adsorventes como o carvão ativado para retirar compostos que conferem cor ao óleo. O resultado da clarificação é o aspecto que você costuma encontrar nas prateleiras do supermercado, uma cor clara e límpida. O processo consiste, primeiramente, na retirada da umidade do óleo neutro. Para isso, este é seco a temperaturas de 80 – 90 °C, durante meia hora. Quando seco, são adicionadas quantidades controladas de adsorventes e o sistema é agitado com temperaturas em torno de 90 °C. Depois de agitado, o óleo é resfriado até 60 °C e filtrado em um filtro prensa.

A última etapa de refino é a desodorização. Como o próprio nome já diz, é a etapa que tem o objetivo de eliminar odores e sabores indesejáveis provocados por aldeídos, cetonas, ácidos graxos livres ainda não separados, carotenóides, esteróis, entre outros compostos originados durante a etapa de processamento do óleo. A desodorização pode ser realizada de maneira descontínua, semicontínua ou contínua. A desodorização descontínua é realizada geralmente em tanques construídos em aço inoxidável com forma cilíndrica vertical que possui sistema de injeção de vapor direto por meio de tubos perfurados localizados no fundo do tanque.

A desodorização contínua é realizada por meio de colunas com arraste de vapor que promove a separação dos contaminantes, sendo as colunas operadas a vácuo com temperaturas abaixo da temperatura de ebulição do óleo. Porém, o processo mais utilizado nas indústrias de extração de óleos vegetais é o semicontínuo do tipo Girdler. Como apresentado pela Figura 3.4, o aparelho tem

um corpo de aço carbono, no qual são colocadas cinco ou mais bandejas de aço inoxidável. Nas primeiras bandejas, o óleo é pré-aquecido, nas intermediárias aquecido à temperatura de 230 a 240 °C com insuflação de vapor direto e, na última, resfriado de 40 a 45 °C. O aquecimento das bandejas é realizado por óleo térmico ou, às vezes, por vapor indireto de alta pressão. O óleo vegetal permanece em cada bandeja durante cerca de meia hora, passando de uma para outra por controle automático de fluxo.

Figura 3.4 | Esquema do equipamento Girdler usado para dosodorização de óleos vegetais



Fonte: adaptada de Mandarino e Roessing (2001, p. 29).

Como você viu no início da seção é possível extrair de óleos vegetais a partir de várias culturas de oleaginosas. Destaca-se também o óleo de palma, que é uma das culturas que apresenta maior produtividade por hectare por ano, cerca de 4 toneladas de óleo por hectare/ano que corresponde a aproximadamente 10 vezes mais que a soja (JARDINE e BARROS, 2007). A extração do óleo é bem similar as outras culturas de oleaginosas, como o da soja por exemplo, com diferenças no processo de esmagamento. As oleaginosas na forma de frutos como a macaúba, o dendê, babaçu e outros tem diferenças no seu esmagamento por separar também as amêndoas (sementes). Estas oleaginosas são frutos de

palmeiras e se apresentam na forma de cachos, por isso, antes da prensagem é necessário um banho de vapor vivo e, por meio de um tambor rotativo, são separados os frutos do cacho. As amêndoas ou sementes também são produtoras de óleos (utilizam processos semelhantes de extração) que na sua maioria são de maior qualidade (elevada pureza) e muito aplicados na fabricação de cosméticos. São eles: o óleo de amêndoas, da castanha do Pará, de palmiste (semente do dendê), da semente do babaçu e outros.



### Pesquise mais

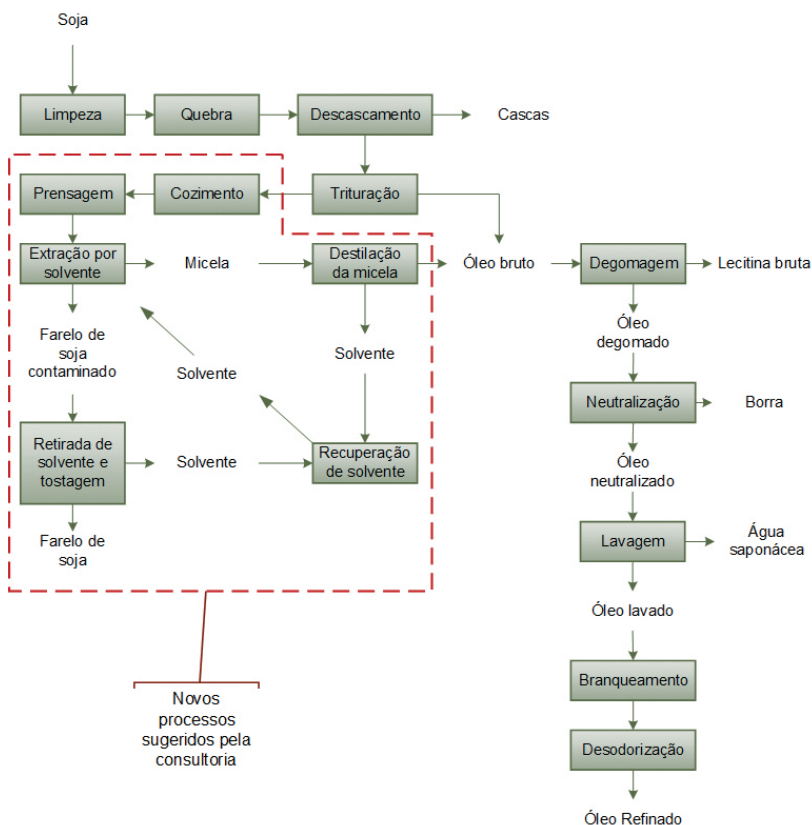
Você já ouviu falar sobre óleos essenciais? Esses óleos não são exatamente “óleos”, pois quimicamente são diferentes dos óleos vegetais ou minerais. Eles são misturas que apresentam em sua constituição diversos tipos de compostos voláteis como terpenos, fenóis, cetonas álcoois e outros. Alguns óleos essenciais como o da rosa, possuem mais de 300 tipos de constituintes diferentes. Você pode aprender mais sobre óleos essenciais no link: <<http://www.oleosessenciais.org/o-que-sao-oleos-essenciais/>>. Acesso em: 10 nov. 2017.

## Sem medo de errar

Você está trabalhando em uma empresa de consultoria e seu novo cliente é uma indústria de extração e refino de óleo vegetal. O seu cliente contratou a empresa que você trabalha para propor modificações no processo para que seja possível aumentar os ganhos com a produção. No processo de extração e refino de óleo de soja da empresa contratante da consultoria em que você trabalha, a extração é realizada apenas por meio da prensagem. O uso de soja para produção de óleo vegetal utilizando apenas o processo de prensagem deixa absorvido no resíduo sólido muito óleo absorvido. Será necessário adicionar o processo de extração por solvente para recuperar o excedente que fica na torta, subproduto da prensagem. O solvente utilizado é o hexano que apesar de ser mais caro que o etanol, que também é utilizado como solvente, aumenta os custos do processo devido as operações de evaporação. Um novo fluxograma do processo da indústria deverá ser proposto de acordo com a Figura 3.5. Nesta figura é observado que novos blocos

serão adicionados à estrutura existente, fazendo com que o óleo excedente e, anteriormente, perdido seja extraído por uma nova unidade de extração por solvente originando uma nova corrente de óleo que se juntará a primeira corrente de óleo bruto obtida pela prensagem.

Figura 3.6 | Fluxograma de produção do óleo de soja



Fonte: adaptada de Mandarino e Roessing (2001, p. 19).

Como observado pela Figura 3.6, uma forma de gerar um novo produto e aumentar os ganhos da indústria é a utilização da borra que sai da unidade de extração por solvente. Como a borra será descontaminada pela remoção do solvente, ela servirá para ser utilizada como farelo de soja. Será tostada e, após isso, poderá servir como farelo de soja destinado à ração animal. O solvente utilizado

também deverá gerar economia à indústria porque será reutilizado no processo evitando um aumento de insumos da empresa. Com essas ações, o seu cliente irá aumentar os ganhos da indústria porque irá produzir maior quantidade de óleo com a mesma quantidade de matéria-prima, e ainda aumentará o valor agregado da torta que agora poderá ser utilizada para ração animal.

## Avançando na prática

### Produção de óleo de palmiste

#### Descrição da situação-problema

Você está trabalhando em uma empresa que processa os frutos de palma para a produção de óleo de dendê bruto, em que a extração é feita pelo método misto (utilização da prensagem mecânica e extração por solvente). No processo de prensagem são separadas as sementes do fruto e as partes são vendidas separadamente pela empresa, como amêndoas com casca. A empresa deseja aumentar seus rendimentos com a venda de óleos e das amêndoas e, por isso, quer que você faça uma avaliação de como poderia melhorar seu processo produtivo. Existem formas de aumentar o rendimento da indústria com subprodutos do óleo e das amêndoas?

#### Resolução da situação-problema

O dendê é uma oleaginosa que cresce na forma de palmeira, também chamado de palma. O óleo de palma é extraído por prensagem dos frutos seguida por extração com solvente. Após a prensagem, tem-se o óleo e resíduos sólidos compostos de cascas e amêndoas com casca. As indústrias de produção de óleo de dendê aumentam seu rendimento financeiro pela venda de mais dois produtos além do óleo vegetal de palma refinado, que são os tocoferóis removidos no processo de degomagem e o óleo de palmiste, extraído pela prensagem das amêndoas sem casca. Você deverá propor que seja investido em uma nova unidade de extração por prensagem para que seja realizado a quebra das sementes e extração do óleo vegetal das amêndoas. O óleo de palmiste possui um alto valor agregado por ser aplicado à fabricação de cosméticos.

## Faça valer a pena

**1.** Óleos vegetais são obtidos a partir de plantas oleoginosas, podendo ser extraídos de grãos, de sementes e de frutos. Na indústria alimentícia, os óleos vegetais são aplicados na produção de azeites, de margarinas e até a fabricação de pães, bolos e biscoitos. Em outras indústrias, os óleos são aplicados na produção de fármacos, em produção de cosméticos, fabricação de sabões, polímeros, entre outros.

Enunciado:

Em relação às matérias-primas para produção de óleos vegetais, quais das alternativas são verdadeiras?

I - Abacate, amêndoas e soja são os frutos que apresentam a maior fonte de óleos vegetais.

II – A matéria-prima para a produção do óleo de palma é o babaçu.

III – Óleos de girassol, soja e milho são exemplos de óleos produzidos a partir de sementes.

IV – A soja é a oleaginosa que apresenta a maior produção de óleo por hectare por ano.

a) I – V, II – V, III – F, IV – F.

b) I – V, II – F, III – V, IV – V.

c) I – F, II – F, III – F, IV – F.

d) I – F, II – F, III – V, IV – V.

e) I – F, II – V, III – F, IV – V.

**2.** Se você já teve a oportunidade de observar um óleo bruto de dendê no supermercado, percebeu que ele apresenta uma parte precipitada no fundo da garrafa bem espessa, que pode ser chamada de goma. Para que o óleo se torne límpido esta goma pode ser retirada por meio do processo de degomagem, que é a operação inicial da sequência do refino do óleo vegetal.

Sobre o processo de degomagem é correto afirmar que:

a) É realizado por meio da adsorção dos fosfolipídios em leitos de carvão ativado.

b) Além de retirar os fosfolipídios retira também substâncias que causam odores.

c) Utiliza vapor à 120 °C para solubilizar os fosfolipídios.

d) Elimina componentes chamados fosfolipídios, substâncias coloidais e proteínas.

e) É a etapa onde se separa o glicerol dos ácidos graxos por meio de um banho de vapor.

**3.** Para a extração do óleo vegetal de oleaginosas, na maioria das vezes são necessárias duas etapas, a primeira é uma prensagem que vai retirar parte do óleo da matéria-prima e em seguida é feita uma extração por solvente para retirar o excesso do óleo vegetal que ficou no resíduo sólido da prensagem. A parte líquida, após ser separado o solvente, o óleo bruto, o qual é enviado para as unidades de refino.

Quais as mais importantes operações de refino do óleo vegetal?

a) Degomagem – prensagem – desodorização – descascagem.

b) Degomagem – neutralização – clarificação – desodorização.

c) Neutralização – clarificação – desodorização – recuperação de solvente.

d) Prensagem – clarificação – desodorização – recuperação de solvente.

e) Prensagem – extração por solvente – degomagem – clarificação.

## Seção 3.2

### Sabões e detergentes

#### Diálogo aberto

Após um dia cansativo de estudo ou trabalho, um banho é revigorante e traz uma sensação de frescor e de limpeza. Certamente, você não lembra que o sabonete utilizado passou por diversos processos até chegar ao seu estado final. É pensando nisso, na única sensação que você deve sentir, que a indústria químico-farmacêutica investe muito e fabrica toneladas de produtos voltados exclusivamente para nossa higiene pessoal. São cremes dentais, xampus, detergentes desinfetantes, sabonetes e outros centenas de saneantes. Hoje em dia, estamos constantemente utilizando produtos derivados de sabões e detergentes. Por isso, é de extrema importância o conhecimento de seus processos de fabricação, suas relações com o meio ambiente, além do entendimento da sua ação química contra as impurezas e gorduras.

Como profissional de uma consultoria especializada em projetos de otimização do uso de energia e insumos em processos químicos, você está trabalhando em um projeto para melhorar os processos produtivos em uma indústria que fabrica sabão e detergente. Para atender às leis ambientais a contratante precisa diminuir o uso dos insumos que não são biodegradáveis na fabricação do detergente líquido, seu principal produto. Isso ocorre porque os compostos não biodegradáveis presentes nos detergentes causam eutrofização dos mananciais favorecendo a produção excessiva de algas. O cliente também pretende implementar uma nova linha para produção de detergente em pó, pois acredita que este tenha mais aceitação no mercado. Você deverá elaborar um relatório onde deverão ser apresentados fluxogramas contendo os principais equipamentos que irão compor a nova estrutura de produção. Também deverá propor ações ao seu cliente para solucionar o problema dos produtos não biodegradáveis. Como um novo processo será sugerido para produção do detergente em pó, serão necessários novos aditivos, quais aditivos para o sabão em pó você deverá sugerir? Note que

uma simples empresa sempre tem várias possibilidades de melhorias sempre com foco em uma produção de excelência.

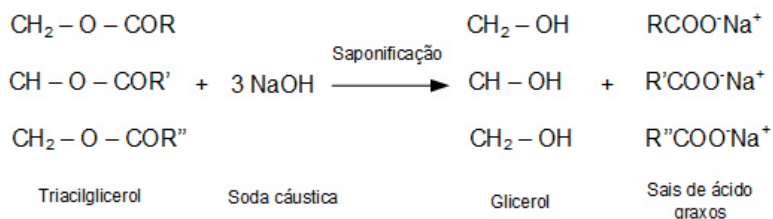
Nesta seção você irá conhecer as matérias-primas para a produção de detergentes e sabões, estudará a produção da glicerina, que é um subproduto da fabricação do sabão. Você será apresentado aos processos, às reações e aos equipamentos envolvidos na fabricação dos sabões e detergentes. Veja o quanto é importante ter acesso às informações e conteúdo específicos e que possam contribuir para um trabalho bem feito.

## Não pode faltar

Historicamente, a fabricação de sabão é, sem dúvidas, um dos processos químicos mais antigos que se tem conhecimento. No início, misturava-se cinza vegetal, rica em carbonato de potássio, com gordura animal em um tonel e esperava-se reagir por um longo período de tempo (reação de saponificação). Acredita-se que os franceses e alemães foram os primeiros a utilizarem o sabão propriamente dito, porém, foi com os romanos que esse produto adquiriu notoriedade. Segundo a lenda romana, o nome sabão teve origem em uma montanha da região chamada de Montanha Sapo. Lá, animais eram sacrificados e, quando chovia, as cinzas e gorduras escorriam para o rio Tiber. As mulheres então perceberam que a sujeira das roupas saía mais facilmente quando era esfregada a essa mistura (PORTAL SÃO FRANCISCO).

O sabão é resultado de sais derivados de ácidos carboxílicos de cadeia longa, que são os ácidos graxos. A reação química que dá origem ao sabão é chamada saponificação que é, simplesmente, uma hidrólise alcalina. Essa hidrólise consiste na reação de um triglicerídeo (óleo ou gordura) com uma base forte (podendo ser hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio) afim de sintetizar um sal (sabão) junto com um poliálcool (glicerina). A Figura 3.7 mostra como é representada a reação de saponificação.

Figura 3.7 | Reação de saponificação



Fonte: elaborada pelo autor.



### Lembre-se

Você já aprendeu que o triglicerídeo (triacilglicerol) é uma molécula composta por três ácidos graxos de cadeia longa unidos ao glicerol (glicerina) como mostra a Figura 3.7. Esses ácidos vão depender da fonte de gordura ou do tipo de oleaginosa cujo o óleo é extraído. Lembre-se ainda que os ácidos graxos podem ser saturados ou insaturados.



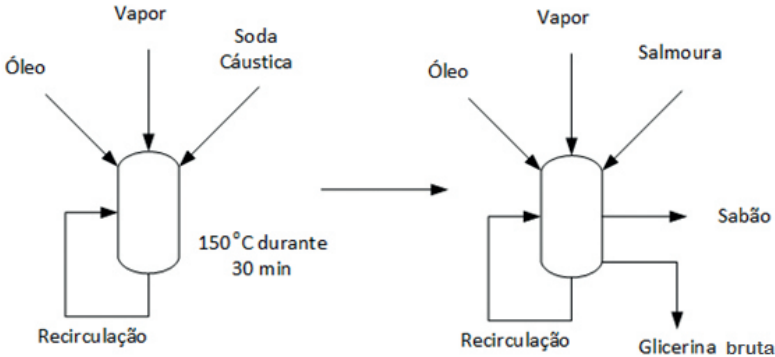
### Exemplificando

Os sabões são produzidos pela reação de saponificação que ocorre entre um ácido graxo e uma base, que pode ser o hidróxido de sódio ou o hidróxido de potássio. Quando utilizado, o hidróxido de sódio produz sabões com consistência mais dura, idêntico aos que encontramos na nossa cozinha. Já quando o hidróxido de potássio é utilizado, o sabão produzido apresenta uma consistência pastosa.

Em seu processo produtivo, a fabricação de sabão sofreu poucas modificações ao longo do tempo. Foram implementados novos processos de pré-tratamento da matéria-prima, como hidrogenação, cristalização a solvente, hidrólise, bem como otimização nos processos de secagem (SHEREVE e BRINK Jr, 1980). Basicamente, a fabricação de sabão pode ser realizada por dois processos. O primeiro é o processo em caldeira ou batelada (adequado para pequenas produções), que consiste na saponificação direta da gordura ou do óleo, ou seja, a matéria-prima é colocada em reação com um álcali, produzindo sabão e glicerina como ilustrado na Figura 3.7. Primeiramente, a gordura é introduzida em uma caldeira ou vaso

de reação junto com água e soda cáustica a uma temperatura de 150 °C por 30 minutos. Após esse período, é adicionado cloreto de sódio afim de separar a mistura resultante em duas fases. Na fase superior, obtém-se o sabão desejado e sob ele encontra-se a glicerina juntamente com excesso de soda cáustica e impurezas como mostra Figura 3.8 um esquema da produção de sabão em batelada.

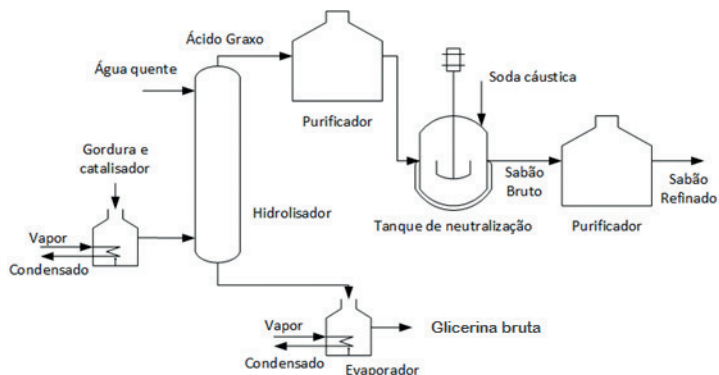
Figura 3.8 | Fluxograma simplificado da produção de sabão por batelada



Fonte: adaptada de Gauto e Rosa (2013, p. 238-239).

O segundo processo é utilizado pelos grandes produtores industriais de sabão e ocorre de modo descontínuo. Nele, as gorduras ou óleos vegetais são hidrolisados a alta pressão com o apoio de um catalisador de zinco. Assim, uma coluna é constantemente alimentada com gordura e água superaquecida com o intuito de retirar os ácidos graxos e a glicerina. Após esse processo, o ácido graxo é purificado por destilação e encaminhado para um reator onde ocorre a neutralização por hidróxido de sódio. Por fim, a massa quente resultante é resfriada por prensas de arrefecimento para dar origem aos sabões em barras, os quais podem ser cortados de acordo com o tamanho desejado. Já para a obtenção do sabão em pó, a massa é tratada com ácidos graxos, corantes e perfumes e, depois, secada a vácuo, resfriada e triturada para produzir diversos graus granulométricos. A Figura 3.9 mostra um esquema da produção contínua de sabão.

Figura 3.9 | Fluxograma simplificado do processo contínuo para a produção de sabão



Fonte: adaptada de Gauto e Rosa (2013, p. 239).

A glicerina bruta resultante no processo pode ser comercializada na sua forma bruta, sem passar por nenhuma etapa de purificação, ou então purificada. Em sua forma bruta, a glicerina pode ser encontrada com concentrações diferentes de glicerol, variando de 80 a 91%. Já a glicerina purificada pode ser comercializada na forma de glicerina técnica (99,5% de glicerol) ou na forma de glicerina farmacêutica (86 - 99,5% de glicerol) (FERNANDES, 2009).

A glicerina é muito utilizada nas indústrias de alimentos, químicas, na fabricação de resinas, cosméticos, tecidos, tintas. É também um dos ingredientes mais utilizados na indústria farmacêutica na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes, antibióticos e antissépticos. Para aumentar o valor agregado da glicerina bruta obtida como subproduto da produção de sabões, ela deve passar por etapas de purificação para apresentar uma qualidade farmacêutica. Estas etapas de refino são parecidas com as realizadas no caso dos óleos vegetais: secagem, destilação, desodorização e branqueamento com carvão ativado.

Para entender, quimicamente, como funciona a ação dos sabões e detergentes, é necessário entender o significado de tensoativos. Eles são compostos constituídos por uma longa cadeia carbônica, com uma parte sendo hidrofóbica (insolúvel em água) – mas com poder de solubilizar óleos e gorduras –, e uma menor parte (polar) hidrofílica, que possui grande atração pelas moléculas de água. Na prática, a parte hidrofílica adere às moléculas da água, rompendo

com suas interações intramoleculares, afim de reduzir a tensão superficial. Assim, a definição de detergente e sabões pode ser expressa como sendo substâncias inorgânicas ou orgânicas que apresentam propriedades específicas de reduzir a tensão superficial da água, contribuindo com um contato mais íntimo entre a água e a superfície a ser limpa.

O sabão ou detergente é um coadjuvante essencial à água no processo de limpeza. A água não consegue limpar sozinha certos tipos de sujeira como óleo por exemplo. O sabão para intermediar essa limpeza produz gotículas microscópicas de gordura envolvidas por moléculas de sabão, orientadas com a cadeia apolar na direção do centro da gotícula, que interagem diretamente com a porção de óleo, e a outra extremidade, que é apolar, fica orientada para fora com interação com a água. Esse sistema de interação gordura-sabão é chamado de micela (GAUTO e ROSA, 2013).

Existem diferenças marcantes entre o sabão e detergente. Um exemplo disso é que os sabões não são eficientes na presença de águas duras, ou seja, água rica em íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Nela, ocorre reação entre esses cátions e o ânion do sabão, formando um composto insolúvel (precipitado). Esse composto pode anular completamente a eficiência de limpeza. Por isso, os fabricantes de sabão adicionam um agente sequestrante, cuja função é de precipitar esses íons antes que eles precipitem o sabão. O agente mais utilizado é o tripolifosfato de sódio. Contudo, sua utilização pode ocasionar problemas ambientais sérios ao se descartar a água de lavagem, já que ele é nutriente para algas. Quando estas se proliferam em um rio, impossibilitam a entrada de luz solar ao fundo do lago, proporcionando a morte dessas algas e um posterior apodrecimento, dando origem ao fenômeno de eutrofização.

Os detergentes também diferem dos sabões em relação a composição. Como já foi visto, os sabões são sais formados a partir de ácidos graxos com sódio ou potássio na sua estrutura. Já os detergentes são misturas complexas de várias substâncias ou aditivos que são utilizados de acordo com a ação de limpeza desejada. Os sabões são produzidos a partir de matéria-prima renovável (biodegradáveis), enquanto que os detergentes advêm de matéria-prima não renovável (petróleo).



Você já observou no armário de produtos de limpeza da sua casa ou nas prateleiras de supermercados na seção de bens de consumo que existem vários tipos e marcas de sabões em pó? Pense no que você aprendeu até agora sobre as diferenças entre sabões e detergentes. O que você está acostumado a utilizar é realmente sabão?



É certo que o Brasil apresenta uma grande biodiversidade, e muitas empresas utilizam dessa diversidade de plantas oleoginosas para produzir produtos de limpeza e cosméticos. Para observar as informações de como são feitos sabonetes utilizando produtos naturais, assista ao vídeo. Disponível em:

<<https://www.youtube.com/watch?v=YGK3UdAYL1c>>. Acesso em: 16 nov. 2017. Observe também o uso da glicerina na fabricação.

O primeiro tensoativo sintético (detergente) eficiente foi o alquilbenzeno sulfonato de sódio (ABS), produzido por meio da reação do alquilbenzeno com ácido sulfúrico e hidróxido de sódio.

A aplicação do ABS cresceu no mercado como alternativa ao sabão na lavagem de tecidos e artigos domésticos, sendo até hoje um dos mais usados. Porém, esse tipo de material apresenta uma cadeia lateral ramificada, de difícil degradação, e causa impacto ambiental quando disposto em rios (CASTRO, 2009). A solução foi desenvolver tensoativos biodegradáveis (compostos químicos que podem ser degradados por ação de microorganismos). O ABS é um exemplo de modificação estrutural, sendo que uma alteração em sua cadeia lateral, obtida mais linear, aumentou sua degradação biológica. Nos anos 1980, apenas 20% nos detergentes produzidos no Brasil eram biodegradáveis. Hoje, com o aumento das sanções e fiscalizações, os detergentes na sua maioria são derivados de alquilbenzenos ou alquil-éteres lineares sendo assim biodegradáveis (GAUTO e ROSA, 2013).

A produção industrial de detergentes envolve dois importantes processos: a obtenção do agente tensoativo que é realizada por meio de síntese orgânica e a segunda é a mistura do tensoativo

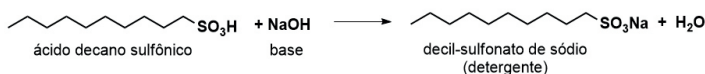
com alguns aditivos, que irão fornecer ao detergente propriedades específicas. Sobre a primeira etapa, a Figura 3.10 mostra as reações principais para a formação dos tensoativos pela rota da sulfonação.

Figura 3.10 | Principais reações para a formação dos detergentes a partir da sulfonação de alcanos

**Etapa 1: sulfatação**



**Etapa 2: neutralização**



Fonte: adaptada de Gauto e Rosa (2013, p. 228).

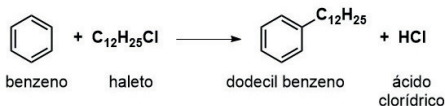
Outras reações podem estar envolvidas na obtenção de detergentes previamente a etapa de sulfonação, como a rota apresentada na Figura 3.11, que utiliza reações de Fridel-Crafts.

Figura 3.11 | Principais reações para a formação dos detergentes utilizando reação de alquilação de Fridel-Crafts

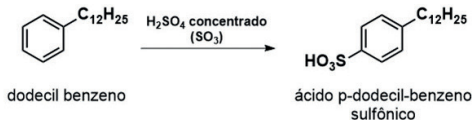
**Etapa 1: produção do haleto de alquila**



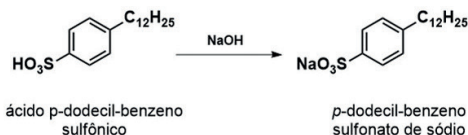
**Etapa 2: alquilação do anel benzênico**



**Etapa 3: sulfonação**



**Etapa 4: neutralização**



Fonte: adaptada de Gauto e Rosa (2013, p. 228-229).

Como podemos ver nas estruturas apresentadas nas Figuras 3.10 e 3.11, os agentes tensoativos têm grupos hidrofílicos numa extremidade da molécula e grupos hidrofóbicos na outra. Geralmente, a parte hidrofóbica corresponde a um hidrocarboneto com 8 a 18 átomos de carbono, de cadeia linear, sendo possível encontrar a cadeia ramificada ou um anel benzênico substituindo alguns átomos da cadeia. O grupo hidrofílico funcional pode variar amplamente, podendo ser: aniônico, com carga negativa, catiônico, com carga positiva, não iônico, quando na estrutura molecular não existe uma parte iônica mais polar que a outra, e dipolar, que apresenta comportamento aniônico e catiônico.

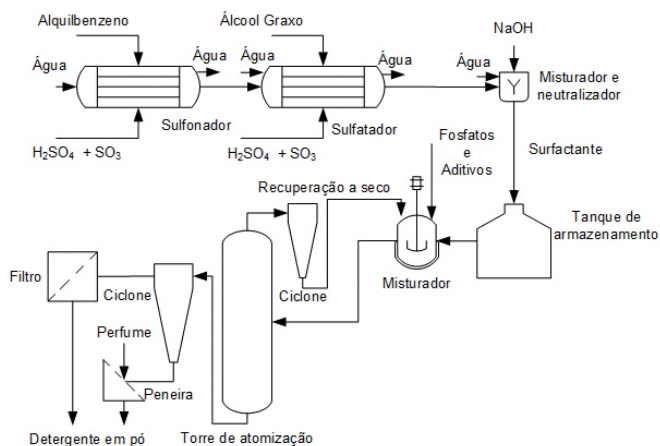


### Exemplificando

Os tensoativos catiônicos podem apresentar propriedades germicidas quando são formados a partir do cloreto de alquila, brometos, sulfato de amônio e os chamados quaternários de amônia (piridina, imidazol e isoquinolina). Estes tensoativos são muito utilizados na formulação dos desinfetantes.

As etapas de produção dos detergentes, seguindo as reações mostradas nas Figuras 3.10 e 3.11, podem ser conseguidas seguindo o fluxograma simplificado apresentado pela Figura 3.12, que neste caso é a produção de um detergente em pó.

Figura 3.12 | Fluxograma de produção do detergente em pó



Fonte: adaptada de Shreve e Brink Jr. (1980, p. 436).

A indústria dos detergentes passou por modificações nos últimos 30 anos, principalmente pela melhoria de qualidade dos produtos. A formulação dos detergentes foi modificada com a utilização de diversos aditivos conferindo a eles propriedades e características específicas com o objetivo de melhorar o seu desempenho de lavagem e aumentar o poder de alvejamento e também de reduzir custos. Além dos tensoativos, os detergentes podem conter modificadores de espuma, coadjuvantes, removedores de manchas, agentes de suspensão, silicatos, modificadores de pó, alcalinizantes e substâncias inertes. O Quadro 3.1 mostra uma relação dos principais aditivos e sua principal função.

Quadro 3.1 | Função dos principais aditivos utilizados na formulação dos detergentes

| Função                  | Ação                                                                                               | Agentes                                                                               |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Modificadores de espuma | Reduzir a espuma sem, entretanto, afetar a detergência do produto                                  | Éteres poliglicólicos, etanolamida láurica, surfactantes hidrofóbicos não iônicos     |
| Coadjuvantes            | Aumentar eficiência na remoção de sujeira argilosa                                                 | Tripolifosfato de sódio, fosfato trissódico, pirofosfato de sódio, carbonato de sódio |
| Removedores de manchas  | Remover as manchas agindo por oxidação, redução ou ação enzimática                                 | Perborato de sódio                                                                    |
| Agentes de suspensão    | Evitar a reposição da sujeira                                                                      | Sal sódico de carboxi-metil-celulose, hidroetilcelulose, metilcelulose                |
| Silicatos               | Combater a corrosão nas máquinas de lavar e mantendo em suspensão as sujeiras de natureza argilosa | Silicatos de sódio                                                                    |
| Modificadores do pó     | Melhorar na aparência do detergente em pó                                                          | Corantes                                                                              |
| Branqueadores óticos    | Emitir luz visível na região azul-violeta dando mais brilho e mascarar o amarelado dos tecidos     | Pigmentos fosforescentes                                                              |

Fonte: adaptada de Gauto e Rosa (2013, p. 239).



Embora sejam similares, os compostos sulfonados e sulfatados apresentam algumas diferenças importantes, principalmente quanto à ligação e estabilidade. Compostos sulfonados são formados por meio da ligação carbono-enxofre. Sua principal característica é a formação de compostos estáveis de ácidos alquil-sulfônicos. De outra forma no processo de sulfonação, ocorre ligação carbono-oxigênio. Produtos sulfonados podem ser isolados, estocados e comercializados, já os compostos sulfatados somente são estáveis se neutralizados.

Quando temos uma mistura de dois ou mais tensoativos, suas ações podem ser superiores a soma de suas ações individuais, isso ocorre por sinergismo. Ou seja, independente das características individuais, você pode realizar combinações para atingir características necessárias ao produto como detergência ou quantidade de espuma.

### **Sem medo de errar**

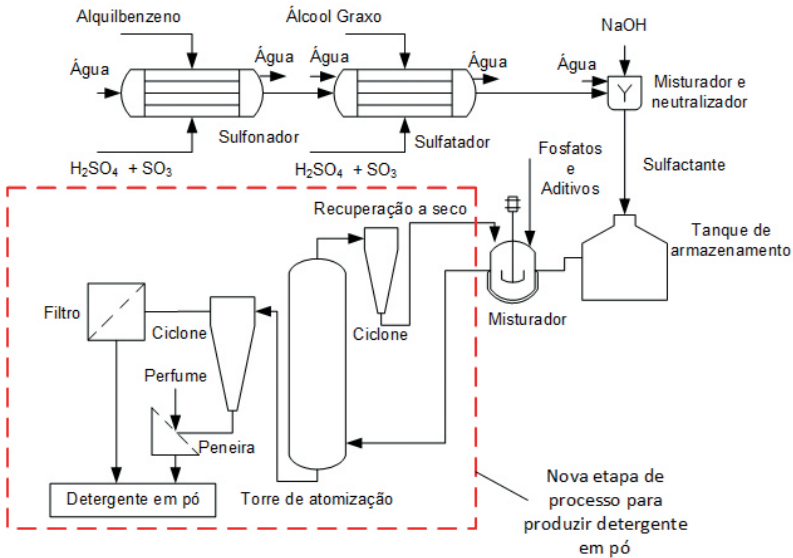
Você está trabalhando em um projeto para melhorar os processos produtivos em uma indústria de produção de sabão e detergente. Esta indústria contratou a consultoria em que você trabalha para ajudar a implementar um novo processo de produção de sabão em pó. A indústria ainda necessita de sugestões para melhorar o seu produto por conta do uso de matéria-prima não biodegradável. Essas ações têm o objetivo de promover uma melhor rentabilidade da indústria.

Os micro-organismos existentes na natureza, consequentemente nos mananciais, produzem enzimas com a capacidade de quebrar apenas as moléculas de cadeias lineares, que são as cadeias presentes nos detergentes biodegradáveis. Porém, quando temos cadeias ramificadas (como as dos detergentes não biodegradáveis), não ocorre esta quebra, permanecendo os detergentes sem sofrerem decomposição. Dessa forma, você tem que propor que os tensoativos utilizados nos processos tenham cadeias lineares como é o caso do decil-sulfonato de sódio.

Com relação à produção de detergente em pó, será preciso fazer

com que parte da produção (ou toda ela) de detergente líquido seja transformado em detergente em pó. A produção do detergente passa pelas etapas de sulfonação e neutralização e, após isto, o surfactante formado recebe os aditivos necessários para se tornar o detergente na forma final. Para que este seja transformado em pó deve ser realizado uma atomização, com o objetivo de evaporar a água presente e deixá-lo na forma sólido. Assim, para que seu cliente tenha a possibilidade da produção de detergente em pó será necessário a instalação de mais uma unidade de atomização da empresa como mostrado na Figura 3.13.

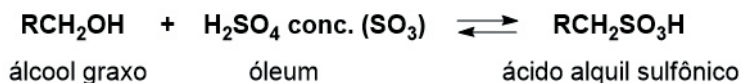
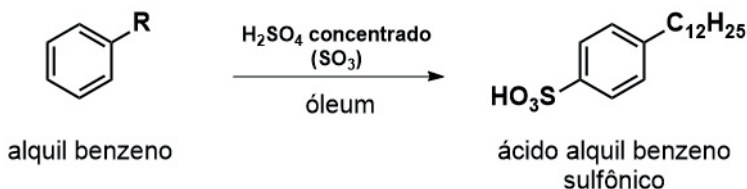
Figura 3.13 | Modificações propostas para a produção de detergente em pó na indústria



Fonte: adaptada de Shreve e Brink Jr. (1980, p. 436).

Na estrutura proposta, apresentada pela Figura 3.13, são apresentadas as etapas de sulfonação e de sulfatação. Lembre-se que a utilização de sebo bovino como fonte de álcool graxo pode diminuir os custos de produção do detergente. A Figura 3.14 mostra as reações que ocorrem nestas duas etapas. Note que para obter os detergentes, deve ocorrer a etapa de neutralização.

Figura 3.14 | Reação de sulfonação de alquilbenzeno e sulfatação de álcool graxo



Fonte: adaptada de Shreve e Brink Jr. (1980, p. 436).

Você pode sugerir que o cliente use como aditivos removedores de manchas que agem por oxidação, redução ou ação enzimática. Um dos aditivos mais utilizados para este fim é o perborato de sódio. É importante saber que aditivos a base de cloro são prejudiciais ao meio ambiente. Agentes de suspensão também podem ser sugeridos por evitar a reposição da sujeira. Dentre os agentes de suspensão sugeridos pode ser o sal sódico de carboxi-metilcelulose, a hidroetilcelulose e o metilcelulose. Como o sabão em pó é muito utilizado em máquinas de lavar, aditivos importantes são os silicatos de sódio, que combatem a corrosão por atuar mantendo em suspensão as sujeiras de origem argilosa. Essas serão as principais recomendações ao seu cliente para que seja possível aumentar os ganhos da empresa.

## Avançando na prática

### Produção de glicerina farmacêutica

#### Descrição da situação-problema

Ultimamente o mercado de glicerina vem tendo uma grande perda de competitividade devido à quantidade deste produto em circulação principalmente devido ao processo de produção de biodiesel que também gera como subproduto a glicerina. Imagine que você trabalha em uma indústria de sabão e, consequentemente, produz glicerina bruta como subproduto. O que você poderia

propor para a diretoria da empresa para aumentar o valor agregado da glicerina e, consequentemente, sua competitividade com relação a esse produto?

### **Resolução da situação-problema**

Durante o processo da produção do sabão a formação de glicerina se torna um subproduto inevitável. Ela é bastante utilizada como matéria-prima da indústria farmacêutica na produção de cápsulas, remédios e antissépticos. Para isso, esse ramo não deve utilizá-la na sua forma bruta. A glicerina obtida como subproduto na produção de sabão é bruta e contém impurezas. Para obter a glicerina farmacêutica, ela deve passar por etapas de refino parecidas com as que são feitas no caso dos óleos vegetais, como: secagem, destilação, desodorização e branqueamento com carvão ativado. O carvão ativado deve promover uma glicerina maior que 95% de grau de pureza. Porém, para um grau maior ela deverá que ser bi-destilada chegando ao grau alimentício. Quando a glicerina é destilada uma única vez, adquire a cor amarela e, por isso, precisa da etapa de branqueamento.

### **Faça valer a pena**

**1.** Uma das principais matérias-primas para a produção do sabão são as moléculas de triacilglicerídeo compostas por três ácidos graxos de cadeias longas, unidos ao glicerol. O tipo e forma destes ácidos dependem da fonte de gordura da oleaginosa cujo o óleo é extraído.

Qual das afirmações abaixo corresponde corretamente ao processo de fabricação de sabão?

- a) O principal composto na fabricação do sabão também é a glicerina.
- b) O glicerol é outro nome que é dado ao ácido graxo que é subproduto na fabricação do sabão.
- c) Na reação de saponificação se utiliza um ácido graxo e um ácido clorídrico.
- d) A glicerina é um subproduto na produção do sabão.
- e) Também podemos chamar o sabão de ácidos graxos livres.

**2.** Um exemplo de um sabão é o esterato de sódio ( $C_{17}H_{35}COONa$ ), enquanto que os detergentes são sais de sódio de alcoóis sulfatados que possuem longa cadeia, por exemplo o lauril sulfato de sódio ( $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ ). Para certos tipos de água com grande concentração de sais de cálcio e magnésio, o sabão não é completamente eficiente.

Com relação ao exposto, é correto afirmar que:

- a) Os sabões em água com a presença de sais de cálcio e magnésio causam o aumento de formação de espuma.
- b) A presença de detergentes em água dura faz com que os sais de cálcio e magnésio sejam precipitados.
- c) Os sabões apresentam seu poder de limpeza diminuído na presença de sais de cálcio e magnésio.
- d) Enquanto que nos sabões os sais de cálcio e magnésio presentes na água diminuem seu poder de limpeza, nos detergentes esse efeito é o contrário.
- e) Sabões e detergentes são idênticos, diferem apenas com relação a densidade e presença de aditivos.

**3.** Além da matéria-prima principal que são os tensoativos, os detergentes podem conter aditivos que contribuem para a melhoria do poder de limpeza do produto. Existem aditivos que são modificadores de espuma, coadjuvantes, removedores de manchas, agentes de suspensão, silicatos, modificadores de pó, alcalinizantes e substâncias inertes.

Baseado no exposto julgue as afirmações abaixo como verdadeiras (V) ou falsas (F).

I – Agentes de suspensão evitam que a sujeira se agregue novamente a superfície já limpa.

II – Branqueadores óticos são corantes que melhora a aparência do detergente em pó.

III – Removedores de manchas são produtos que podem oxidar a matéria orgânica melhorando o poder de limpeza dos detergentes.

IV – Os detergentes devem produzir espumas suficiente para limpar, por isso se utiliza modificadores para reduzir a espuma sem afetar a detergência do produto.

- a) I – V, II – V, III – F, IV – F.
- b) I – V, II – F, III – V, IV – V.
- c) I – F, II – F, III – V, IV – F.
- d) I – V, II – F, III – V, IV – V.
- e) I – F, II – V, III – F, IV – V.

## Seção 3.3

### Papel e celulose

#### Diálogo aberto

O papel é um dos produtos que apresenta uma das plataformas de fabricação mais antigas no mundo. É também um dos produtos que pode ser utilizado para comparar os índices de produtividade e do desenvolvimento de regiões e outros processos de produção. As indústrias de papeis de embalagens são um termômetro para verificar a produtividade das outras indústrias, assim, quando existe muita demanda de caixas de papelão, significa que outras indústrias estão com aumento de produção e precisam de embalagem. A fonte principal de matéria-prima da fabricação do papel é a madeira, e muitos processos químicos fundamentais são utilizados no processo de transformação no papel.

Como profissional de uma empresa de consultoria você foi chamado em uma antiga fábrica de papel e polpa de celulose para uma visita técnica com o objetivo de avaliar o processo de produção e propor modificações. Esta empresa está com dois problemas que precisam ser solucionados: 1) o papel não estava atingindo a brancura necessária; e 2) a unidade de fabricação não tinha o processo de tratamento de licor negro que, se instalado, seria uma oportunidade para melhoria do processo e, com isso, aumentando a rentabilidade da empresa. Ao realizar alguns questionamentos sobre o processo de branqueamento, você foi informado que a indústria usava o agente redutor bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) no processo de branqueamento. Agora, sua tarefa é elaborar um relatório que proponha uma solução sobre o processo de branqueamento e como implementar o tratamento do licor negro, apresentando um fluxograma simplificado para uma proposta de implantação do tratamento do licor negro. Aproveite este relatório para mostrar os benefícios que esta modificação causaria no processo.

Você verá nesta seção as informações necessárias para resolver este problema. Será mostrado toda a sequência de produção da polpa de celulose, assim como a fabricação do papel propriamente

dito, utilizando o processo *Kraft*. Você aprenderá sobre o tratamento do licor negro, importante para que a indústria diminua os gastos com seus insumos.

## Não pode faltar

A fabricação de papel tem como principais matérias-primas as fibras vegetais que, no processo, são oriundas principalmente da madeira. Existem dois tipos de madeiras amplamente empregadas: as gimnospermas ou coníferas (madeiras moles), como o pinheiro, por exemplo, e as angiospermas ou folhosas (madeiras duras), como o eucalipto. A principal diferença entre estes dois tipos de madeira está no comprimento da fibra, sendo nas coníferas de 3,0 a 5,0 mm e nas folhosas de 0,8 a 1,5 mm (GAUTO e ROSA, 2013). Na fabricação do papel, as fibras longas têm maior valor de mercado e fornecem maior resistência mecânica, como consequência desta última característica, estas fibras são próprias para papeis de embalagens. As fibras curtas são macias, apresentam maior opacidade (devido a trama ser mais fechada) e conferem ao papel menor resistência mecânica, sendo ideais para produção de papel para impressão. As fibras longas das coníferas, além de mais escassas, apresentam menor rendimento na obtenção de papel, cerca de 48% contra rendimentos maiores que 50% quando utilizada folhosas.

O Brasil apresenta uma condição climática extremamente favorável (que é o clima tropical e semitropical) para florestas de pinos e eucalipto, ao apresentar uma alta produtividade. Outro ponto que justifica o plantio brasileiro atingir os maiores níveis mundiais de produtividade são os investimentos em melhoramento das culturas por meio do desenvolvimento biotecnológico. A capacidade de produção do eucalipto ultrapassa 75 m<sup>3</sup>/ha/ano em algumas regiões, enquanto que nos EUA, por exemplo, a produtividade é de 5 a 15 m<sup>3</sup>. Contudo, para manter sempre uma alta produtividade, o manejo das plantações de pinos e eucaliptos deve ser associado ao estudo do impacto dessas culturas no solo.

No Brasil, o controle do manejo florestal é realizado por várias instituições, dentre as quais podemos destacar o Conselho de Administração Florestal (conhecido por *Forest Stewardship Council* – FSC). Esta entidade tem como principal objetivo promover o

manejo e a certificação florestal, sendo uma ferramenta voluntária que atesta a origem da matéria-prima florestal. O produto certificado com este selo garante que a empresa ou comunidade faça o manejo de suas florestas de acordo com padrões ambientalmente corretos, socialmente justos e economicamente viáveis (ver <https://br.fsc.org/pt-br>). Quando uma empresa está certificada pelo FSC Brasil, seus produtos recebem o selo conforme a Figura 3.15, indicando que a madeira extraída do plantio tem manejo florestal.

Figura 3.15 | Selo do Conselho Brasileiro de Manejo Florestal – FSC Brasil



Fonte: FSC – Brasil (2017).

Para a organização não governamental *World Wide Fund for Nature* (WWF), o Brasil é hoje o país com maior área de florestas certificadas no mundo. São mais de 3 milhões de hectares de florestas certificadas distribuídas em todo o Brasil (GAUTO e ROSA, 2013). E você, já se deparou com este selo em algum produto?



### Exemplificando

A produção de papel possui um elevado consumo de recursos naturais e energia. Utiliza muita água em seu processo e madeira, muita madeira! Segundo o FSC – Brasil (2017), para produzir 1 tonelada de papel são necessárias de 2 a 3 toneladas de madeira. Para contornar a situação, algumas saídas têm sido a utilização de madeira de reflorestamento para evitar o desmatamento de florestas nativas.

Para a produção do papel, diferentes matérias-primas podem ser utilizadas. Com relação à produção mundial, 95% de toda produção utiliza as fibras de celulose retirada de troncos das árvores. Outras fontes são as folhas de árvores como o sisal, os frutos como o algodão e os rejeitos industriais como o bagaço de cana ou a palha de arroz. O uso de outras matérias-primas como lã, arbesto ou fibras sintéticas, como poliéster e poliamida, levam a formação de papeis especiais. Os outros insumos empregados nesta indústria são a água

e outros produtos químicos, a depender do processo de obtenção de polpa de celulose.

Para entender o processo de fabricação do papel, é importante saber sobre os principais constituintes da madeira: a celulose, a hemicelulose e a lignina. A celulose e a hemicelulose são estruturas poliméricas. A celulose é um polímero linear de glicose de alto peso molécula, não é solúvel em água e sua cor pode variar de incolor a branco. Este polímero representa 50% do material e é o principal componente da parede celular de uma biomassa vegetal.

A hemicelulose é uma mistura de polímeros polissacarídeos que apresentam baixo peso molecular, representando cerca de 20% do peso do vegetal. Estes polissacarídeos incluem substâncias pécticas e diversos açúcares, tais como: D-xilose, D-manose, D-glicose, D-galactose, etc. A celulose e a hemicelulose se encontram associadas nos tecidos das plantas. Já a lignina representa 15 a 35 % do peso do vegetal, apresentando cor variável entre esbranquiçada e marrom, constituída por polímeros amorfos e, embora sua composição seja bastante complexa e difícil de ser caracterizada, sabe-se que apresenta grupos fenólicos. A lignina pode ser considerada a “cola” que mantém as fibras unidas formando a estrutura da madeira, sendo a responsável pela firmeza e rigidez ao conjunto de fibras de celulose. A lignina possui resistência à hidrólise ácida, porém, apresenta alta reatividade com agentes oxidantes. A madeira também possui constituintes minoritários, que incluem os mais diversos compostos orgânicos e inorgânicos como sais, proteínas, substâncias pécticas e outros (GAUTO e ROSA, 2011).



**Reflita**

A indústria da reciclagem de papel utiliza resíduos de papel e evita o corte de árvores nativas. Porém, se somente reciclarmos, não teremos mais as florestas cultivadas especificamente para a produção de papel. Como uma floresta contribui para o sequestro do dióxido de carbono da atmosfera, o que é mais relevante: apenas reciclarmos ou seguirmos plantando florestas para servirem de matéria-prima? Quais outros aspectos podem ser avaliados nesta discussão?

Os processos de produção da polpa de celulose têm sempre os mesmos objetivos: separar as fibras de celulose da lignina que as mantêm unidas, e depois branqueá-las ao final. Os principais processos aplicados com este fim são:

- Processo mecânico: utiliza o atrito mecânico para desagregar as fibras da madeira.
- Processo termomecânico: alia um banho de vapor ao atrito mecânico para facilitar a extração da lignina.
- Processo termoquímico-mecânico: semelhante ao termomecânico, porém também são empregados produtos químicos. É nomeado processo *Kraft* ou Sulfato, sendo o mais utilizado pelas indústrias de papel e polpa de celulose.
- Processo químico: utiliza, vapor, pressão e produtos químicos na desagregação das fibras da madeira.



#### Assimile

Embora tenhamos diferentes processos para obtenção do papel e da polpa de celulose (mecânico, termomecânico, termoquímico-mecânico e químico), o processo termoquímico-mecânico é o mais aplicado, também chamado de processo *Kraft* ou Sulfato.

O processo *Kraft* é composto pelas etapas da preparação da madeira, o cozimento, a lavagem alcalina, o branqueamento, a secagem, a embalagem e a fabricação de papel. As fábricas de papel e polpa de celulose podem apresentar apenas o processo de produção da poupa de celulose, o processo de produção do papel (adquirindo a polpa de celulose de outro fabricante) ou na forma de plantas integradas, ocorrendo a produção dos dois.

A química do processo *Kraft* (força em alemão) consiste em atacar a madeira com o licor branco, composto por hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e o sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). Como resultado deste ataque, você terá a dissolução da lignina e liberação das fibras. As reações que descrevem o processo estão apresentadas pelas Equações 3.1 ou 3.2 (GAUTO e ROSA, 2013).

**Madeira (fibra + lignina) + reagentes químicos  $\rightarrow$  celulose + lignina solúvel**  
(Eq. 3.1)

Madeira + licor branco ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ )  $\rightarrow$  celulose + licor negro

(Eq. 3.2)



### Pesquise mais

Geralmente durante a colheita da madeira no campo, é interessante deixar a casca da árvore gerada no processo do corte da madeira. Isso contribui para a formação de húmus para o solo. Quando a árvore é descascada na indústria, a casca causará problemas de disposição. Veja um vídeo interessante sobre como se extrai a madeira da floresta plantada. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=saYrlcV3zkk>>. Acesso em: 30 nov. 2017.

Segundo Gauto e Rosa (2013), as toras descascadas são descarregadas dos caminhões de transporte e lavadas com água para remoção de sujeiras e material arenoso. Esta etapa tem com o objetivo de diminuir o desgaste das facas do picador, resultando na madeira úmida, que é mais facilmente cortada. Limpas, as toras são colocadas em esteiras e levadas ao picador. Após passar pelo picador, as toras são transformadas em cavacos, que apresentam uma maior superfície de contato, facilitando o cozimento. A classificação dos cavacos produzidos é feita numa peneira vibratória, ocorrendo a separação dos muito grandes e dos muito pequenos, que são utilizados para produção da energia elétrica em uma caldeira auxiliar de queima de biomassa. Os cavacos com a dimensão ideal seguem para o cozimento em um digestor.



### Atenção

Quando a madeira é descascada na indústria, a casca é considerada um resíduo do processo que precisa de destinação. Dispor em um aterro florestal seria muito dispendioso, devido à sua baixa densidade aparente, o que aumenta o custo do transporte. Uma alternativa ideal é a queima em caldeiras à biomassa para a geração de vapor, uma vez que o seu poder calorífico é da ordem de 4.000 kcal/kg de base seca.

A madeira picada na forma de cavacos é levada a digestores onde é submetida à ação do licor branco (soda cáusticas e sulfeto de sódio) e do vapor de água. Este processo ocorre por cerca de duas

horas a uma temperatura de até 170 °C, levando a desagregação da lignina e das fibras da celulose e gerando como resíduo o licor negro. Após o cozimento, é necessário a remoção de nós da madeira e dos cavacos que não foram cozidos. Isto ocorre na depuração grossa, que consiste em uma ação de peneiramento. Na sequência, ocorre uma lavagem alcalina em um sistema de filtros rotativos a vácuo, gerando como resíduo o licor negro fraco (porcentagem de 16 a 18% de teor de sólidos). Depois de lavada, a massa segue para outro sistema de depuração, composto por peneiras vibratórias ou hidrociclones. Nesta etapa a mistura do que antes era cavaco já tem uma forma espessa de pasta, que é colocada em um espessador com a finalidade de aumentar sua consistência. A massa resultante segue para a produção de papel ou ainda para processos intermediários.

Após obter a pasta espessa, comumente é necessária a alteração de cor da polpa de celulose, que está com uma cor marrom. Para isso, são utilizados agentes branqueadores para atingir o grau de brancura da polpa desejado. Você deve ficar atento pois é esta etapa um dos processos de maior custo na produção da polpa de celulose branca, além de apresentar riscos industriais por utilizar produtos químicos tóxicos e de difícil manuseio (GAUTO e ROSA, 2013). Os agentes branqueadores podem ser redutores ou oxidantes. Os agentes oxidantes são o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), o cloro ( $\text{Cl}_2$ ), dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ), o hipoclorito de sódio ( $\text{NaClO}$ ), Oxigênio ( $\text{O}_2$ ) e o ozônio ( $\text{O}_3$ ). Os agentes redutores são o bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ), os ditionitos de zinco e sódio ( $\text{ZnS}_2\text{O}_4$  e  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) e o boro-hidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ). Os reagentes oxidantes são responsáveis pela oxidação de compostos coloridos que estejam na polpa, como os constituintes da lignina.

Compostos químicos redutores também podem ser utilizados para alterar quimicamente os compostos coloridos da pasta, não afetando o rendimento e modificando seu aspecto visual. Com o passar do tempo, a polpa pode sofrer amarelamento ou escurecimento, pois a estabilidade da alvura é uma característica importante. Problemas como excesso de luz, calor e elevada umidade aceleram o amarelamento – porém, a escolha do reagente também é um problema. A alvura será menos estável quando for empregado um agente redutor no processo de branqueamento pois, a longo prazo, o oxigênio do ar oxida novamente as formas reduzidas dos compostos coloridos (GAUTO e ROSA, 2013).

Devido a custos e a estabilidade, os reagentes oxidantes são os mais utilizados, com destaque para: oxigênio, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio e ozônio.

O cloro e o dióxido de cloro já foram bastante utilizados como agentes branqueadores, porém eles produzem efluentes com produtos tóxicos, como é o caso dos clorofenóis e as dioxinas. A presença destes contaminantes torna difícil um tratamento eficaz de efluente utilizando técnicas convencionais. Isto tem gerado uma polêmica internacional, resultando na proibição da comercialização de celulose com cloro utilizado em seu processo de branqueamento em alguns países. Como consequência desta proibição, os países produtores e exportadores de celulose (inclusive o Brasil) estão modificando seus processos de branqueamento, eliminando gradativamente o uso de cloro elementar. Com isso, as polpas produzidas estão sendo classificadas como livre de cloro elementar (sigla ECF, do inglês *Elemental Chlorine Free*) ou totalmente livre de cloro (sigla TCF, do inglês *Total Chlorine Free*).

Após a etapa de branqueamento a celulose está bastante diluída em água e, por isso, deve ser realizada uma etapa de secagem. Inicialmente são utilizadas mesas de deságue e prensas primárias para retirar parte da água presente. Com a folha já formada, é realizada uma passagem por uma prensa secundária, formando uma folha com cerca de 50% de teor seco. Para concluir a secagem, a folha é encaminhada para um túnel secador onde ocorre a troca calor com ar quente soprado, finalizando o processo de secagem atingindo aproximadamente 90% de teor seco. Na saída do secador, a folha é cortada e empilhada em fardos, os quais são levados por esteiras até a linha de embalagem para expedição. Os fardos de polpa de celulose podem ser comercializados ou utilizados na própria indústria, caso tenha a unidade de fabricação de papel.

Como você deve ter notado, até aqui vimos unicamente a produção de polpa de celulose (extração e tratamento). Na produção do papel, alguns aditivos são adicionados, como cola, amidos, corantes, etc., dependendo das características necessárias do produto. Quando necessário um papel opaco, a polpa de celulose recebe a adição de uma carga mineral, que pode ser: *caulim* (silicato de alumínio), carbonato de cálcio e dióxido de titânio, entre outros. O principal processo que a polpa de celulose aditivada passa até virar

o papel é a secagem e prensagem. Nele, a água é progressivamente eliminada durante a formação da folha aditivada. Para fabricação de papéis com alta resistência superficial, existe prensa de colagem em uma parte intermediária da secagem, onde uma película de cola é depositada sobre a superfície do papel (GAUTO e ROSA, 2013).

O controle do processo de fabricação do papel é realizado pelo controle da espessura da folha (determinada pela pressão de calandras) e a gramatura (relação entre volume da folha de papel e massa de polpa de celulose que cai na tela que alimenta as calandras). No final da prensagem, o papel formado é enrolado em grandes mandris. A partir daí é dividido em rolos menores e enviado para o acabamento final correspondente ao corte de folhas e a embalagem dos produtos finais, de acordo com o que se deseja comercializar. Um exemplo de produto final é a folha padrão A4 e a folha Ofício 11. Toda a produção é realizada automaticamente, sem contato manual.



### Pesquise mais

Você sabe o que são aparas? Aparas são os resíduos de papel que são coletados e enviados para as indústrias de reciclagem de papel. Existem indústrias de papel que, no lugar de madeira vinda de florestas plantadas, utiliza estes resíduos para produzir papel de boa qualidade. Acesse o site do grupo GRUPO PACO (Papeis e Aparas – Reciclagem de Papel e Papelão) para entender mais sobre este processo de reciclagem. Disponível em:

<<http://grupopaco.com.br/servicos/papeis-e-aparas/>>. Acesso em: 5 dez. 2017.

Vamos agora retomar a um ponto muito importante sobre recuperação de resíduos gerados na preparação de polpa de celulose. Como mencionado, o processo de cozimento e a lavagem da polpa de celulose em um sistema de filtros rotativos levam a formação de resíduos denominados licor negro e licor negro fraco, respectivamente. Existe um processo utilizado para sua recuperação que, embora não seja obrigatório em indústrias deste ramo, se aplicado, permite a recuperação de produtos químicos que podem voltar a ser utilizados na produção da polpa.

Segundo GAUTO e ROSA (2013), a unidade de recuperação de

licor negro em uma indústria de papel e polpa de celulose, que utiliza o processo Kraft, possui três unidades básicas:

- 1) Fornalha de recuperação: neste equipamento ocorre a queima do licor negro forte originando o licor verde.
- 2) Unidade de caustificação: é onde ocorre a reação de cal com o licor verde, regenerando o NaOH e precipitando  $\text{CaCO}_3$ .
- 3) Unidade de calcinação: é onde ocorre a formação de CaO pela calcinação de  $\text{CaCO}_3$ .

O tratamento do licor negro fraco produzido consiste inicialmente em uma etapa que utiliza um sistema de evaporação em múltiplos estágios para converter o licor negro fraco em forte (agora com 60 a 65% de teor de sólidos) por meio de um processo de concentração de até 80%. O tratamento do licor negro forte é feito em uma fornalha e resulta na produção de sais fundidos que se acumulam no fundo da fornalha na forma líquida. Estes sais, constituídos principalmente de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), são transferidos aos tanques que já contêm licor branco fraco. Como o resultado desta mistura é esverdeada devido à presença de sais de ferro II, ela é chamada de licor verde. Pela adição de cal hidratada ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), o licor verde é então convertido em licor branco sob a forma de lama com aproximadamente 75% de sólidos, que é lavado e concentrado em um filtro rotativo a vácuo. Toda esta operação é denominada caustificação. Este licor branco é utilizado no processo de cozimento. A Equação 3.3 representa o processo de transformação do licor verde em licor branco, que ocorre com uma taxa de conversão na ordem de 85 a 90%.



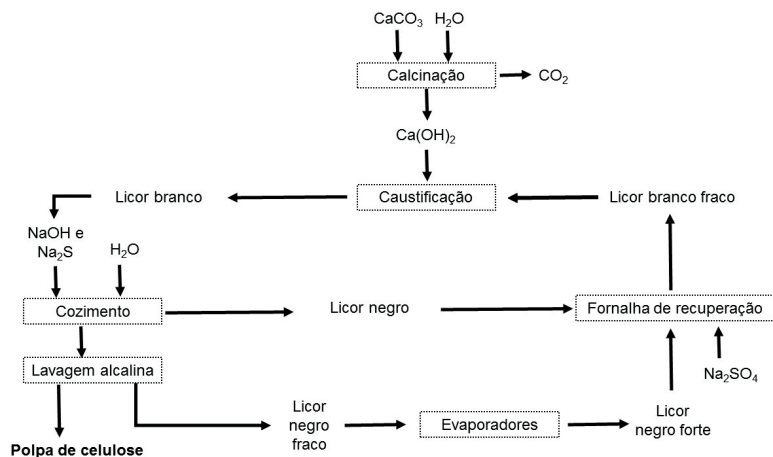
O  $\text{Ca(OH)}_2$  é gerado no processo de calcinação. Neste processo,  $\text{CaCO}_3$  parcialmente seco é calcinado, normalmente em um forno rotativo, onde ocorre sua decomposição em CaO e  $\text{CO}_2$  (entre 950 e 1200 °C). O CaO gerado reage com a água e forma o  $\text{Ca(OH)}_2$ .

O licor branco utiliza NaOH e  $\text{Na}_2\text{S}$  na proporção 5:2 e com pH entre 13,5 – 14. Porém, durante o processo é comum ocorrer perdas de enxofre e soda. Para manter o licor branco nas condições necessárias, é adicionado sulfato de sódio à fornalha de recuperação, junto ao licor negro forte. Na zona de redução da fornalha ocorra a reação mostrada pela Equação 3.4.



A Figura 3.16 mostra um fluxograma das operações de recuperação dos licores do processo de cozimento.

Figura 3.16 | Esquema de recuperação de licores do cozimento



Fonte: adaptada de Gauto e Rosa (2013, p. 190).

## Sem medo de errar

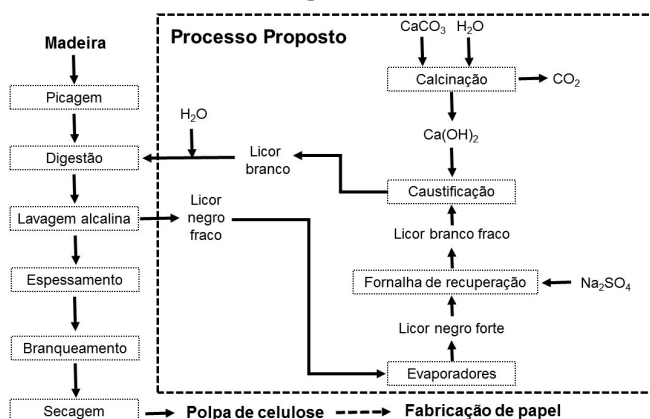
Você trabalha em uma empresa de consultoria que foi contratada por uma indústria de papel que está precisando melhorar seu processo de produção. Esta empresa precisa resolver um problema relacionado ao processo de branqueamento, que não está atingindo os níveis desejados. Outro ponto, é o tratamento de licor negro, que atualmente é inexistente.

Sobre o problema do branqueamento, a indústria lhe informou que eles utilizam como agente de branqueamento o bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) e que após sua fabricação o papel está perdendo a brancura em um curto período de tempo. Utilizando seus conhecimentos você sabe que é necessário analisar o agente branqueador utilizado. O bissulfito de sódio é um agente redutor, eficiente no branqueamento, porém, com o passar do tempo, os compostos que foram reduzidos podem ser novamente oxidados, levando a formação de cromóforos. Lembre-se que estes compostos são constituintes da lignina. Então, embora eficiente, o

branqueamento não é estável. Uma proposta para resolução deste problema seria alterar o tipo de branqueador. Insira em seu relatório uma lista de agentes de branqueamento que atuem como oxidantes, descrevendo inclusive a dosagem e o custo de cada um deles. As opções são várias e você conhece os principais: cloro, oxigênio, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro e ozônio. Lembre-se que se o produtor quer o selo TCF (totalmente livre de cloro), não pode utilizar branqueadores a base de cloro. Caso ele opte pelo uso de clorados, deve ocorrer o monitoramento destes no efluente final, para que atenda às normas ambientais. Com relação aos preços, você deve consultar fornecedores específicos, que atuem na localidade da fábrica.

O segundo problema da empresa, está relacionado com a ausência de unidades de tratamento do licor negro. Isso ocasiona um aumento da quantidade de  $\text{NaOH}$  e  $\text{Na}_2\text{S}$  consumidos na etapa de cozimento. Você deverá propor uma modificação nas etapas do processo, aumentando algumas operações, como: evaporação, combustão e caustificação. A Figura 3.17 mostra uma sugestão a ser apresentada para o cliente, em que consta como proceder para realizar o tratamento do licor negro. Esta ação trará grandes benefícios à empresa, como economia, principalmente quanto às compras dos insumos utilizados no processo. Os produtos que terão grande redução de custo serão o hidróxido de sódio e o sulfeto de sódio nas etapas de cozimento da massa de celulose.

Figura 3.17 | Esquema simplificado da fabricação do papel com uma unidade de tratamento do licor negro



Fonte: elaborada pelo autor.

Muitas vezes as indústrias ganham muita autonomia quando recorrem à empresas de consultoria que fazem adequações dos processos industriais, algumas vezes antigos ou até mesmo a aplicação de novas tecnologias. As indústrias devem sempre estar atentas à novas oportunidade tecnológicas para aumentar sua capacidade produtiva.

## Avançando na prática

### Recuperação de resíduos de madeira na fabricação do papel

#### Descrição da situação-problema

No Brasil, o pinheiro e o eucalipto são as espécies mais utilizadas na fabricação da pasta de celulose e, por consequência, do papel. Por questões ambientais, essas árvores são extraídas de florestas plantadas e não de florestas nativas. Para reduzir os custos de produção é preferível que estes plantios estejam próximos às unidades de produção do papel. Quando é feita a colheita, as árvores podem ser cortadas no local do plantio ou trazidas para o pátio da indústria para serem preparadas na forma de toras e iniciar a produção. Você trabalha em uma indústria de produção de papel que está apresentando um alto custo para a produção de energia. Seu gestor solicitou que você observe o processo e proponha uma solução de geração de energia. Conhecendo o processo de produção de papel e baseado na colheita da madeira, quais as alternativas que você pode sugerir?

#### Resolução da situação-problema

Quando a casca gerada nos processos de descascamento é separada no local do plantio, ela pode ser utilizada para melhoramento do solo, fazendo com que seja enriquecido com nutrientes devido a sua decomposição natural. Uma forma de reduzir o custo do processo da fabricação do papel é a transformação das toras de madeira em cavacos por meio de um picador. Isso faz aumentar a superfície de contato, facilitando o processo e diminuindo os custos com produtos químicos. Porém, se as toras forem descascadas na indústria poderá causar problema de espaço para a disposição do grande volume de cascas gerado. Entretanto, uma alternativa é utilizar as cascas em caldeiras ou fornalhas como

as fornalhas de recuperação, utilizadas do processo de tratamento do licor negro. As fornalhas de recuperação podem ainda utilizar os resíduos do picador junto com as cascas das toras. Neste contexto a indústria deve fazer uma avaliação do que é mais rentável: melhorar o solo com adubo de outras fontes, evitando que as toras sejam descascadas no local de plantio ou utilizá-las como combustíveis para fornecer energia às fornalhas.

## Faça valer a pena

**1.** A biomassa é um nome dado a toda matéria orgânica originada da estrutura celular do vegetal. São muitos os compostos presentes na biomassa, como: celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é um polímero linear de glicose de alto peso molecular. A hemicelulose refere-se a uma mistura de polímeros polissacarídeos de baixo peso molecular e a lignina pode ser considerada a “cola” que mantém as fibras unidas formando estrutura da madeira.

Qual das alternativas é correta sobre a matéria-prima para a fabricação do papel?

- a) O papel é formado com as fibras da lignina.
- b) Após a lignina ser separada da celulose, ela é triturada e utilizada como carga.
- c) A celulose e hemicelulose são as principais matérias-primas da formação da polpa de celulose.
- d) A estrutura molecular da lignina é bem mais simples que a da celulose assim é mais fácil de ser removida da madeira utilizada como matéria-prima na produção do papel.
- e) A celulose, a hemicelulose e a lignina que fazem parte da estrutura da biomassa são trituradas e se transformam na pasta de celulose.

**2.** O processo para produção de papel se resume na separação da lignina das fibras da biomassa. Para isso, o método termoquímico-mecânico é o mais utilizado. Ele também é chamado de Kraft ou Sulfato. As etapas utilizadas neste método são: preparação da madeira, cozimento, lavagem alcalina, branqueamento, secagem, embalagem e a fabricação de papel.

Considerando o processo de produção do papel, assinale verdadeiro ou falso para as afirmações a seguir:

- I. ( ) Os reagentes hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ )

atuam para extrair a lignina e liberar as fibras de celulose.

II. ( ) O licor branco é o resultado do branqueamento do licor negro.

III. ( ) O licor branco é a mistura dos reagentes hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e o sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ).

IV. ( ) Na etapa de branqueamento são utilizados agentes redutores ou oxidantes para retirar os pigmentos que conferem cor a pasta de celulose.

Qual das alternativas apresenta a resposta que nomeia corretamente como verdadeiras ou falsas as sentenças acima?

a) I – V, II – V, III – F, IV – F.

b) I – F, II – F, III – V, IV – V.

c) I – V, II – F, III – F, IV – V.

d) I – V, II – F, III – V, IV – V.

e) I – F, II – V, III – F, IV – V.

**3.** Na produção do papel, após o seu cozimento, a pasta vai para um sistema de lavagem em filtros rotativos a vácuo, gerando o licor A. Depois de lavada, segue para outro sistema de depuração. O licor A após concentrado por um sistema de evaporação se torna o licor B que é queimado em fornalhas de recuperação onde se retira sais de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). Esses sais são dissolvidos em tanque que contém o licor C e, após essa dissolução, temos o licor D, e por meio de uma caustificação, temos o licor E, que retorna para o processo Kraft.

Escolha a alternativa que identifica corretamente os licores do enunciado.

a) O licor A corresponde ao licor negro fraco, o C ao licor branco fraco e o D ao licor verde.

b) O licor A corresponde ao licor branco fraco, o C ao licor negro forte e o D ao licor branco.

c) O licor A corresponde ao licor negro fraco, o C ao licor verde e o D ao licor branco.

d) O licor A corresponde ao licor negro forte, o C ao licor negro fraco e o D ao licor branco fraco.

e) O licor A corresponde ao licor branco fraco, o C ao licor branco e o D ao licor verde.

# Referências

AZAMBUJA, W. **O que são óleos essenciais**. 2017. Disponível em: <<http://www.oleosessenciais.org/o-que-sao-oleos-essenciais/>>. Acesso em: 10 nov. 2017.

CASTRO, H. F. **Sabão e detergentes**. Processos Químicos Industriais II – Apostila 6. Escola de Engenharia de Lorena, 2009. Disponível em: <[http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840855/LOQ4023/apostila6Detergentes2009\[1\].pdf](http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840855/LOQ4023/apostila6Detergentes2009[1].pdf)> Acesso em: 18 nov. 2017.

FERNANDES, P. C. A. **Produção de sabão líquido a partir de óleo alimentar usado**. 2009. 52 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Universidade do Porto, Porto (Portugal), 2009.

FSC BRASIL. **Florestas Para Todos Para Sempre**. Disponível em: <<https://br.fsc.org/pt-br/>>. Acesso em: 29 nov. 2017.

GAUTO, M.; ROSA, G. **Química industrial**. Porto Alegre: Bookman, 2013.

GRUPO PACO. **Papéis e Aparas – Reciclagem de Papel e Papelão**. Disponível em: <<http://grupopaco.com.br/servicos/papeis-e-aparas/>>. Acesso em: 5 dez. 2017.

JARDINE, J. G.; BARROS, T., D. W. **Dendê**. 2017. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vmz02wx5eo0sawqe3valo63n.html>>. Acesso em: 15 dez. 2017.

MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C. **Tecnologia para produção do óleo de soja**: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. Londrina: Embrapa Soja, 2001.

PORTAL SÃO FRANCISCO. **História do sabão**. Disponível em: <<http://www.portalsaofrancisco.com.br/historia-geral/historia-do-sabao>>. Acesso em: 18 nov. 2017.

RODRIGUES, R. **Extração, refino e hidrogenação de óleos e gorduras**. 2014. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis, Assis, 2014. Disponível em: <<https://cepein.femanet.com.br/BDigital/arqTccs/0811290372.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2017.

SCHMITZ, G. **C. C. BOIS - Harvester in Schlausenbach**. 2012. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=saYrlcV3zkk>>. Acesso em: 30 nov. 2017. (**Vídeo do YouTube**)

SHREVE, R. N., BRINK JR, J. A. **Indústrias de processos químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., 1980.



# Açúcar, produtos de fermentação e uso de biomassa

## Convite ao estudo

A tecnologia dos alimentos tem contribuído com produtos alimentícios que podem fornecer sabor, segurança e qualidade. Sabemos que a alimentação é a base da nossa vida e os processos da fabricação de alimentos industrializados melhoraram com o avanço da tecnologia aplicada a esta área. Diversos produtos do nosso cotidiano possuem processos industriais que cresceram muito nos últimos anos. Como exemplo, temos a indústria do açúcar ou, ainda, a de bebidas fermentadas. Ambas estão interligadas, pois onde ocorre a produção de açúcar pode ocorrer também a obtenção de etanol por fermentação. Estas indústrias são um excelente exemplo de produção e consumo de biomassa, uma fonte de energia renovável que deverá ser mais explorada nos anos futuros.

Ao final desta unidade, você será capaz de compreender os conceitos aplicados na indústria sucroalcooleira e no uso da biomassa, para obtenção de energia. Para isso, iremos estudar mais especificamente os processos de obtenção do açúcar, os processos fermentativos executados para a produção de bebidas industriais e, ainda, a utilização dos resíduos da produção do açúcar e do álcool. Você conhecerá tecnologias de conversão termoquímica utilizando biomassa, que além de produzir eletricidade pode gerar produtos químicos de alto valor comercial.

Uma grande diversidade de profissionais atua nas indústrias sucroalcooleiras desde a colheita da cana-de-açúcar, passando por operações de extração e refino até a produção final dos produtos de interesse. Você foi contratado por uma biorrefinaria que está se instalando em uma região

que já possui uma grande plantação de cana-de-açúcar, que servirá como matéria-prima para esse empreendimento. A empresa iniciará sua produção com a obtenção de açúcar e, depois, serão implementadas unidades de produção de etanol e uso de biomassa. Inicialmente, sua atuação envolverá a participação em toda a concepção do projeto de obtenção do açúcar. Porém, você também acompanhará as outras unidades quando elas forem construídas, resolvendo problemas nos processos da unidade de produção de etanol e da unidade de uso da biomassa, que produz compostos químicos e combustíveis.

Na primeira seção desta unidade, você será apresentado ao processo de obtenção de açúcar a partir da cana, compreendendo os fluxogramas e equipamentos envolvidos nessas etapas. A segunda seção tratará dos processos fermentativos de alguns dos principais produtos obtidos por este método: etanol, bebidas alcoólicas, vinagre, ácido acético, álcool butílico e acetona. Finalizaremos a unidade com o estudo da biomassa, compreendendo sua definição, como ocorre a produção de energia, o que produz seu processo de pirólise e, por fim, como ocorre a produção de etanol de segunda geração.

# Seção 4.1

## Tecnologia do açúcar

### Diálogo aberto

No nosso dia a dia, o consumo do açúcar, seja direto (adoçando um café) ou indireto (utilizado no preparo de alimentos), é uma constante. O açúcar é um produto de consumo básico e é classificado como uma *commodity*, por ser comercializado na bolsa de valores e pelo seu preço ser determinado pela oferta e demanda internacionais. Suas fontes incluem diversas matérias-primas, como a beterraba por exemplo, porém o mais comum é a partir da cana-de-açúcar. Existem diferentes tipos de açúcar e diferentes métodos para obtê-los, sendo o de extração o mais comum. Observe que o açúcar já está lá, dentro da cana, o que é preciso fazer é tirá-lo de lá e para isso são utilizadas as mais variadas operações unitárias, algumas das quais você já conhece.

Você foi contratado para um grande empreendimento: a montagem de uma biorrefinaria que envolva toda a cadeia de produtos obtidos da cana. Em princípio, o projeto envolve a montagem de uma usina de extração e refino de açúcar para que se tenha um ponto de partida para as outras plantas de processos. Você fará parte do grupo de profissionais que atua exatamente na área de projetos para implementação da produção de açúcar cristal e demerara. Até agora não existe um plano de projeto para ser seguido, assim, sua primeira tarefa é criar um fluxograma da sequência de produção do açúcar. Elaborando um relatório, você deverá citar as principais unidades e identificar quais são as operações e unidades que deverão ter mais atenção quanto ao processo produtivo. Quais são as etapas de obtenção do açúcar? Em qual etapa os processos de obtenção do açúcar cristal e demerara se diferenciam? Quais são os pontos do processo que requerem maior atenção?

Nesta seção você aprenderá a sequência dos processos de extração e refino do açúcar utilizando a cana-de-açúcar como matéria-prima. Você perceberá que uma usina de açúcar é uma fábrica bastante dinâmica, onde existem vários processos, incluindo

importantes unidades com operações unitárias. É importante que vários cuidados sejam tomados para que o produto final, o açúcar, fique com a qualidade desejada.

## Não pode faltar

Quando você pensa em milho, provavelmente, a primeira coisa que vem em sua mente é a pipoca, que acompanha você desde a infância. Porém, além de pipoca, diversos produtos alimentícios e também combustível pode advir do milho. São encontrados aproximadamente 150 espécies de milho, com grande variedade de cor e formato dos grãos, sendo um dos alimentos de maior poder nutritivo que existe. O milho é rico em fibras, por manter sua casca, e é uma boa fonte calórica, rico em gorduras boas, vitaminas (B e complexo A), sais naturais, óleo e grande quantidade de açúcares. Desse modo, tem grande versatilidade na produção de alimentos. Ele pode ser consumido diretamente ou como ingrediente para a fabricação de balas, biscoitos, pães, chocolates, geleias, sorvetes, maionese e até cerveja. No Brasil, é a matéria-prima principal de vários pratos da culinária típica, como canjica, cuscuz, polenta, angu, mingaus, pamonhas, cremes, entre outros, como bolos, pipoca ou simplesmente milho cozido. Porém, a maior parte da produção brasileira do grão se destina à produção de ração animal, e é utilizada na alimentação de gado, aves e peixes. Nos Estados Unidos, o milho é muito utilizado na fabricação de cereais utilizados no café da manhã, como flocos de cereais ou *corn flakes* e xarope de milho, este último utilizado como adoçante. O milho também é matéria-prima para a produção de frutose e glicose, que são açúcares de baixo peso molecular. A produção do xarope de milho parte do amido de milho, que é um pó branco sem sabor e sem cheiro, formado por dois polissacarídeos: a amilose e a amilopectina. Os processos de hidrolização, sacarificação e isomerização transformam o amido em xarope de frutose e glicose. O uso industrial do milho não se restringe à produção de alimentos (humano e animal), ele também é muito utilizado na produção de óleos vegetais e de etanol. Os Estados Unidos são o maior produtor mundial de etanol, sendo o milho a matéria-prima utilizada. No Brasil, as usinas de etanol de

milho começaram a ser construídas por meio da iniciativa privada (PUPULIN, 2017, p.14). Segundo Pupulin (2017), o Brasil mantém o segundo lugar na produção mundial de etanol, porém utiliza a cana-de-açúcar.

Como o contexto nacional é a utilização da cana-de-açúcar para a produção de etanol, nesta seção falaremos sobre o processo que utiliza esta matéria-prima. A indústria do açúcar está intimamente ligada à produção agrícola e, geralmente, sua localização é próxima ao plantio, visando diminuir os custos com transporte e armazenamento da cana. Cabe destacar que a produção do açúcar apresenta elevado grau de complexidade, pois envolve equipamentos dos mais variados tipos e tamanhos, geração de energia e processos químicos e físicos.

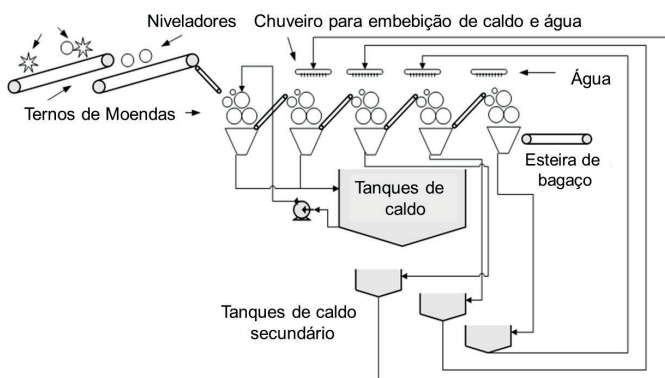
A fabricação do açúcar é, na verdade, um processo de extração do caldo contido na cana, seu preparo e tratamento resultam em diferentes tipos de açúcares que conhecemos, como o demerara, mascavo, cristal, refinado, líquido, *Very High Polarization* (VHP), entre outros. Você verá aqui o processo de produção dos açúcares cristal branco e demerara, que são os tipos mais fabricados em escala industrial no Brasil. Estes açúcares apresentam processos diferenciados pelo sistema de clarificação do caldo: para o açúcar cristal branco, a clarificação é mais eficiente do que a empregada para a produção do demerara. Para o açúcar demerara, a clarificação é realizada empregando-se apenas leite de cal, enquanto que para o cristal branco são empregados leite de cal e anidrido sulfuroso, sendo este último obtido por meio da combustão de enxofre mineral. Na indústria do açúcar a polarização é utilizada para caracterizar os diferentes tipos de açúcar. O açúcar cristal branco caracteriza-se por ser de alta polarização (99,3 a 99,9 °S), enquanto o demerara se caracteriza por apresentar cristais envoltos por uma película aderente de mel, o que lhe confere uma menor polarização (96,5 °S a 98,5 °S).

Como falado anteriormente, a produção do açúcar é na verdade uma extração. O açúcar já foi formado dentro da cana e as operações aplicadas servem para retirá-lo e deixá-lo na sua forma final de consumo. Em um conceito simples, a cana constitui-se em uma fração sólida (a fibra) e outra líquida (o caldo), que devem ser separados para iniciar o processo de extração do açúcar. Para isso, a cana deve ser colhida, limpa e então prensada

para a retirada do caldo. O resíduo da cana (bagaço) é separado e utilizado como combustível para produção de energia em caldeiras. O caldo deverá passar pelos processos de sulfitação (no caso do açúcar cristal branco), clarificação, evaporação e cristalização, centrifugação e secagem.

A lavagem da cana começa com um banho de água enquanto ela está na esteira de taliscas (que impedem que a cana escorregue). A limpeza da cana, por mais simples que pareça, é uma operação difícil de controlar e manter constante. O maior problema consiste em manter um colchão de cana fino e contínuo, o que é feito no início do processo por meio de picadores. Caso isto não ocorra, a limpeza se torna ineficiente e perde-se tempo de operação, aumentando os danos mecânicos dos equipamentos. Após a limpeza, o colchão de cana passa por um processo de nivelamento, utilizando rolos niveladores, com o objetivo de se obter distribuição uniforme para que a próxima etapa receba a cana em uma quantidade estável e uniforme. A próxima etapa é a moagem, na qual ocorre o esmagamento da cana. Como você pode verificar na Figura 4.1, esta etapa é basicamente um exercício de separação de materiais nas moendas.

Figura 4.1 | Esquema simplificado de uma unidade de moagem em uma usina de açúcar de cana



Fonte: elaborada pelo autor.

Nas moendas o caldo é extraído da fibra por aplicações sucessivas de pressão à medida que a cana passa entre os rolos. A eficiência da operação é determinada por vários fatores combinados entre si, como o número de compressões, pressão dos rolos, grau de

ruptura das células, drenagem e propriedades físicas da fibra. Os resultados reais obtidos dependem de como os rolos são regulados, operados e mantidos.



### Pesquise mais

O canal do youtube *Laboratório açúcar álcool laboratório* mostra diversos vídeos e informações sobre a extração e refino do açúcar. Disponível em: <<https://www.youtube.com/channel/UCXAR8cYuMUF9Mo4EyN7E7w>>. Acesso em: 12 abr. 2018.

Já no endereço indicado a seguir é apresentada a esteira de talisca com o desfibrador que corresponde à parte do tratamento da cana para a extração:

TESTE esteira de taliscas metálicas picador desfibrador. 2012. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=O7PBYblnTvU>>. Acesso em: 11 abr. 2018.

Apenas com a pressão não é possível retirar mais do que 90% do caldo contido nas fibras, e a extração chega a um momento em que a parte líquida (caldo) não se separa mais da sólida (bagaço). Neste ponto é necessário adicionar água para recuperar mais caldo. A água se mistura ao caldo e certa porcentagem deste, que estará diluído, é extraído no próximo conjunto de rolos. Pela repetição deste processo de adição de água e caldo retornado, é possível recuperar praticamente todo o caldo da cana, como foi ilustrado na Figura 4.1.

Uma seção de moagem comum compreende equipamentos para preparar a cana para a moagem, estes podem ser facas rotativas, desfibradores ou combinações de facas e desfibradores, bem como uma série de quatro a seis moinhos de três rolos, que são as moendas. É importante relatar que grande parte da energia elétrica consumida no processo é utilizada nesta operação por serem necessários grandes motores para girar as moendas e os outros rotores desta unidade. O conjunto de três rolos é denominado de terno e o comportamento de cada terno é determinado pelas análises do Brix refratométrico do caldo que sai de cada um deles.

A determinação do °Brix e da %pol são as principais análises feitas no processo de produção do açúcar, sendo importantes para o acompanhamento da extração e do refino e para a caracterização da qualidade do processo.



## Pesquise mais

A polarização é a medida do desvio da luz polarizada ao atravessar uma solução de açúcar, a partir dela obtemos a porcentagem em massa da sacarose contida em uma solução açucarada. As rotações na escala são designadas como graus sacarimétricos (°S) ou, ainda, %pol, ambas com mesmo significado.

Brix é a porcentagem (em massa) de sólidos solúveis contidos em uma solução de sacarose quimicamente pura. O Brix é expresso em °Brix ou em %pol.

A pureza do caldo é o resultado da divisão da %pol pelo °Brix, sendo este resultado multiplicado por 100 para que a pureza seja expressa em porcentagem. É importante saber que o valor da pol não identifica apenas o açúcar, existe outras substâncias como glicose, frutose, polissacarídeos e proteínas que podem interferir na análise.



## Exemplificando

O caldo da cana geralmente apresenta uma polarização em torno de 14% e 16 °Brix. Como a porcentagem de pureza é calculada pela relação

$$\text{Pureza} = \frac{\% \text{pol}}{^{\circ} \text{Brix}} \times 100,$$

teremos uma pureza de 87,5 % para este caldo.

Para a produção de açúcar cristal branco, após a etapa de esmagamento, o caldo deverá ser sulfitado, geralmente por meio de uma coluna de absorção com a introdução de anidrido sulfuroso obtido pela queima do enxofre. A sulfitação ajudará na formação de precipitados na etapa de clarificação, pois auxilia na coagulação dos materiais coloidais (impurezas do caldo).

O principal objetivo da seção de clarificação consiste em elevar o pH do caldo a um nível no qual as perdas de sacarose por inversão sejam mínimas durante as próximas etapas de recuperação do açúcar. A inversão da sacarose consiste na quebra de uma ligação, que leva à produção de glicose e frutose, diminuindo a quantidade de açúcar produzida. Outro objetivo importante da elevação do pH é coagular parte do material coloidal, permitindo que ocorra a remoção do material insolúvel e de certas substâncias dissolvidas

indesejáveis. O ajuste do pH a um nível ótimo é feito com o uso de alcalinizante, e geralmente por conta de custos é utilizada a cal hidratada ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). Tais substâncias promovem uma retirada satisfatória dos compostos indesejáveis no caldo por meio de processos de floculação e decantação. O óxido de magnésio, que também pode ser utilizado para ajuste do pH e comporta-se de modo similar à cal, é muito usado para reduzir incrustações nos evaporadores.

Se o pH do caldo for elevado em excesso, ocorre grande aumento de sua viscosidade, escurecimento e perdas de sacarose por sua transformação em açúcares redutores, principalmente a frutose. Então, o valor ideal de pH deve ser em torno de 7,5, evitando os problemas mencionados e levando à formação, no final da etapa de evaporação, de um xarope com pH de 6,5. Esta variação do pH ocorre naturalmente nos aquecedores de caldo, clarificadores e evaporadores. O pH do xarope de 6,5 é um valor ótimo para conduzir as etapas de cozimento e de cristalização, fornecendo massas cozidas (o resultado da cristalização) com uma melhor qualidade, com baixa decomposição dos açúcares redutores e baixa perda de sacarose por inversão. O processamento deste xarope com pH de 6,5 resultará em uma massa cozida final chamada de mel final, com pH em torno de 5,8, de modo que a cristalização seja conduzida na faixa de pH entre 5,8 a 6,5. A cal e o óxido de magnésio (neste caso, a frio) apresenta uma reatividade relativamente baixa e resulta no aumento de acidez do xarope e da massa cozida, ocasionado pela formação de ácidos orgânicos e pela perda de amônia da decomposição de aminoácidos (PAYNE, 1989, p. 85).



### Assimile

Durante todo o processo de obtenção de açúcar, é muito importante o controle de pH, pois alterações neste fator interferem nas etapas seguintes e na qualidade do produto final.

Geralmente quando a cana é de boa qualidade, ocorre boa clarificação ao ser feito o controle de pH por meio da cal. Ou seja, haverá boa floculação da matéria em suspensão, decantação rápida e fluxo de caldo limpo. No entanto, com cana de má qualidade ou

deteriorada, muitas vezes torna-se impossível obter um caldo claro e uma decantação rápida. Um caldo com viscosidade elevada constitui um indício de cana com alta acidez (cana velha ou que demorou a ser cortada), pois há dextranas produzidas por microrganismos indesejados presentes na cana deteriorada, que impedem uma boa floculação. Você pode optar por um aumento na quantidade da cal, que será útil na clarificação, mas irá prejudicar a cristalização do açúcar. Quando se opera com cana de má qualidade, há pouca coisa a fazer para melhorar o processo, sendo que a melhoria de uma etapa afeta negativamente a seguinte. Sua escolha deve ser baseada nas menores perdas possíveis, isto reflete o quanto é importante um plantio da cana bem feito.

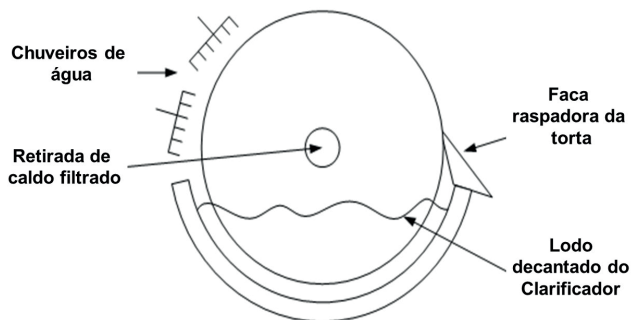


### Atenção

O processo de clarificação ocorre de maneira diferenciada para a produção de açúcar cristal e de açúcar demerara.

Após a clarificação, temos duas fases distintas: o material sedimentado e o caldo clarificado. O iodo é o material sedimentado no decantador e contém de 5 a 10% de sólidos insolúveis. Este iodo é enviado para o filtro rotativo a vácuo para remover a maior parte do material insolúvel e para lavar e recuperar o caldo contido nele. A Figura 4.2 mostra um esquema de um filtro rotativo, que após execução da operação leva à formação de uma torta e de líquido, que é enviado para se juntar ao caldo clarificado. Este filtro é um tambor rotativo com a parte inferior imersa no tanque de iodo. O tambor é feito com seções de filtragens independentes, cobertas por uma tela perfurada, usualmente de aço inox, com furos de 0,6 mm. A massa sedimentada adere à superfície do filtro, sendo succionada por uma pressão negativa. À medida que o tambor gira, o vácuo formado retira a maior parte do líquido ainda contido na massa sedimentada. Em outra seção do filtro, uma pá de raspagem retira o excesso de torta que cai em uma esteira. A torta de filtro representa cerca de 2,5 a 3,5% do peso da cana e é rica em cálcio e fósforo e outros micronutrientes. Ultimamente este material está sendo utilizado para compostagem e servindo de adubo para a própria usina (ROSSETTO; SANTIAGO, [s.d.]

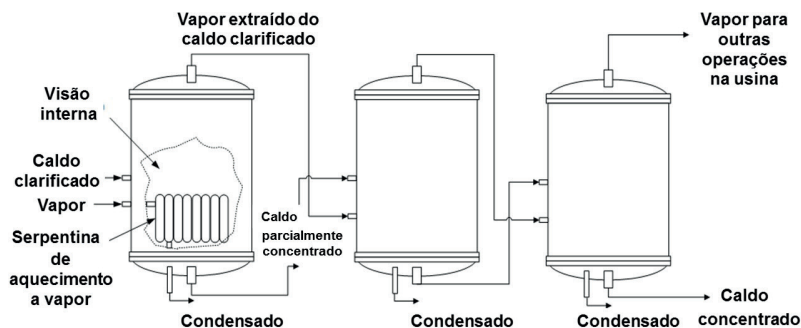
Figura 4.2 | Esquema de um filtro rotativo para filtração da fase sólida após a clarificação do caldo



Fonte: elaborada pelo autor.

Os evaporadores, que estão após a etapa de filtração do caldo clarificado, iniciam a fase de recuperação de açúcar do caldo. Geralmente, o caldo clarificado se concentra até cerca de 65 °Brix, o que requer a remoção de, aproximadamente, 75% de água contida, com isso obtém-se o caldo concentrado. Na Figura 4.3, temos uma representação deste processo utilizando o princípio de múltiplo efeito. A necessidade de economia de vapor obriga o uso deste princípio, que consiste em evaporadores conectados em série, em que o vapor da ebulição do caldo de um vaso é usado como fonte de calor para o vaso seguinte. Para facilitar esta utilização do vapor, há uma redução da pressão no segundo efeito, de modo a reduzir o ponto de ebulição.

Figura 4.3 | Esquema de um conjunto de evaporadores de múltiplo efeito utilizado nas usinas de açúcar

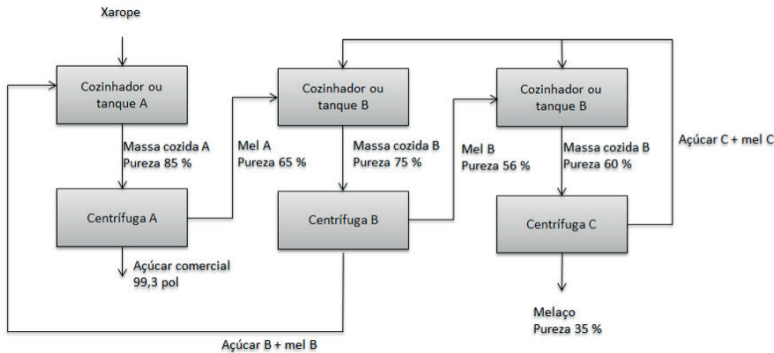


Fonte: adaptada de Foust et al (1982, p. 450).

Uma instalação adequada utiliza o quádruplo ou quántuplo efeito com capacidade suficiente para evaporar a água e ainda fornecer vapor para aquecimento do caldo e operação dos tachos de cozimento. Assim, a seção de evaporação também fornece a água condensada para alimentar as caldeiras. O açúcar bruto obtido após os evaporadores deve apresentar um padrão comercial com a forma de cristais uniformes, em que a granulometria deve ser de 0,8 a 1,0 mm e a %pol deve ser de 98,8 a 99,3. Dos outros fatores de qualidade, como cor, cinza e filtrabilidade, apenas a cor permanece de maior importância para o açúcar refinado.

O cozimento e a cristalização são feitas em tanques parecidos com os evaporadores utilizados anteriormente. Na indústria, muitas vezes estes tanques são chamados de tachos e sua operação é normalmente conduzida a um vácuo constante e padrão, na ordem de 63 cm Hg (pressão absoluta de 13 cmHg). Na etapa de cozimento, o xarope é concentrado até um determinado ponto, a partir do qual se iniciam os processos de cristalização, que é a formação do cristal de açúcar propriamente dito. Uma configuração padrão é a utilização de três tanques nomeados como A, B e C, ocorrendo a manipulação dos seus conteúdos durante o cozimento e a cristalização para que se atinja os valores necessários de volume, pureza, cristalização, etc. Durante o cozimento do xarope se origina uma massa cozida, que é uma mistura do xarope, que ainda contém açúcar dissolvido, com o açúcar em cada tanque (massas cozidas A, B e C). Durante todas as etapas de cozimento e cristalização ocorre adição de uma massa cozida em outra, conforme descrito na Figura 4.4.

Figura 4.4 | Fluxograma simplificado de um processo típico de cozimento e de cristalização para obtenção do açúcar



Fonte: adaptado de Payne (1989, p. 209).

No início do cozimento uma quantidade mínima de xarope é adicionada ao tanque de cristalização, que produzirá a massa cozida "A". Esta quantidade mínima pode receber vários nomes, principalmente no meio industrial, como pé de xarope ou pé de cuba. O cozimento ocorre até que a pureza (= %pol/°Brix refratométrico) do xarope atinja um valor na faixa de 80 a 90. Neste ponto, a massa de xarope contida no tanque é concentrada até a supersaturação, condição necessária para a formação de grãos (cristais). Os métodos comuns para verificação do ponto de supersaturação são: Brix refratométrico, elevação do ponto de ebulição (EPE), condutividade elétrica e consistência. Os mais comuns são as medidas de condutividade elétrica e consistência, uma vez que o Brix refratométrico e a elevação do ponto de ebulição são ambos medidos somente no que se refere à fase líquida do xarope, sem levar em consideração o efeito dos cristais.



**Pesquise mais**

O uso de evaporadores e cristalizadores corresponde a operações unitárias importantes nas usinas de açúcar. Observe que, à medida que ocorre a evaporação, mais concentrada fica a solução, e isso modifica as propriedades termodinâmicas da solução, principalmente elevando seu ponto de ebulição (EPE). Leia mais sobre este assunto nas páginas 440 e 441 do livro a seguir:

FOUST, A. S. et al. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

Quando a massa de xarope, contida no tanque A, atinge a condição de supersaturação, inicia-se um processo denominado de sementeamento. Ele corresponde à adição de sementes de açúcar (finíssimos cristais) à massa cozida. No ponto em que a massa cozida atinge o ponto de supersaturação, sua pureza é cerca de 85%, o que corresponde a 80 °Brix. Durante o sementeamento adicionam-se cristais de açúcar bem pequenos, que são preparados em laboratório pela moagem de um açúcar de boa qualidade. A quantidade correta e os diâmetros das sementes são determinados experimentalmente, podendo haver variação de acordo com o tipo de tanque e a maneira pela qual ele é operado. As sementes de açúcar têm a aparência de um líquido viscoso, com a consistência

de um gel, por ser constituído de partículas muito pequenas. Sendo a quantidade correta determinada, você pode ter uma padronização do procedimento.

As sementes introduzidas no tanque vão crescer por meio da transferência molecular da sacarose contida na fase líquida, que é o xarope supersaturado, até a superfície das sementes. Depois do semeamento, os cristais introduzidos no tanque atingirão um tamanho ideal, de modo que sua superfície seja grande o suficiente para absorver a sacarose introduzida quando uma nova alimentação do xarope for iniciada. Esta alimentação prossegue até que o tanque esteja cheio. Normalmente, no momento de parada do cozimento, o volume de massa cozida deve ser, no mínimo, 8 vezes maior do que o volume da quantidade de xarope utilizado no início do processo. Quando o tamanho dos cristais estiver dentro do desejado, a alimentação é suspensa e o cozimento continua até que a massa final atinja o °Brix desejado para a centrifugação, que fica na ordem de 92,5 . A massa cozida "A" deverá ter um conteúdo de cristais acima de 50%. O açúcar "C" dissolvido é uma mistura de cristais de sacarose relativamente pura com mel final, que não deverá ser usado nos cozimentos "A", mas enviado para os cozimentos "B". Da mesma forma, parte do açúcar "B" é dissolvido formando uma mistura de cristais de sacarose com mel "B" e introduzido na massa "A", como vimos na Figura 4.4, um esquema simplificado do cozimento e da cristalização do açúcar. O mel final, que é o resultado da centrifugação da massa cozida "C", está com baixa concentração de açúcar dissolvido e é denominado de melaço. Como a pureza do mel "A" está em torno de 65% e da massa "C" na faixa de 80 a 85%, a pureza da massa cozida "B" obtida pela mistura dos dois fica em torno de 75%. No cozimento da massa "B", as operações são similares às descritas para a massa "A". A viscosidade é maior e a taxa de cristalização mais baixa, portanto, maior tempo será necessário para o cozimento. Por causa da pureza menor, o conteúdo de cristais será menor, tendo um valor de 40% como razoável. O Brix no final do cozimento deve ser da ordem de 93 °Brix (PAYNE, 1989, p. 109).

Durante o cozimento e a cristalização são utilizados diversos sensores e controladores. Como esses processos de cozimento e cristalização devem apresentar um controle da temperatura, de modo que ela se mantenha estável, devemos ter nesses tanques controle automático da pressão absoluta (vácuo), extra aos instrumentos de controle da supersaturação. Sensores de nível de massa cozida monitoram a pureza do pé de xarope (que afeta a viscosidade), aumento na quantidade de cristais e efeito hidrostático da massa (PAYNE, 1989, p. 112). Payne também menciona que deve ocorrer um controle automático da pressão de vapor.



### Refleta

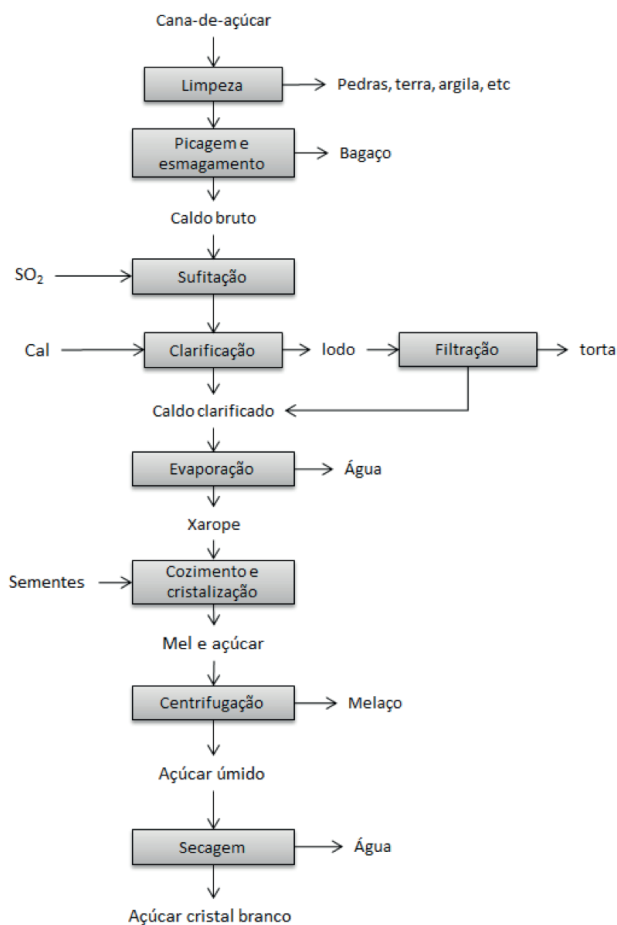
Você já percebeu que o etanol e o açúcar no Brasil, em sua maioria, partem da mesma matéria-prima, que é a cana-de-açúcar. Você consegue imaginar quais são os fatores determinantes para dar preferência à produção de um ou outro quando uma nova indústria é instalada?

Após a saída da centrifugação, o açúcar está a uma umidade em torno de 0,5 a 2% e é levado para a operação de secagem, realizada em secadores rotativos ou verticais. Após a secagem, o açúcar cristal branco está a uma umidade na faixa de 0,1 a 0,2% e pronto para ser comercializado.

## Sem medo de errar

Você faz parte de um grupo de profissionais que está trabalhando em um grande empreendimento, a construção de uma biorrefinaria. A princípio, a primeira planta a ser projetada é uma usina de açúcar. A região onde será instalada a usina está próxima de uma grande plantação de cana-de-açúcar, e como trabalho inicial você deverá elaborar uma fluxograma das possíveis instalações das principais unidades de extração de açúcar. Você deverá elaborar um fluxograma similar ao que está apresentado na Figura 4.5.

Figura 4.5 | Fluxograma das etapas de produção de açúcar



Fonte: elaborada pelo autor.

Você deverá criar alguns alertas sobre cuidados que deverão ser tomados com relação às etapas de operação. A primeira operação é a lavagem da cana, que começa na esteira, por meio de um banho de água. Nesta etapa, é necessário manter um colchão de cana fino e contínuo para evitar que ocorra uma limpeza ineficiente, perda de tempo e aumento de danos mecânicos. Durante a fase de esmagamento é necessário adicionar água às moendas para a diluição do caldo dentro das fibras e aumento da extração. Apenas com a prensagem não é possível retirar mais do que 90% da sacarose contida nas fibras.

Na seção de clarificação, um dos cuidados que deverá ser tomado é o controle do pH do caldo a um nível adequado, para evitar ao máximo as perdas de sacarose por inversão. A utilização da cal deverá, além de controlar o pH, realizar a remoção de material insolúvel e de certas substâncias dissolvidas indesejáveis. Nesta etapa, ressalte que deve existir um cuidado com a utilização de cana de má qualidade ou deteriorada, para que sejam evitadas grandes modificações do pH e o aparecimento de substâncias indesejadas, como as dextranas. Ainda deve constar em seu relatório que as diferenças de processo levarão aos dois açúcares diferentes (cristal e demerara).

Nas etapas de cozimento e cristalização um cuidado essencial é a determinação do ponto de supersaturação, atingido após a alimentação da quantidade de xarope inicial que prepara o tanque de cozimento para receber as sementes de açúcar. Os métodos comuns para verificar esse ponto é a utilização do Brix, a identificação da elevação do ponto de ebulição (EPE), a verificação da condutividade elétrica e a medição da consistência do caldo por meio da medida de viscosidade.

Um relatório preliminar com essas informações e a apresentação do fluxograma serão um ponto de partida importante para a determinação das etapas de projeto da usina e construção da planta da unidade.

## Avançando na prática

### Clarificação do caldo da cana-de-açúcar

#### Descrição da situação-problema

Você trabalha em uma usina de produção de açúcar. Durante suas inspeções, você detectou que está ocorrendo a formação de incrustações nos evaporadores e nas tubulações onde passa o caldo de cana aquecido. Um dado importante do processo é que o alcalinizante utilizado é a cal hidratada. Quais ações você deverá tomar para a solução deste problema?

#### Resolução da situação-problema

Em primeiro lugar, você já pode suspeitar que a questão está na utilização do alcalinizante, a cal hidratada. Este alcalinizante pode

ser substituído pelo óxido de magnésio. Geralmente as empresas utilizam a cal hidratada por apresentar menor custo em relação ao óxido de magnésio. Esta ação resolve o problema, mas não identifica a causa. Você deverá procurar o laboratório de controle de qualidade que dispõe das análises das linhas onde passa o caldo aquecido. Muito provavelmente, o pH da etapa de clarificação está baixo e a cal hidratada não é suficiente para elevar o pH ao nível estabelecido pelo processo. É preciso mostrar para seu gestor que a alteração do produto alcalinizante e clarificador do caldo trará benefícios à empresa. O não controle da acidez pode provocar diversos problemas durante as próximas fases de produção, principalmente quanto ao cozimento, visto que o pH do xarope é fortemente afetado pela alta acidez na etapa de clarificação. Outro problema que pode ocorrer é o que já foi constatado: a presença de incrustações na tubulação quente que passa o caldo. Assim, a troca do alcalinizante pelo óxido de magnésio é fundamental para elevar o pH da clarificação e evitar que se formem incrustações nas tubulações.

## Faça valer a pena

1. A clarificação do caldo corresponde a uma operação de retirada de impurezas, porém, apresenta outros efeitos que são positivos para a extração do açúcar. Um desses efeitos é a correção do pH a níveis adequados, para que as etapas seguintes, como a de cristalização, sejam realizadas de forma satisfatória.

Em relação ao processo de clarificação do caldo na produção do açúcar, assinale a alternativa que nomeia corretamente as sentenças a seguir como verdadeiras ou falsas.

- I – ( ) Um baixo pH aumenta as reações de quebra da sacarose em frutose e glicose.
- II – ( ) O valor do pH na etapa de clarificação é ajustado pela adição da cal, de forma que o caldo esteja com um pH favorável ao processo de sulfitação.
- III – ( ) Uma cana-de-açúcar de boa qualidade não apresenta alta acidez, o que é favorável ao ajuste do pH na etapa de clarificação.
- IV – ( ) A utilização do óxido de magnésio na etapa de clarificação, além de corrigir o pH, protege as operações seguintes evitando a formação de incrustações.

a) I – V, II – V, III – F, IV – F.

d) I – F, II – F, III – V, IV – V.

b) I – V, II – F, III – V, IV – V.

e) I – F, II – V, III – F, IV – V.

c) I – F, II – F, III – V, IV – F.

- 2.** A limpeza e prensagem da cana são etapas fundamentais para que seja extraído o máximo de caldo de boa qualidade da parte sólida da cana. Nesta etapa é utilizada grande parte da energia elétrica da indústria para girar os grandes motores que compõem o sistema. A eficiência da operação depende de muitos fatores associados entre si, como o número de compressões, pressão dos rolos, grau de ruptura das células, drenagem e propriedades físicas da fibra.

Sobre os processos de limpeza e prensagem, é correto afirmar que:

- a) A maior parte da sujeira da cana, que corresponde a terras e argilas, não são removidas na etapa de limpeza, e sim durante a floculação nos clarificadores.
- b) A principal função da moenda é deixar a cana uniforme para ser picada.
- c) A maior parte da energia disponível na indústria é utilizada para girar os motores das bombas de transporte do caldo extraído nesta etapa.
- d) Durante a prensagem da cana pelas moendas é adicionada água para que o caldo, ainda nas fibras, seja diluído e possa ser removido.
- e) Quando uma usina tem uma seção de picagem não é necessário a utilização de moendas.

- 3.** Entre as principais etapas da produção do açúcar estão o cozimento e a cristalização. Para isto, são utilizados equipamentos como os tanques de cozimento ou cristalizadores, que também são chamados na indústria de tachos. O xarope formado nos evaporadores alimenta esses equipamentos e se inicia o processo de formação dos cristais de açúcar.

Sobre os processos de cozimento é correto afirmar que:

- a) A cristalização é feita pelo aquecimento do xarope até que toda a água seja evaporada.
- b) Durante a cristalização existem as massas cozidas A, B e C, que são tipos diferentes de açúcar comercializados.
- c) Para que se inicie o processo de formação de cristais após o cozimento, durante a etapa de cristalização são adicionadas sementes de açúcar produzidas em laboratório.
- d) O açúcar final é produzido pela mistura das massas cozidas A, B e C.
- e) O pé de cuba é uma operação que retira a massa cozida B do segundo tanque de cozimento e adiciona ao primeiro tanque de cozimento.

## Seção 4.2

### Fermentação

#### Diálogo aberto

Você já deve ter ouvido falar em algum processo de fermentação biológica, como o que ocorre na produção de pães. A cerveja e o vinho, bebidas muito populares no Brasil, também são obtidas por processos fermentativos de diferentes matérias-primas. Você sabia que o vinagre também pode ser produzido desta maneira? Na verdade, o ácido acético de sua composição é obtido por fermentação. Assim como ele, outros produtos químicos são sintetizados por este método, como a acetona, o butanol e o etanol. Todas estas produções envolvem inúmeras etapas em comum, entretanto, existem processos peculiares para cada produto obtido. Por exemplo, o etanol é comumente obtido em indústrias sucroalcooleiras pela fermentação da cana-de-açúcar, exigindo equipamentos para limpeza e transporte da cana antes da fermentação propriamente dita. Neste processo, as leveduras são as responsáveis pelo processo de fermentação que transforma os açúcares do caldo da cana em um vinho que, após destilado, gera a produção do etanol. O profissional da área química que trabalha nessas indústrias tem a oportunidade de atuar em diversas fases dos processos industriais, que compõem desde o conhecimento da matéria-prima até sua manipulação e transformações.

Você está trabalhando em uma usina de açúcar que, para se modernizar, começou também a produzir etanol. Atuando há algum tempo na indústria, você participou desde o início da implantação de sua implementação, atuando na elaboração de projetos, juntamente com uma grande equipe. Após a implementação da etapa de produção do açúcar, você acompanhou o desenvolvimento das unidades de fermentação para produção de etanol hidratado, sendo que o próximo passo será construir alterações que tornem possível a obtenção de etanol anidro. Depois de alguns ciclos de boa produção de etanol hidratado, a fermentação do caldo

passou a ocorrer com queda na produtividade, apresentando uma diminuição da concentração de etanol no vinho.

Você foi selecionado para analisar esse processo, de modo a solucionar este baixo rendimento. Suas observações iniciais mostraram que os parâmetros de processos, como temperatura, volume, vazão e outros, permaneceram o mesmo. Conhecendo a cadeia de produção, você precisa agir rapidamente e propor uma ação que possa melhorar o rendimento de etanol obtido. Seu gestor solicitou que você elabore um relatório de análise do problema com uma ação e já proponha as etapas adicionais para desidratação do álcool. Quais são os pontos do processo fermentativo que requerem atenção? Qual etapa da produção pode ser alterada para que o processo volte a funcionar? Quais etapas devem ser incluídas para se obter etanol anidro? Como estes equipamentos operam?

Nesta seção você conhecerá os principais processos fermentativo para a produção de bebidas e outros produtos de interesse comercial, como o ácido acético, a acetona e o butanol. Serão mostradas as similaridades existentes entre os processos fermentativos, principalmente o uso do reator que é bem similar a maioria dos processos.

## **Não pode faltar**

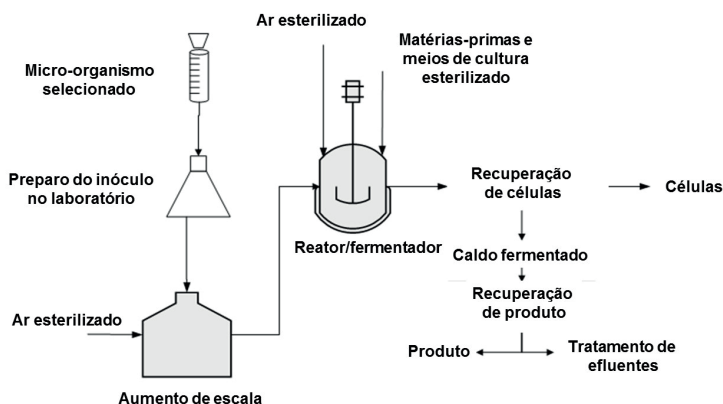
A evolução dos processos fermentativos acompanha o processo evolutivo da humanidade. Na Antiguidade, o homem já tinha a noção de que a carne maturada apresentava melhor sabor, e existem registros de que o pão era produzido na época de construção das pirâmides do Egito, há milênios. O vinho e a cerveja possuem registros de serem utilizados desde 2000 anos a.C. (GAUTO; ROSA, 2011, p. 393). Estes e outros processos fermentativos, como para a produção do queijo e do vinagre, ocorriam sem o conhecimento sobre os fenômenos biológicos envolvidos. Muitos produtos eram obtidos pela simples contaminação de microrganismos desconhecidos, que podiam advir do próprio ar ou sujeira. Com o tempo, a produção dessas substâncias, como o ácido cítrico, o ácido glicônico, a acetona, o butanol e o etanol, passou a ser feita com a introdução de matérias-primas, mas ainda sem parâmetros de qualidade.

O desafio de dar mais qualidade aos processos fermentativos fez que surgisse uma nova filosofia de “design” de fermentadores, de técnicas de operação e de equipamentos em geral, de forma que uma perfeita esterilidade fosse obtida. Além disso, para a extração de alguns produtos, como a penicilina, exigiu-se o desenvolvimento de novas técnicas de filtração, extração, adsorção e concentração, dando origem a técnicas modernas de extração e purificação de produtos de origem biológica, uma vez que diversos compostos de interesse eram produzidos no meio de culturas em pequenas concentrações, ou ainda com estruturas relativamente instáveis estruturalmente (BASTOS, 2010, p. 18).

A fermentação é um processo biológico em que energia celular é obtida a partir de açúcares (como a glicose, frutose e sacarose) de maneira anaeróbica (sem oxigênio), produzindo resíduos metabólicos. O que determina quais produtos serão obtidos é o tipo de microrganismo e as condições do meio de cultura em que ele foi inoculado. As transformações da matéria-prima, oriunda do meio de cultura, em produtos pela ação microbiológica, também denominadas biossínteses, possuem aspectos comuns sob o ponto de vista químico ou físico. Podemos perceber que em uma célula ocorre uma infinidade de reações químicas, cujos mecanismos podem envolver etapas de redução, oxidação, hidrólise, polimerização, etc.

Mesmo para a obtenção de substâncias diferentes por fermentação, o processo básico possui etapas semelhantes: preparo do meio de cultura, esterilização do meio de cultura, preparo do inóculo (adição do microrganismo ao meio de cultura), fermentação, separação dos produtos e subprodutos, tratamento de resíduos. A Figura 4.6 mostra um processo fermentativo genérico. Nela você pode verificar que a etapa inicial é a seleção do microrganismo específico para a obtenção de um determinado produto, a seguir tem-se a etapa de preparo do inóculo, em que deve ocorrer a multiplicação ou crescimento da população do microrganismo até que seja possível ocorrer a inoculação do reator industrial, no qual será produzida a substância desejada, a partir daí temos as fases de recuperação das células e do produto.

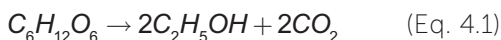
Figura 4.6 | Etapas de um processo fermentativo genérico



Fonte: adaptada de Gauto; Rosa (2011, p. 396).

Uma grande evolução dos processos fermentativos pode ser observada com o desenvolvimento da fermentação alcoólica, para obtenção do etanol a partir de diferentes matérias-primas que contenham açúcares ou polímeros de açúcares, como cereais, frutas, tubérculos e gramíneas (por exemplo, cana-de-açúcar e sorgo sacarino). A cana-de-açúcar é, e continua sendo, a mais importante matéria-prima para a produção do etanol no Brasil pela extensão de seu cultivo, pela sua alta produtividade em relação à área cultivada, por seu balanço energético, que é positivo, e por seus baixos custos de produção.

Resumidamente, a fermentação alcoólica é um processo biológico em que um açúcar é convertido em etanol e  $\text{CO}_2$ . Para a glicose, o processo fermentativo segue a Equação 4.1.



### Exemplificando

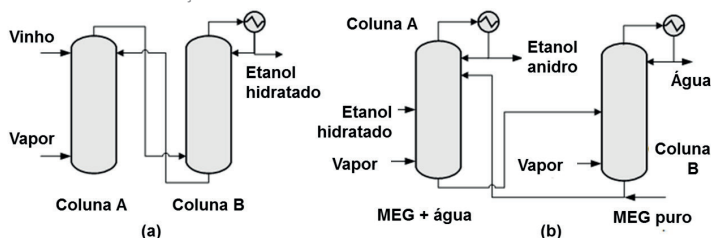
Para a criação de um inóculo de fermentação é preciso que exista o isolamento do microrganismo, que pode ser feito a partir de fontes naturais, como água, solo ou alguma parte de alguma planta específica. Esta atividade de isolamento tem uma grande aplicação no desenvolvimento de novas linhagens de interesse industrial. Por exemplo, as empresas de biotecnologia aplicam grandes investimentos em processos de identificação e isolamento de microrganismos para a produção de antibióticos e enzimas.

Milhões de anos de evolução promoveram um conjunto organizado de enzimas dentro das leveduras, que são capazes de executar a síntese do etanol. Dessa forma, as leveduras para a fermentação do caldo de cana já estão bem aclimatadas ao processo (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008, p. 435). Na produção do etanol a partir da cana-de-açúcar, o processo de obtenção da matéria açucarada (caldo) é similar ao utilizado na produção do açúcar: limpeza, picagem e esmagamento, sulfitação, clarificação e filtração. Obtido o caldo clarificado, ele é utilizado como mosto no processo fermentativo, que levará à obtenção do etanol, não seguindo para a produção de açúcar. Para isso, é alimentada uma superpopulação de leveduras, garantindo aumento da produtividade, redução do tempo de fermentação e da reprodução celular. Os profissionais responsáveis por esta fase do processo têm o cuidado de manter sempre a superpopulação de leveduras aclimatada de maneira correta, com controle das propriedades do meio (pH, concentração de substrato, temperatura, entre outras), evitando a síntese de outros produtos diferentes do etanol. Quando se tem uma população de levedura suficiente para iniciar a fermentação alcoólica, esta população é chamada de fermento, que é descarregado no tanque de fermentação, fazendo uma mistura com o caldo da cana, melaço e água. Esta mistura recebe o nome de mosto e ocupa aproximadamente um terço do volume do tanque de fermentação (também chamado de dorna ou fermentador). Quando existem vários tanques para preparo do mosto, é interessante que eles sejam alimentados com defasagem de tempo, para ocorrer uma retirada de produto em um fluxo contínuo de produção. As dornas de fermentação são equipadas com trocadores de calor, tanques de apoio para tratamento ácido, centrífugas e outros acessórios, como válvulas de pressão e vácuo, sistemas de adição de antiespumante, nutrientes, etc. Ao final da fermentação espera-se obter uma concentração de etanol de 8,5 °GL (°GL = porcentagem de etanol em volume/volume). Atingindo este parâmetro, ocorre o esvaziamento da dorna e por meio de uma etapa de centrifugação acontece a separação da massa de levedura da fase líquida, que é denominada vinho. O vinho será enviado para o processo de destilação e a massa de levedura para tratamento, podendo ser reutilizada em um novo fermento, destinado a um novo ciclo na próxima dorna (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008, p. 435).

A unidade de destilação é normalmente organizada com duas colunas separadas, embora elas operem como se fosse uma única.

A coluna A fica operando como a seção de esgotamento e a coluna B como uma seção de retificação ou enriquecimento. O vinho é alimentado no topo da coluna A, em sua forma líquida, a uma temperatura em torno de 90 °C. A coluna A apresenta uma quantidade entre 16 e 24 bandejas, número suficiente para garantir que ocorram perdas muito baixas de etanol no fundo da coluna. A corrente de fundo da coluna A é chamada de vinhaça e deve apresentar um teor máximo de 0,02% em massa de etanol. Após o resfriamento, a vinhaça é utilizada para fertirrigação (irrigação do solo do plantio) por apresentar nutrientes e sais minerais, como fosforo e nitrogênio. A coluna B, que é a coluna de enriquecimento, apresenta em torno de 40 bandejas e é responsável por deixar o etanol com uma concentração de 93,1% em massa (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008, p. 450). As duas colunas de destilação A e B estão descritas na Figura 4.7a.

Figura 4.7 | Esquema de produção do etanol hidratado (a) e anidro (b) utilizando duas colunas de destilação



Fonte: adaptado de Cortez; Lora; Gómez (2008, p. 454).

Quando se utiliza a destilação convencional do vinho produzido pela fermentação do caldo da cana-de-açúcar, a produção de etanol hidratado é conseguida a uma fração percentual molar de 84% (93,1% em massa). Esta concentração é muito próxima à da mistura azeotrópica etanol/água, e o aumento adicional de sua concentração requer a aplicação de processos alternativos à destilação convencional.



## Assimile

Durante a destilação do par etanol/água ocorre a formação de uma mistura com concentração azeotrópica, em que a volatilidade relativa ( $\alpha_{\text{etanol/água}}$ ) é igual a 1. Ou seja, o teor de etanol da fase líquida é exatamente igual da fase vapor, tornando inviável a separação adicional da mistura utilizando a destilação convencional, por isso, a concentração molar máxima do etanol hidratado é 84%.

No Brasil utilizam-se três processos industriais de desidratação do etanol. O método mais antigo é conhecido como destilação azeotrópica e emprega normalmente um hidrocarboneto para “quebrar” o ponto de azeótropo água/etanol. Inicialmente se utilizava o benzeno, porém por causa de seu poder contaminante e prejudicial à saúde, por ser carcinogênico, foi proibido. Atualmente, em substituição ao benzeno, utiliza-se o cicloexano. Um segundo método para a produção do etanol anidro é por meio da destilação extrativa utilizando o etileno glicol, que tem a função de reduzir a volatilidade relativa da água, permitindo obter o etanol praticamente puro na fase vapor. O monoetilenoglicol (MEG) é um solvente eficiente e adequado para esse processo. A Figura 4.7(b) apresentou uma versão simplificada do esquema de destilação para a produção do etanol anidro, sendo que o etanol hidratado alimenta a coluna A do processo de obtenção do anidro.

Um terceiro método que vem ganhando espaço nas grandes indústrias produtoras de etanol é a utilização de peneiras moleculares para desidratar o etanol por meio da adsorção molecular. Este processo é chamado de *pressure swing adsorption* (PSA) e geralmente utiliza duas colunas de adsorção com peneiras moleculares. Enquanto uma coluna está em operação, a outra está sendo regenerada para que o processo seja em bateladas sequenciais, promovendo um fluxo contínuo de etanol anidro. Neste processo, o etanol hidratado é injetado no fundo da coluna, as moléculas de água ficam adsorvidas na fase sólida e o etanol anidro é retirado no topo da coluna.



### Pesquise mais

Três tipos de etanol podem ser utilizados como combustível: hidratado, hidratado com aditivos e anidro. Cada um deles têm uma função específica. Acesse o *link* a seguir para pesquisar mais sobre o uso dos diferentes tipos de etanol.

NOVACANA. Tipos de etanol combustível. [s.d.]. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/tipos-combustivel>> . Acesso em: 24 jan. 2018.

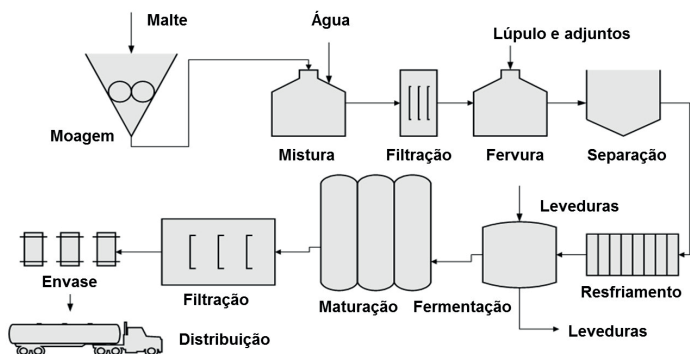
A fermentação para produção de etanol também é utilizada na obtenção de bebidas alcoólicas, como a cerveja. Historicamente, os relatos mais antigos da cerveja são datados entre 2600 a 2350

a.C. Os sumérios já produziam esta bebida que hoje caiu no gosto popular (GAUTO; ROSA, 2011, p. 254). Apesar de os europeus serem grandes apreciadores, o Brasil é o terceiro maior produtor de cerveja do mundo, atrás apenas de China e EUA. Em 2013, a produção nacional de cerveja era cerca de 13 bilhões de litros por ano (UOL, 2013).

Os principais ingredientes utilizados na fabricação da cerveja são a água, o malte, a flor de lúpulo e o fermento. A água tem grande importância na preparação da cerveja, alterando suas propriedades organolépticas, geralmente sendo desejado que tenha baixíssima salinidade. Como o custo deste tratamento é elevado e incide diretamente no preço final do produto, a escolha de instalar fábricas em lugares que contém fontes de água de boa qualidade é sempre prioritária. O grão de cevada é a fonte de amido utilizada na fabricação de cerveja, ele é germinado de maneira incompleta, produzindo o malte de cevada. A produção do malte exige condições controladas de temperatura, umidade e aeração do grão. Nesta fase ocorre o desenvolvimento de enzimas que modificarão o amido, deixando-o mais macio e solúvel. Ainda é possível encontrar fontes de amido diferentes da cevada, que podem ser definidas como fontes secundárias de amido ou adjuntos. Sua utilização ocorre para que o custo de produção da cerveja seja menor. Como exemplo destas fontes, podemos citar o milho e o arroz. Além do amido, utiliza-se lúpulo (*Humulus lupulus* L.), que é uma planta cujas flores apresentam concentrações de resinas amargas e óleos essenciais, dando à cerveja o sabor amargo característico. Já o fermento é uma levedura, como a *Saccharomyces cerevisiae*, a mais usada para fermentar o lúpulo.

O processo industrial da fabricação da cerveja é dividido em três grandes etapas: a preparação do mosto, a fermentação e o acabamento. A produção do mosto compreende as fases de moagem do malte, mosturação, filtração, fervura e clarificação do mosto e resfriamento. O processo de fermentação, seguido de maturação, pertence à segunda etapa. Por fim, o acabamento são operações de filtração, carbonatação, modificação de aroma e sabor, ajuste de cor, envasamento e pasteurização. O fluxograma total está representado na Figura 4.8.

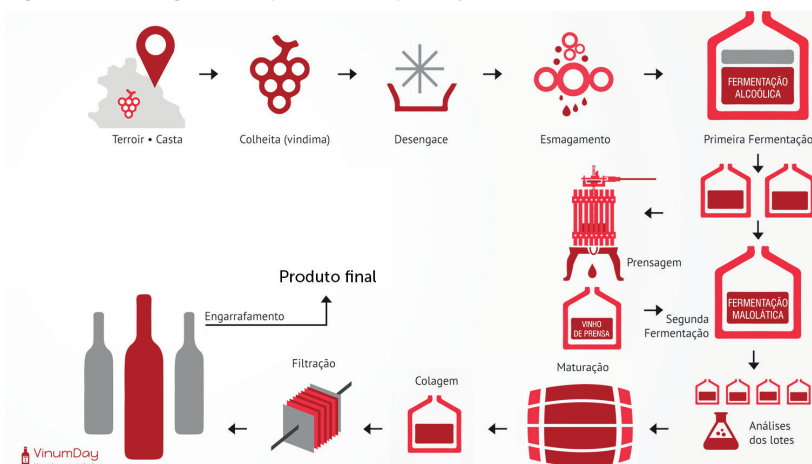
Figura 4.8 | Fluxograma simplificado da produção da cerveja.



Fonte: adaptada de Gauto; Rosa (2011, p. 371).

Outra bebida alcoólica fermentada, bastante consumida atualmente, é o vinho resultante da fermentação do suco de uva. A escolha da matéria-prima (uva) utilizada no processo de fermentação está intrinsecamente relacionada com a qualidade do vinho obtido. O seu grau de amadurecimento, o uso ou não das cascas, o solo em que a videira é plantada, o clima, se as uvas estão saudáveis ou não, são fatores que podem determinar o quanto um vinho pode ter sucesso ou, melhor dizendo, o quanto uma safra pode ser sucesso. O vinho pode ser tinto, rosé ou branco, sendo que sua coloração depende do tipo das uvas usadas e também se o processo de produção utiliza ou não as cascas. As dez uvas mais utilizadas para produção de vinho são: Cabernet Sauvignon, Merlot, Airen, Tempranillo, Chardonnay, Syrah, Garnacha tinta, Sauvignon Blanc, Trebbiano Toscano e Pinot Noir (VINUMDAY, 2016). A fabricação de um vinho passa pelas etapas de colheita, desengace (separação dos cachos das uvas), maceração, fermentação alcoólica, prensagem, fermentação malolática, envelhecimento (que é uma espécie de maturação), filtração e envase. Os vinhos tintos e brancos passam pelas etapas de colheita, desengace (separação do cachos das uvas), maceração da uva, fermentação alcoólica, fermentação malolática, prensagem e envelhecimento, que é uma espécie de maturação. Para vinhos tintos se utilizam uvas vermelhas, para o vinho branco, uvas verdes. O vinho rosé é produzido utilizando uvas tintas, porém com uma etapa intermediária de remoção das cascas. Este processo leva a obtenção de um mosto com uma coloração translúcida. A Figura 4.9 mostra um fluxograma da produção do vinho.

Figura 4.9 | Fluxograma do processo de produção do vinho



Fonte: adaptada de <<http://blog.vinumday.com.br/como-e-feito-o-vinho>> . Acesso em: 7 jan. 2018.



## Pesquise mais

Os vinhos são bebidas que apresentam muitas variedades e classificações, principalmente quanto ao paladar, cor, fonte da uva e grau alcoólico, por exemplo, os licorosos. Acesse o site para pesquisar mais sobre os tipos e classificações dos vinhos.

ALMEIDA, Cezar. Guia completo sobre os principais tipos e classificações de vinhos. 2017. Disponível em: <<http://blogbenvino.assinogobox.com.br/guia-completo-classicacao-de-vinhos>> . Acesso em: 6 fev. 2018.

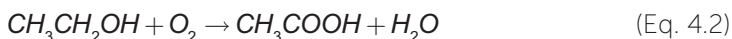
Após a colheita e desengace das uvas, elas são maceradas por uma esmagadeira cilíndrica (compressão) ou por uma esmagadeira centrífuga (choque), levando à obtenção do mosto, que é enviado para uma cuba ou dorna de fermentar. A partir daí começam a agir as leveduras, sendo que o gênero das *Saccharomyces* são as mais importantes e mais efetivas para a fermentação. A temperatura ótima de fermentação para a maioria das leveduras que atuam na fabricação do vinho fica entre 20 °C e 30 °C. Com relação ao teor de álcool produzido, algumas leveduras desse gênero podem elevar o teor alcoólico até 16 °GL. Você deve ficar atento, pois as uvas maduras carregam junto vários tipos de microrganismos, como leveduras selvagens alcoólicas, fungos e bactérias, alguns desejáveis e outros não. Isso pode ser evitado realizando boas práticas agrícolas, obtendo frutos saudáveis após a colheita e realizando um transporte

cuidadoso das uvas. No mosto incubado, esses microrganismos ficam misturados e têm seu desenvolvimento estimulado ou inibido, conforme o tipo e as condições da uva utilizada, a temperatura e a aeração. Isso faz que produtos diferentes possam ser obtidos e, novamente, nem todos desejados.

A etapa de prensagem pode ser feita antes da fermentação alcoólica, no caso de uvas brancas, ou após, quando são utilizadas uvas tintas. Nos dois casos, o processo de prensagem tem como função aumentar a extração dos compostos das cascas e aumentar o rendimento do mosto. O vinho rosé não passa pela etapa de prensagem, pois as cascas já foram removidas. Após o término da fermentação alcoólica e da prensagem acontece a fermentação malolática, que é a transformação do ácido málico em ácido lático, com a liberação de gás carbônico. As bactérias lácticas responsáveis pela fermentação malolática são dos gêneros *Lactobacillus*, *Leuconostoc* e *Pediococcus*. A fermentação malolática apresenta três vantagens: reduz a acidez causada por ácidos não voláteis (acidez fixa); estabiliza o vinho e aumenta o aroma do produto. Para assegurar o fim da fermentação adiciona-se  $\text{SO}_2$ . Esta adição também protege o vinho da proliferação de microrganismos prejudiciais, como as bactérias acéticas, que transformam o álcool etílico em ácido acético (transformação do vinho em vinagre). Alguns processos de fabricação de vinho também incluem a etapa de colagem (ou clarificação), após a fermentação malolática, que consiste na adição de coagulantes para a retirada de impurezas. Finalmente o vinho é mantido em barris de carvalho, completamente cheios e hermeticamente fechados durante três a quatro meses, após esse tempo é transferido para barris de carvalho para seu envelhecimento por um período de 6 meses até 5 anos. Para ser engarrafado, o vinho é retirado dos barris, clarificado e filtrado (retirando as últimas impurezas sólidas) e introduzido nas garrafas.

Além do etanol e das bebidas alcoólicas, pode-se obter por fermentação também o vinagre e o ácido acético, sendo o vinagre uma solução aquosa de 4 a 10% em massa de ácido acético. Ele foi obtido pela primeira vez por meio do etanol do vinho, que se oxida com o oxigênio presente no ar, daí a origem do seu nome, pois vinho azedo vem do latim *acetum*, que significa vinagre. Atualmente, as melhores matérias-primas para produção de vinagre são o vinho, o

suco de maçãs e a sidra, sendo o vinagre obtido por dois processos em sequência: fermentação alcoólica, que é a conversão do açúcar em etanol, e oxidação fermentativa, que transforma o álcool em ácido acético por meio da reação apresentada pela Equação 4.2.



### Refleta

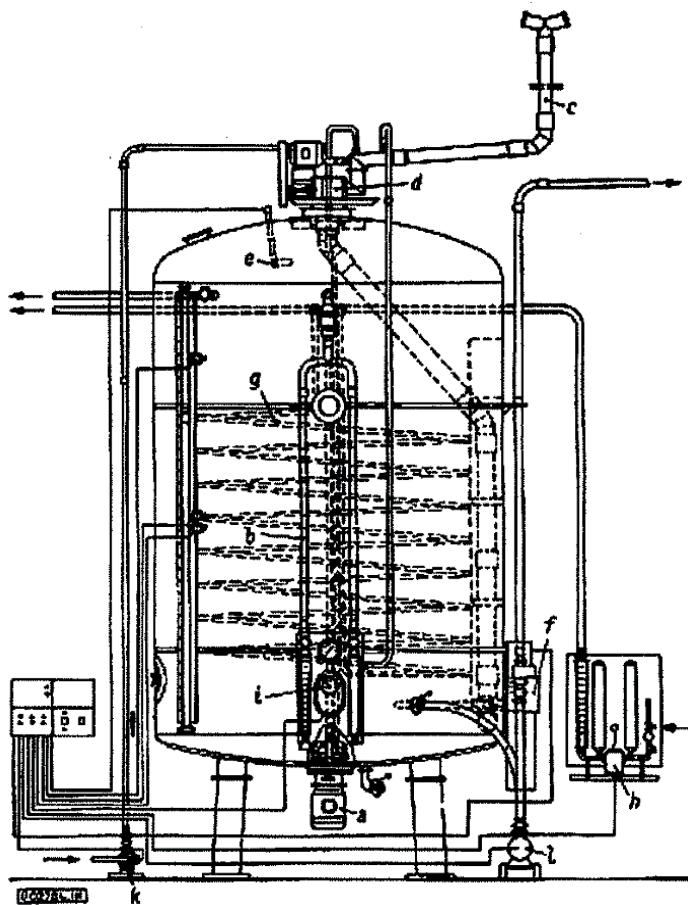
Você muito provavelmente já presenciou ou soube de alguém que, ao tomar um vinho, achou o gosto estranho a ponto de falar “esse vinho azedou”. Baseado no que você estudou sobre fermentação e produção de bebidas por meio da fermentação, você conseguiria explicar o que realmente acontece para que um vinho azede?

O grupo de microrganismos mais significativo para a produção do vinagre são as bactérias acéticas. Inicialmente estas bactérias foram identificadas como *Micoderma vini* e depois se chegou a sua classificação atual como sendo do gênero *Acetobacter* (RIZZON; MENEGUZZO, 2002, p. 12).

Além de ser um componente do vinagre, o ácido acético também é usado na produção de acetato de vinila (matéria-prima na síntese do polímero PVA), de anidrido acético e cloreto de acetila (usados em sínteses orgânicas), de ésteres (solventes, perfumes, essências, insumos químicos), de acetato de celulose (fibras têxteis), etc. Para a produção do vinagre, o vinho é bastante usado na França, Itália, Grécia e Espanha; nos EUA utiliza-se a sidra e, na Inglaterra, o malte. No Brasil, usam-se o vinho e o álcool. Industrialmente, o processo mais comum é o submerso, que leva este nome por utilizar grandes volumes de reator/fermentador, aumentando a produtividade do vinagre. Neste processo, ao etanol obtido na fermentação alcoólica é adicionado ar, disperso de forma homogênea na forma de borbulhas e de menor tamanho possível. Quando se atinge aproximadamente 0,2% v/v de álcool, o que acontece em um intervalo de 30 a 40 horas, retira-se cerca de 40 a 45% do volume de vinagre, que é substituído pelo mesmo volume de etanol a acetificar (transformar em vinagre). Em processos de fermentação, por envolverem microrganismos, a temperatura é uma importante propriedade que deve ser controlada. No processo submerso, por causa do tamanho do reator/fermentador, o controle da temperatura é mais eficiente se

realizado automaticamente. A Figura 4.10 mostra o corte transversal de um acetificador para elaboração de vinagre pelo método com fermentação acética submersa (RIZZON; MENEGUZZO, 2002, p. 21).

Figura 4.10 | Corte transversal de um acetificador para elaboração de vinagre



Legenda: a) turbina de ar; b) compensador de ar; c) dispositivo para coletar líquido de condensação; d/e) dispositivo para controlar a formação de espuma; f) dispositivo para medir o álcool; g) serpentina para refrigeração; h) dispositivo para refrigeração; i) termômetro; j) bomba para entrada do vinho; k) bomba para retirada do vinagre.

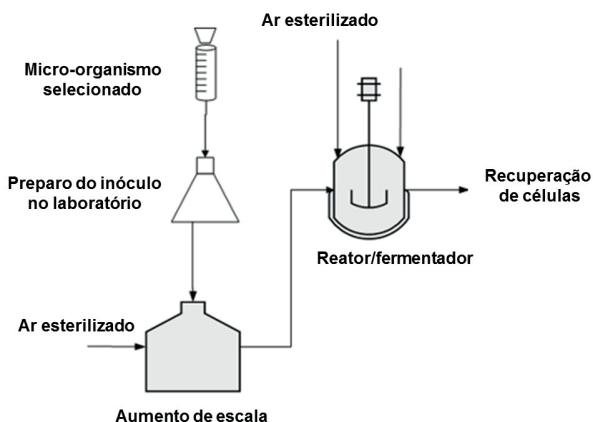
Fonte: Rizzon; Meneguzzo (2002, p. 21).

Não apenas os produtos estudados até agora são produzidos por fermentação, mas também outros produtos químicos como a acetona e o butanol. Para obtenção destes solventes a indústria usa frequentemente a bactéria da espécie *Chlostridium acetobutylicum*. Geralmente utilizam-se matérias-primas sacaríneas (fonte de açúcares) como substrato, podendo ser utilizadas também as amiláceas (fontes de amido). Esta levedura, além da glicose, também fermenta a maltose, a frutose, a sacarose e o amido, possibilitando, assim, que possam ser usados como matérias-primas o açúcar cristal, o melaço e o caldo de cana. Essa fermentação produz em média 2/3 de álcool butílico e 1/3 de acetona, e dependendo do substrato a produção do álcool butílico pode chegar até 75% (SHREVE; BRINK JR., 1980, p. 482). O butanol é muito utilizado como solvente de arraste na análise por cromatografia, confecção de borracha sintética, acetatos e resinas. Na indústria farmacêutica atua na purificação dos antibióticos, e na automobilística é matéria-prima para fluidos, freios e solventes de tintas e vernizes. A acetona também é um solvente que participa na produção de insulina, óleos, graxas, filme de rayon acetato (conhecido como seda artificial) e confecção de explosivos.

### Sem medo de errar

Trabalhando em uma indústria sucroalcooleira, você foi designado para solucionar um problema de rendimento de etanol obtido após o processo de fermentação da cana. Você sabe que o controle dos parâmetros do processo é de grande importância na fermentação, entretanto sua primeira análise demonstrou que eles permaneceram dentro do esperado durante o processo fermentativo. Com isso, problemas causados pela variação de temperatura, de volume ou na vazão foram descartados. Você deve então analisar as etapas do processo fermentativo que envolvem as leveduras. A Figura 4.11 mostra essas etapas do processo de fermentação.

Figura 4.11 | Processo fermentativo



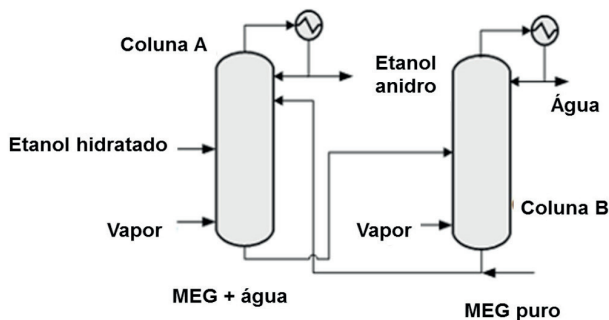
Fonte: adaptada de Gauto; Rosa (2011, p. 396).

Sobre este processo, você sabe que leveduras indesejadas podem afetar as leveduras responsáveis pela fermentação de açúcares a álcool. Como a produção problemática ocorreu após alguns ciclos, leveduras recuperadas estão sendo utilizadas. Isso faz que uma contaminação oriunda da própria cana-de-açúcar seja a causa da baixa produtividade. Uma análise nas leveduras em utilização deve ser realizada e, então, uma nova seleção de microrganismos deve ser realizada em laboratório, para que ocorra a preparação de um novo inóculo, ocorrendo então o aumento da escala para que as leveduras sejam levadas ao reator. Após a fermentação, a separação do vinho das leveduras no fermentador permite obter uma população de leveduras necessária para a inoculação da próxima fermentação. É importante sempre monitorar o processo fermentativo com relação à quantidade de etanol, garantindo que a levedura ainda está com a atividade desejada. Caso volte a ocorrer queda na produção, outras análises devem ser adotadas. Lembre-se de acrescentar no seu relatório que a qualidade da cana também afeta a produtividade.

Você precisa ainda incluir em seu relatório a produção do etanol anidro a partir do etanol hidratado. Como já existe o processo de destilação que produz o etanol hidratado a partir do caldo fermentado, agora o desafio é produzir o etanol anidro a partir do hidratado. O etanol anidro apresenta uma concentração de 98,98% em porcentagem molar de etanol em água (99,6% em massa), sendo que para obter esta concentração é necessário quebrar o ponto de azeótropo etanol/

água. Cortez; Lora; Gómez (2008) sugerem que este processo pode ocorrer com a utilização do processo de destilação extrativa, em que é adicionado um outro solvente no processo. O solvente mais utilizado para este processo é o monoetilenoglicol (MEG). Você pode propor uma alteração no processo de destilação atual como o citado na Figura 4.12.

Figura 4.12 | Esquema de produção do etanol anidro utilizando duas colunas de destilação



Fonte: adaptada de Cortez; Lora; Gómez, (2008, p. 454).

Além da destilação extrativa, você pode optar pelo uso da separação do etanol da água por meio de colunas de adsorção com fase estacionária formada por peneiras moleculares, que é o processo *pressure swing adsorption* (PSA).

Constando a sugestão de um novo inóculo e uma proposta de destilação de etanol anidro, você atinge seus dois objetivos: melhorar o rendimento e obter um novo produto, ganhando mais uma parcela do mercado.

## Avançando na prática

### Produção de vinho rosé

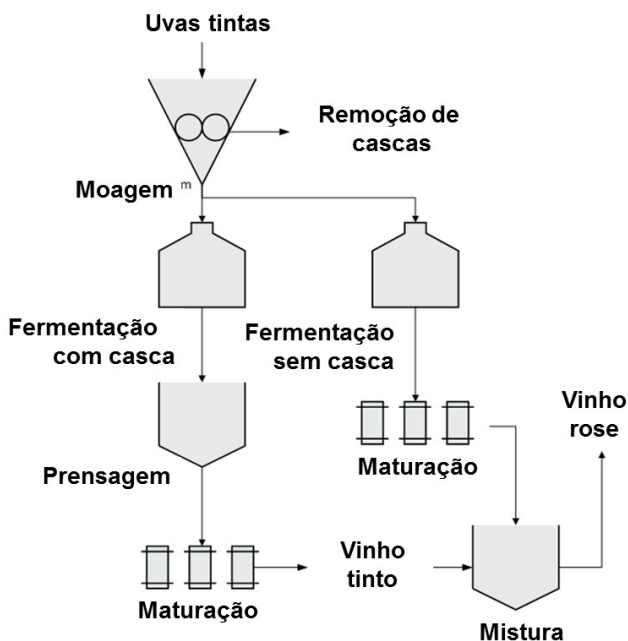
#### Descrição da situação-problema

Você trabalha em uma vinícola que produz o vinho tinto a partir da uva Cabernet Sauvignon. Esta uva apresenta uma concentração de taninos elevada, por isso o vinho tinto produzido é muito encorpado e escuro. Você identificou que o mercado de vinho da região da vinícola estava aberto para aceitar o vinho rosé. Que modificações você faria no processo de produção de vinho tinto para produzir também o vinho rosé?

## Resolução da situação-problema

A produção de vinho tinto é feita por meio da fermentação alcoólica seguida da fermentação malolática. Para a formação do mosto fermentativo, as uvas são esmagadas e inicia a sua primeira fermentação. No caso do vinho rosé, o processo deverá ser modificado para que antes da fermentação as cascas sejam retiradas por meio de uma filtração antes de ocorrer a fermentação alcoólica de acordo com que é mostrado na Figura 4.13. Após a fermentação malolática, obtém-se um vinho muito claro e que pode ser graduado com o tinto para que se tenha a tonalidade do vinho rosé desejada.

Figura 4.13 | Esquema simplificado da produção do vinho rosé



Fonte: adaptada de Gauto; Rosa (2013, p. 260).

## Faça valer a pena

1. A produção do álcool etílico (etanol) pode ser feita a partir de diferentes matérias-primas, que contenham açúcares ou polímeros de açúcares. A cana-de-açúcar é a mais importante matéria-prima para a produção

do etanol no Brasil, pela extensão de seu cultivo e pela sua alta produtividade em relação à área cultivada. A sua produção é feita por fermentação após a sua purificação, que comumente é por meio do processo de destilação, gera etanol hidratado ou anidro.

Baseado no exposto, julgue as afirmações a seguir como verdadeiras (V) ou falsas (F).

- I - ( ) A fermentação alcoólica é um processo biológico em que um açúcar (seja glicose, frutose ou outro sacarídeo) é convertido em etanol e  $\text{CO}_2$ .
- II - ( ) A principal estratégia para a produção do etanol é usar uma fonte nova de leveduras. Esta nova fonte é essencial no início da fermentação.
- III - ( ) Após a fermentação, o vinho produzido é separado das leveduras por meio de centrifugação e a fase sólida constituída por leveduras é enviada ao campo para servir de fertirrigação.
- IV - ( ) A destilação do vinho produz o etanol anidro (etanol puro) que por adição de água leva ao etanol hidratado.

- a) I – V, II – V, III – F, IV – F.
- b) I – V, II – F, III – V, IV – V.
- c) I – F, II – F, III – V, IV – F.
- d) I – V, II – V, III – V, IV – V.
- e) I – V, II – F, III – F, IV – F.

2. O vinho é produzido por meio da fermentação do suco de uva. É possível ver no mercado vários tipos de vinho, produzidos a partir de diferentes uvas. O vinho pode ser tinto, rosé ou branco, sendo que sua coloração depende do tipo de uva usada e também se o processo de produção vai utilizar ou não as cascas.

Qual alternativa a seguir melhor representa as etapas do processo do vinho?

- a) Esmagamento, fermentação alcoólica, prensagem, fermentação malolática, maturação, calagem, filtração e envase.
- b) Esmagamento, fermentação malolática, prensagem, fermentação alcoólica, calagem, maturação, filtração e envase.
- c) Esmagamento, fermentação malolática, calagem, fermentação alcoólica, maturação, filtração, prensagem e envase.
- d) Prensagem, esmagamento, fermentação alcoólica, calagem, fermentação mololática, maturação, filtração e envase.
- e) Esmagamento, fermentação alcoólica, fermentação mololática, clarificação, maturação, filtração e envase.

3. O processo de fabricação da cerveja na indústria é dividido em três grandes etapas: a preparação do mosto, a fermentação e o acabamento. Durante o processo de preparação do mosto são utilizadas as principais matérias-primas da sua produção, que são: a água, o malte, o lúpulo e o fermento. Algumas indústrias também utilizam ingredientes, chamados de adjuntos na fase de preparação.

Assinale a alternativa correta sobre aditivos (adjuntos).

- a) O malte de cevada é o principal adjunto para o processo fermentativo na produção da cerveja.
- b) O trigo é o principal adjunto utilizado na produção da cerveja.
- c) Além do malte de cevada germinado, outras fontes de carboidrato são alguns cereais, como arroz e milho.
- d) Os adjuntos são produtos químicos que promovem diferenças de sabor e cheiro na cerveja.
- e) O  $\text{CO}_2$  é o principal adjunto utilizado na cerveja e é adicionado na etapa de fermentação.

## Seção 4.3

### Uso da biomassa para fins energéticos

#### Diálogo aberto

O mundo hoje passa por um momento em que as fontes de energia fósseis, predominantes nos últimos tempos, já dão indícios que podem entrar em escassez. Ainda com relação a estas fontes, outro ponto importante é o efeito prejudicial ao meio ambiente e à saúde humana que elas promovem. De encontro a isso, a busca por outras fontes de energia é crescente, como o uso de biomassa para gerar energia. Inúmeros avanços surgiram neste campo, como o exemplo clássico da produção do etanol brasileiro a partir da cana-de-açúcar. Uma biorrefinaria utiliza a biomassa como alternativa aos fósseis, que é matéria-prima capaz de produzir diversos produtos energéticos, além de químicos similares aos encontrados nas rotas de produção existentes do petróleo. Nesta seção falaremos sobre os usos da biomassa e quais são os produtos que podem ser obtidos a partir dela, além da energia.

Você está trabalhando em uma indústria sucroalcooleira, que é um exemplo de uma biorrefinaria. A indústria que você trabalha começou com uma planta de produção de açúcar a partir da cana-de-açúcar, tendo implementado uma planta de obtenção de etanol hidratado e também anidro, utilizando um processo fermentativo. Recentemente foi finalizada uma planta de pirólise rápida para a produção de licor pirolenhoso, utilizando como matéria-prima a parte excedente do bagaço da cana, que não foi utilizada para gerar energia. Inicialmente, o licor pirolenhoso obtido será vendido para outras indústrias, levando à diversos produtos químicos. Entretanto, no início da operação do reator de pirólise rápida, foi observado que a fração do líquido pirolenhoso produzido foi inferior ao que estava projetado (75%), ficando abaixo de 50%. Você foi designado a elaborar um relatório

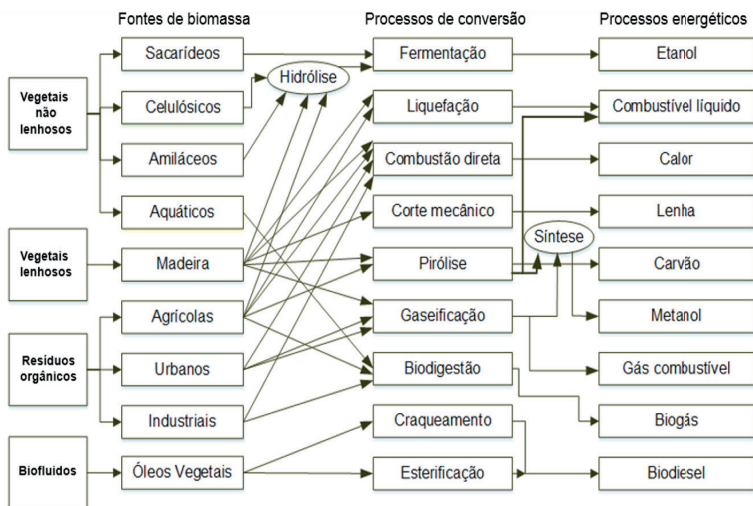
propondo ações que melhorem esta produtividade. Ainda com o objetivo de tornar esta indústria uma grande biorrefinaria, foi solicitado que você elaborasse um projeto de aproveitamento da biomassa excedente da geração de energia, para produção de compostos químicos e combustíveis. Coloque estas informações em um fluxograma, preferencialmente com um panorama geral da indústria, mostre em qual etapa esta produção deve ocorrer, mencionando a matéria-prima. Quais são os fatores que afetam a produção de óleo pirolenhoso? Analisando estes fatores, quais são os valores ideais? A partir de qual produto podem ser obtidos compostos químicos? Quais são os produtos químicos obtidos?

Nesta seção você aprenderá algumas rotas de conversão termoquímica aplicadas à biomassa para produção de produtos químicos e combustíveis, além de conhecer os processos de produção do etanol de segunda geração (o Etanol 2G). Você perceberá que o uso da biomassa, além de produzir energia elétrica, pode produzir compostos químicos e também combustíveis, podendo ser um substituto das fontes fósseis em grande parte e até na sua totalidade.

## Não pode faltar

A biomassa é um termo aplicado aos resíduos orgânicos que podem ser utilizados como fonte de energia ou compostos químicos. A energia gerada pode ser pela queima direta da biomassa ou de combustíveis derivados dela. A queima direta pode ser realizada utilizando diversos processos termoquímicos, como a combustão direta, a gaseificação, a pirólise, a liquefação, a torrefação ou, ainda, por processos biológicos, como digestão anaeróbia e fermentação. Os processos que são ligados à geração de energia estão esquematizados na Figura 4.14. Vale acrescentar que alguns estudiosos do assunto consideram a transesterificação, utilizada para obter o biodiesel a partir do óleo vegetal, como uma técnica de utilização de biomassa para geração de energia.

Figura 4.14 | Principais processos de conversão da biomassa para produção de energia



Fonte: adaptada de Aneel (2005, p. 87).

O termo biomassa está intrinsicamente ligado à definição de biorrefinaria. De forma conceitual, podemos dizer que uma biorrefinaria representa uma indústria integrada em que os processos diferentes de conversão de biomassa ocorrem simultaneamente. Muitas vezes o produto de um processo ou unidade de conversão serve de matéria-prima ou insumo para o processo seguinte, de forma a otimizar o uso de recursos e minimizar a produção de efluentes.

Ligado às biorrefinarias, nesta seção de estudo iremos nos deter especificamente no processo de conversão termoquímica e estudaremos também o processo da produção do etanol de segunda geração (Etanol 2G). Em sua grande maioria, a biomassa proveniente de fonte vegetal é composta por celulose, hemicelulose, lignina e material mineral, que são a base da formação das fibras da madeira, porém fique atento aos resíduos orgânicos urbanos, que também podem ser classificados como biomassa para energia. A composição elementar de uma amostra de biomassa corresponde ao conteúdo percentual em massa dos seguintes constituintes: carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), oxigênio (O), nitrogênio (N), umidade (W) e material residual agrupado como cinzas (A). Essa composição elementar é uma das características mais importantes da biomassa e constitui a base para a análise dos processos de conversão térmica. É a partir da composição

elementar que podem ser determinados os volumes de ar e gases de combustão, valores de entalpia e o poder calorífico da biomassa.

O poder calorífico superior (PCS) de um combustível, neste caso a biomassa, pode ser definido como a quantidade de energia liberada na forma de calor durante a combustão completa por unidade de massa do combustível, considerando a energia gasta na vaporização da água formada. O PCS pode ser medido em kcal/kg ou kJ/kg. A quantidade de calor extraído de uma biomassa utilizada em processos termoquímicos pode variar de acordo com a quantidade de água presente neste material. Por isso, é definido o poder calorífico inferior (PCI), que diferentemente do PCS não considera o calor latente de condensação da água contida na biomassa no momento da sua combustão. Ou seja, a diferença entre os valores de PCI e de PCS corresponde à energia necessária para evaporar a umidade existente no combustível e a água formada pela reação de oxidação do hidrogênio presente no combustível.



Assimile

Um bagaço de cana será utilizado como combustível em uma caldeira de usina de açúcar, apresentando 55% de umidade. Seu PCS é de 2650 kcal/kg e seu PCI é de 2320 kcal/kg. Isso significa que 330 kcal/kg ( **2650 kcal / kg – 2320 kcal / kg** ) de calor é utilizado para evaporar a água contida na biomassa e também a água de formação (obtida pela reação de oxidação do hidrogênio). Isso significa que quanto menor a umidade da biomassa, maior será o calor disponível ao processo.

Para efeito de comparação, a Tabela 4.1 mostra alguns valores de poder calorífico superior de diferentes biomassas e de outros combustíveis.

Tabela 4.1 | Poder calorífico superior de alguns combustíveis incluindo algumas biomassas, considerando base seca

| Combustível              | Poder calorífico superior (kcal/kg) |
|--------------------------|-------------------------------------|
| Eucalipto                | 4640,0                              |
| Bagaço de cana           | 4140,0                              |
| Casca de coco            | 4550,0                              |
| Resíduos sólidos urbanos | 4750,0                              |
| Licor pirolenhoso        | 4300,0                              |
| Gás natural              | 12400,0                             |

| Combustível    | Poder calorífico superior (kcal/kg) |
|----------------|-------------------------------------|
| Gasolina comum | 11110,0                             |
| Etanol         | 7120,0                              |
| Diesel         | 12930,0                             |

Fonte: adaptada de Cortez; Lora; Gómez (2008, p. 51) e Lora; Nascimento (2004, p. 31-33).

A equação de Dulong é muito utilizada para cálculos dos valores de poder calorífico superior e inferior de biomassa, sendo representada pelas equações 4.1 e 4.2. O cálculo por meio da fórmula de Dulong, apresentada por Martin (2005), considera que o calor de combustão da biomassa dado em kcal/kg é igual à soma dos calores desprendidos pela combustão dos elementos que a constitui. Nesta equação se assume também que no processo de combustão parte do oxigênio presente na biomassa se combina com o hidrogênio formando água de constituição.

$$PCS \text{ (kJ / kg)} = 33774 \cdot (C) + 141744 \cdot (H - O / 8) + 9238 \cdot (S)$$

(Eq. 4.3)

$$PCI \text{ (kJ / kg)} = PCS \cdot (1 - W) - h \cdot [9 \cdot H \cdot (1 - W) + W] \text{ (Eq. 4.4)}$$

Onde: a entalpia de vaporização da água a 25°C equivale a 2440 kJ/kg e W é a fração de água na biomassa úmida.



### Exemplificando

Uma aplicação da equação do Dulong é o cálculo do PCS e o PCI de uma amostra de biomassa com 30% de umidade e que apresenta a seguinte composição centesimal: 34,53% em (C), 4,11% em (H), 30,78% em (O), 0,21% em (N), 0,01% em (S) e 0,36% em (A).

Os cálculos do PCS e do PCI serão:

$$PCS = 33774 \cdot 0,3453 + 141744 \cdot (0,0411 - 0,3078 / 8) + 9238 \cdot 0,0001$$

$$PCS = 12035,2 \text{ kJ / kg}$$

$$PCS = 2875,8 \cdot (1 - 0,3) - 2240 \cdot (9 \cdot 0,0411(1 - 0,3) + 0,3)$$

$$PCS = 7174 \text{ kJ / kg}$$

A composição da biomassa apresenta uma contribuição importante na formação dos produtos por meio da conversão termoquímica. Biomassas diferentes têm características particulares e diferenças nas suas composições elementares, podendo apresentar produtos similares, porém, muitas vezes em concentrações diferentes. Os tipos e as quantidades dos produtos formados também são muito susceptíveis ao processo termoquímico utilizado na conversão de biomassa. Os métodos comumente empregados nos processos de conversão termoquímica de biomassa são: torrefação, liquefação, combustão, pirólise, carbonização e gaseificação, sendo os três últimos os mais utilizados comercialmente com o objetivo de promover energia a partir da biomassa. Os produtos formados são também muito susceptíveis ao processo termoquímico utilizado. A fração líquida formada por um processo de gaseificação não é exatamente igual à fração líquida produzida por pirólise rápida. Existem diferenças entre os constituintes e as características físico-químicas.

A **torrefação** é um processo realizado em temperaturas menores do que as encontradas no processo de pirólise, em que apenas água e componentes de baixo peso molecular são liberados, deixando a madeira, ou biomassa, com um aspecto chamuscado e com baixa umidade. É uma tecnologia muito utilizada para competir com o mercado de carvão e lenha. A torrefação da madeira pode ser utilizada quando da necessidade de armazenar a madeira por longos períodos, evitando o ataque de microorganismos.

A **liquefação** envolve o uso de solventes no processo de conversão, podendo ser dividida em liquefação hidrotérmica (HTL) e liquefação solvólise. A HTL utiliza água ou outro solvente em solução aquosa a temperaturas entre 180 e 370 °C e pressões elevadas, variando entre 4 e 25 MPa. A liquefação solvólise é um processo que dissolve a biomassa utilizando solventes orgânicos, como o fenol, os álcoois polihídricos e o carbonato de etileno. Neste tipo de liquefação são aplicadas temperaturas moderadas (100 a 250 °C), podendo ser utilizado ou não catalisador (OLIVEIRA, 2016, p. 7). Os processos de liquefação ainda são utilizados de forma modesta, apenas como demonstração, por ainda não ter plantas comerciais em funcionamento.

A **combustão** acontece por meio de várias reações via radicais livres em que o carbono e o hidrogênio do combustível (biomassa) reagem com o oxigênio formando  $\text{CO}_2$ , água e energia na forma de calor. Um modo de utilização da combustão de biomassa para a

produção de energia é a queima em fornalhas para produção de vapor e eletricidade, a qual é denominada **combustão direta**. É comum encontrar unidades como essas nas indústrias sucroalcooleiras, em que se aproveita o poder calorífico contido no bagaço da cana-de-açúcar para a produção da própria energia utilizada na indústria. Para que a combustão propriamente dita aconteça ocorre a decomposição da biomassa sob a ação do calor, em uma sequência de fases: secagem, pirólise/gaseificação, ignição de substâncias voláteis e combustão do carbono fixo. Basicamente, essas fases correspondem a dois tempos de reação: liberação das matérias voláteis e suas respectivas combustões, seguida da combustão do carbono fixo.



### Exemplificando

Ao entrar em contato com o calor da fornalha, a madeira sofre um processo de secagem, durante o qual a temperatura permanece baixa enquanto a água se evapora. Após a secagem, a elevação de temperatura faz que os diversos hidrocarbonetos que compõem os voláteis se desprendam de maneira fracionada durante os processos de pirólise e gaseificação. Os processos de evaporação e destilação irão absorver o calor da fornalha, enquanto a geração de calor acontece por causa da queima do carbono fixo e dos voláteis resultantes, tratando-se de processos distintos que acontecem de forma independente. Como o teor de voláteis é alto, sua queima representa 70% do calor gerado e consome 65% do ar de combustão total. Enquanto os voláteis são queimados no estado gasoso acima da grelha, o carbono fixo resultante é queimado sobre a grelha ou em suspensão, de acordo com o tipo de fornalha utilizada. Os modelos mais comuns de fornalhas são de grelha ou em leito fluidizado (MELLO, 2001, p. 226).

O termo **pirólise** vem do Grego *pyrós* = fogo + *lýsis* = quebra, ou seja, significa a quebra pelo fogo. Além de ser o nome de um processo de conversão termoquímica, o termo “pirólise” pode ser aplicado a outros processos de conversão. Assim, a gaseificação e a carbonização também levam o nome de pirólise. Segundo Cortez; Lora; Gómez (2008, p. 358), a **carbonização** é chamada de pirólise lenta, a **gaseificação** de pirólise flash e a **pirólise**, propriamente dita, de pirólise rápida.

A pirólise rápida pode ser considerada como o aquecimento do material sólido, em uma atmosfera isenta de oxigênio e à temperatura média na ordem de 500 °C. O rendimento da pirólise

de biomassa é função de variáveis operacionais, como a taxa de aquecimento, temperatura e pressão do processo, tempo de residência da biomassa no reator, tipo de reator, granulometria da biomassa, características físico-químicas (poder calorífico, teor de umidade, etc) e outras. Dependendo das condições em que se realiza e da natureza da biomassa, este processo leva à formação de três produtos básicos nas fases sólida, líquida e gasosa. O produto sólido é um carvão (carvão vegetal de biomassa), cujo rendimento em massa é maximizado quando se trabalha a baixas taxas de aquecimento da biomassa, elevado tempo de residência e elevadas pressões. O líquido extraído do processo é conhecido como líquido de pirólise, líquido pirolenhoso ou licor pirolenhoso. Alguns autores ainda se referem à fase líquida como alcatrão primário ou bio-óleo bruto. Este líquido é rico em diversos compostos químicos, como mostra a Tabela 4.2.

Tabela 4.2 | Principais compostos químicos presentes no óleo pirolenhoso

| Família química                             | Principais compostos                                                     | Porcentagem em massa (%) |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Água                                        | -                                                                        | 15-30                    |
| "Lignina pirolítica"<br>(insolúvel em água) | -                                                                        | 15-30                    |
| Aldeídos                                    | Formaldeído, acetaldeído, hidroacetaldeído, glioxal, metilglioxal        | 10-20                    |
| Ácidos carboxílicos                         | Fórmico, acético, propiônico, butírico, pentanóico, hexanóico, glicólico | 10-20                    |
| Carboidratos                                | Celobiose, α-D-levoglucosano oligossacarídeos, anidroglucofuranose       | 5-10                     |
| Fenóis                                      | Fenol, cresol                                                            | 2-5                      |
| Álcoois                                     | Metanol, etanol                                                          | 2-5                      |
| Furfurais                                   | -                                                                        | 1-4                      |
| Cetonas                                     | Acetol, ciclopentanona                                                   | 1-5                      |

Fonte: adaptada de Pérez et al (2006, p. 4).

O óleo pirolenho se apresenta dividido em uma fase ácida, chamada de ácido pirolenhoso e em alcatrão. O alcatrão é subdividido em alcatrão solúvel e alcatrão insolúvel, de acordo com sua solubilidade em água. O alcatrão solúvel é formado por compostos de baixo peso molecular, enquanto que o insolúvel apresenta concentrações elevadas de compostos fenólicos na ordem de 50% (ALVES, 2003). O alcatrão pode ser usado como fonte de insumos químicos fenólicos para a indústria. Este subproduto da queima da biomassa poderá trazer significativos

benefícios para a agroindústria. As recentes inovações tecnológicas de pirólise rápida de biomassa aperfeiçoaram a produção de alcatrão, conferindo-lhe a denominação de bio-petróleo ou bio-óleo.



Refleta

Você já percebeu que a biomassa é uma fonte inesgotável e principalmente sustentável, que pode ser utilizada para produção de combustível e produtos químicos dos mais diversos tipos. Então, por que ainda somos tão dependentes dos combustíveis fósseis? Por que as tecnologias de conversão de biomassa ainda não apresentam números expressivos na matriz energética?

A partir do óleo pirolenhoso obtido na pirólise, podemos obter derivados como os compostos químicos, como apresentado pela Figura 4.15.

Figura 4.15 | Rotas de produção de compostos químicos a partir do óleo pirolenhoso



Fonte: adaptada de Cortez; Lora; Gómez (2008, p. 372).

O rendimento em massa da fase líquida no processo de pirólise é favorecido quando se opera com elevadas taxas de aquecimento das partículas de biomassa, adequado controle de temperatura e curtos tempos de residência. Além disso, realizando um rápido processo de resfriamento na fase vapor, ocorrerá a formação de uma névoa ou aerossol, que será condensado e adicionado à fase líquida. Já o produto gasoso é uma mistura contendo alguns combustíveis, dos quais podemos citar  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$ , que podem ser uma fonte de gás de síntese.

A **pirólise lenta** ou **carbonização** da biomassa pode ser feita em fornos de alvenaria com operações de aquecimento, com duração de vários dias. Existem fornos retangulares equipados com sistemas de condensação de vapores e recuperadores de alcatrão (fase líquida). Estes fornos são eficientes por apresentar um controle melhor de temperatura. Os fornos cilíndricos com pequena capacidade de produção, sem mecanização e sem sistemas de recuperação de alcatrão continuam sendo os mais usados de forma clandestina nas carvoarias do país. É comum as operações de carvoejamento serem associadas com condições de trabalho escravo. A solução para isso seria a aplicação de novas tecnologias mais limpas e sustentáveis que modificassem essa atividade, aumentando a geração de empregos e transformando a biomassa em produtos com alta rentabilidade (MELLO, 2001, p. 226). Em média, a carbonização em fornos de alvenaria produz 35% de carvão, 35% de líquido pirolenhoso e 30% de gases (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008, p. 359).

A **gaseificação** de biomassa converte a biomassa em um gás com características combustíveis, constituído basicamente de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , chamado de gás de síntese ou **syngas**. A gaseificação é realizada por meio da oxidação parcial em temperaturas acima das recomendadas para o processo de pirólise rápida e abaixo das recomendadas para o processo de combustão completa. Durante o processo de gaseificação são adicionadas quantidades limitadas de oxigênio, abaixo da relação estequiométrica da reação de combustão. A gaseificação de biomassa também pode ser realizada na presença de vapor d'água, juntamente com oxigênio ou ar atmosférico. Este processo pode reduzir a dependência de regiões e países onde há flutuação nos preços dos combustíveis importados. Além disso, existem muitas circunstâncias em que a gaseificação apresenta vantagens significativas sobre a

queima direta da biomassa ou de combustíveis fósseis. Por exemplo, a geração de eletricidade em pequena escala, sem a necessidade de ciclo a vapor, simplesmente utilizando a queima do gás de síntese em motores de combustão interna.

De modo geral, podemos dizer que existem duas principais rotas de interesse para o avanço da tecnologia de gaseificação. A primeira é a produção combinada de calor e eletricidade, neste caso o gás combustível (gás de síntese) é utilizado para a queima direta em fornos, fornalhas, turbinas a gás e motores alternativos de combustão interna, etc. A segunda rota é a conversão do gás de síntese em reatores catalíticos, que permite a obtenção de combustível líquido, como gasolina e diesel, ou de produtos químicos como ésteres, amônia, metanol, etc. A tecnologia de gaseificação mais aplicada atualmente é o gaseificador de leito fixo, porém os modelos de leito circulante e de leito fluidizado apresentam um número crescente de aplicação (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008, p. 247).



#### Refleta

O gás de síntese produzido por meio da gaseificação pode ser utilizado no processo da síntese de Fischer-Tropsch (FT), que envolve a reação catalítica entre o  $\text{CO}$  e o  $\text{H}_2$  para formar cadeias de hidrocarbonetos de várias extensões ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , etc.).

De acordo com o tipo de pirólise que se realiza, obteremos diferentes proporções de substâncias, com maior ou menor peso molecular, ou seja, uma maior ou menor quantidade de substâncias simples. Por exemplo, a pirólise do tipo lenta (carbonização) favorece a formação de compostos de maior peso molecular, principalmente o carvão vegetal. Já a pirólise de modo rápido favorece a formação de compostos de menor peso molecular. Compostos de moléculas grandes causam elevada viscosidade do líquido pirolenhoso, dificultando, dessa forma, seu uso como combustível e como matéria-prima, por exemplo, para a formulação de resinas fenol-formaldeído. Entretanto, essa característica pode ser útil para outros fins, por exemplo, para obtenção de substâncias com atividades superficiais, como os surfactantes. Diversas frações obtidas a partir de fases leves do líquido pirolenhoso encontram muitas oportunidades imediatas de aplicação e, por isso, essa fase é de

grande interesse. Por produzir uma maior quantidade desta fase em altos rendimentos, a pirólise rápida é o processo considerado mais atrativo comercialmente para a produção de óleo combustível. A Tabela 4.3 mostra algumas condições de processos da gaseificação, carbonização e da pirólise rápida para efeitos de comparação.

Tabela 4.3 | Rendimentos típicos dos processos de pirólise

| Processo                       | Temperatura  | Granulometria da biomassa | Tempo de residência     | Líquido | Carvão | Gás  |
|--------------------------------|--------------|---------------------------|-------------------------|---------|--------|------|
| Pirólise rápida                | 500 – 550 °C | Baixa (5-50 mm)           | 0,5 – 5,0 s             | 75 %    | 12 %   | 13 % |
| Carbonização ou pirólise lenta | 400 – 450 °C | Alta (qualquer)           | Elevado (horas ou dias) | 30 %    | 35 %   | 35 % |
| Gaseificação ou pirólise flash | 850 – 900 °C | Baixa (1 – 100 mm)        | < 1 s                   | 5 %     | 10 %   | 85 % |

Fonte: adaptada de Cortez; Lora; Gómez (2008, p. 359).

As indústrias sucroalcooleiras, além de produzirem etanol pelo método convencional (fermentação do caldo da cana-de-açúcar), podem realizar esta produção a partir da biomassa. Isso permite que ocorra um aproveitamento do bagaço da cana e de resíduos da colheita (como a palha), permitindo que estas indústrias ampliem sua produção de etanol sem ter que ampliar a área plantada. Os dois produtos, embora tenham sido obtidos por rotas diferentes, são idênticos quimicamente, porém o etanol obtido da biomassa é chamado de etanol de 2ª geração (etanol 2G) ou etanol celulósico.

O processo de produção do etanol de segunda geração consiste em cinco etapas: coleta da matéria-prima, pré-tratamento, hidrólise enzimática ou ácida, fermentação e geração de energia. Estas etapas devem ter uma grande sinergia para que o etanol 2G seja competitivo com o etanol convencional. Os pré-tratamentos podem ser realizados utilizando ácidos, bases, vapor, ou até mesmo a combinação entre eles. Esta etapa é importante, pois separa a lignina da celulose e hemicelulose, sendo o etanol 2G obtido a partir da celulose e da hemicelulose, de modo que a quantidade de celulose e hemicelulose separada da lignina poderá definir a produtividade do processo e o sucesso da planta de obtenção de etanol 2G. Em seguida, inicia-se a etapa de hidrólise enzimática, em que enzimas específicas funcionam como uma “tesoura” para quebrar a estrutura da celulose e hemicelulose, expondo os

açúcares fermentáveis. A partir dessa etapa, as sequências são similares às do etanol convencional, que corresponde à fermentação e destilação. Além disso, tem-se a produção de energia a partir da lignina extraída nas etapas de pré-tratamento. Como foi visto, em uma usina ou indústria sucroalcooleira, o bagaço da cana pode ser utilizado em sua totalidade como combustível nas fornalhas e, conseqüentemente, produz parte da energia consumida na planta industrial. Com a utilização do bagaço como matéria-prima para produzir o etanol 2G, o resíduo neste caso é apenas a lignina, que será utilizada para alimentar as fornalhas.



### Pesquise mais

O etanol celulósico ou o etanol 2G é uma alternativa para o aumento de produtividade nas indústrias sucroalcooleiras. É possível que uma indústria aumente sua produtividade em até 50% de etanol produzido sem ter que aumentar a área plantada de cana-de-açúcar. Utilize o endereço eletrônico sugerido a seguir para aprender mais sobre o processo produtivo do etanol 2G:

NOVACANA. Produção de etanol de 2ª geração por hidrólise. [s.d.]. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/producao-por-hidrolise>>. Acesso em: 23 jan. 2018.

## Sem medo de errar

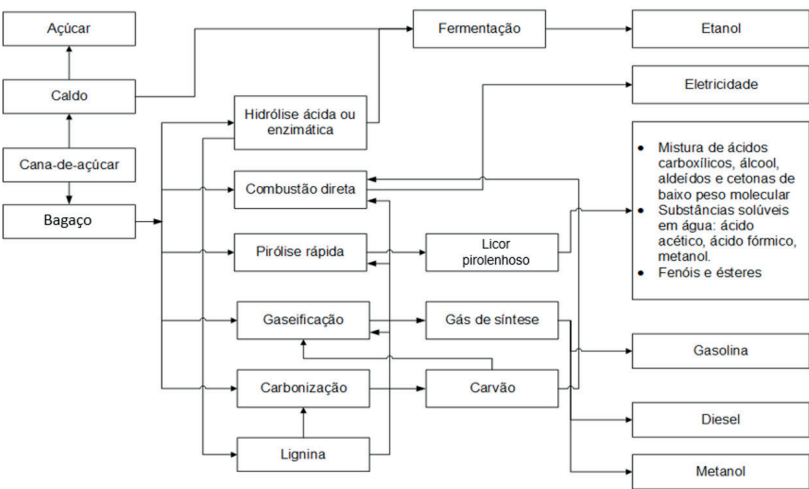
A indústria que você trabalha ampliou a sua produção com uma planta de pirólise rápida e utilizando como matéria-prima o excedente do bagaço, que é usado em partes nas caldeiras. Porém, no início da partida da planta, a quantidade de fase líquida produzida foi inferior ao esperado, menor que 50%, e o esperado seria em torno de 75%. Para solucionar este problema é necessário observar três pontos: 1) a taxa com que a biomassa está sendo alimentada no reator de pirólise; 2) o tamanho das partículas; e 3) a faixa de temperatura de operação.

A taxa de alimentação de biomassa lenta (mais que 5 segundos no reator) é prejudicial. Assim, a alimentação deverá ser ajustada para ficar entre 0,5 e 5 segundos. Sobre a granulometria, tamanhos de partículas de biomassa acima de 50 mm levam a baixos rendimentos. O ideal é que os tamanhos das partículas de biomassa fiquem entre 5 e 50 mm, sendo necessário melhorar as condições de trituração do bagaço. Por fim, um outro parâmetro importante a ser observado é a temperatura que deverá estar entre

500 e 55 °C. O controle destes três fatores é muito importante para que a quantidade de líquido pirolenhoso produzido atinja um valor em torno de 75% de rendimento.

Você ainda foi questionado pela gerência da empresa como seria possível diversificar os produtos obtidos a partir da cana-de-açúcar. Para isso, você pode construir um fluxograma como o elaborado na Figura 4.16, em que temos toda a rota de produção que pode ocorrer a partir da cana. Isso inclui as etapas de geração de energia e os processos utilizados para a produção de compostos químicos a partir da biomassa.

Figura 4.16 | Rotas para produção de químicos e energia a partir do bagaço da cana



Fonte: elaborada pelo autor.

Como exposto no fluxograma da Figura 4.16, a partir da cana-de-açúcar é produzido o caldo. Dele obtém-se o açúcar ou ainda ocorre o processo fermentativo. Este processo fermentativo leva à obtenção de etanol. Da cana-de-açúcar obtém-se também o bagaço, que é a principal fonte de biomassa para os processos propostos.

Sobre o bagaço, ele pode servir para combustão direta e produzir eletricidade; produzir etanol 2G pela hidrólise ácida ou enzimática, seguida de fermentação; utilizar o processo de gaseificação para produzir gás de síntese e a partir dele seguir a rota de produção da gasolina, diesel e metanol; ou utilizar o processo de carbonização também é uma outra rota que pode produzir carvão vegetal a partir do bagaço de cana e, com

isso, ser usado para produção de eletricidade em térmicas. Note, ainda, que na Figura 4.16 a pirólise rápida do bagaço mostra a produção do líquido pirolenhoso, sendo possível produzir a partir dele vários químicos, incluindo ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácido acético, ácido fórmico, metanol, fenóis e ésteres.

Uma opção inicial é propor que seja instalada na indústria uma unidade para processamento e extração de compostos químicos a partir do líquido pirolenhoso. Porém, os outros processos não devem ser totalmente descartados, pois como você pode perceber existem inúmeras possibilidades para serem desenvolvidas a partir da biomassa do bagaço da cana, contribuindo para o aumento da produtividade da empresa.

Resta saber qual desses processos é o mais rentável e qual deles pode estar em concordância com os interesses da empresa em curto e longo prazo, assim como a forma que o mercado demanda esses produtos. Com a criação de algumas rotas desses processos de aproveitamento da biomassa para químicos e/ou energia, e uma vez que já existe os processos de produção de açúcar e etanol, a empresa terá a forma de uma biorrefinaria completa.

## Avançando na prática

### Solução para uso de biomassa como combustível em turbinas a gás

#### Descrição da situação-problema

Você trabalha em uma empresa de papel que utiliza o eucalipto como matéria-prima para a produção do papel. Durante a colheita da madeira de eucalipto, um grande excedente de biomassa é produzido na forma de cascas, folhas e pontas de árvores. Este excedente é enviado para uma caldeira para queima e produção de eletricidade. Um novo projeto substituirá a caldeira por um ciclo combinado de produção de eletricidade. O ciclo combinado proposto será realizado por meio de uma turbina a gás. Os gases quentes da saída da turbina irão trocar calor com água, que será transformada em vapor. Esse vapor irá alimentar outra turbina a vapor que também irá produzir energia. Você dispõe de um excedente de biomassa de eucalipto que poderá ser utilizado no

processo. Qual solução você deverá tomar para que seja produzido um gás que poderá ser utilizado na turbina a gás do ciclo combinado?

### Resolução da situação-problema

O excedente do eucalipto deverá ser utilizado. Neste caso, várias opções podem ser avaliadas para que essa biomassa seja utilizada da melhor forma possível. A biomassa de eucalipto pode ser submetida a várias transformações termoquímicas para produzir energéticos diversos, podemos citar a gaseificação, a pirólise rápida, a carbonização. É possível utilizar a biomassa excedente para que seja transformada em etanol de segunda geração, por meio de uma hidrólise ácida ou enzimática que transforma as fibras da madeira em açúcares fermentáveis. Porém, das técnicas apresentadas, a carbonização tem um produto final com a maior fração em sólidos, que é o carvão, a pirólise rápida e a fermentação pós-hidrólise produzem líquidos combustíveis que são o líquido pirolenhoso e o etanol 2G, respectivamente. Assim, a tecnologia que pode ser aplicada neste caso, visto que a unidade dispõe de uma turbina a gás para produzir eletricidade, é a utilização de um sistema de gaseificação que se produza um gás combustível a partir do excedente de biomassa do eucalipto.

### Faça valer a pena

1. A palavra pirólise vem do grego pyrós, que significa fogo, junto com lysis, que significa quebra. Assim, pirólise refere-se à quebra pelo calor. Considerando isto, os processos de conversão termoquímica em que se utiliza o calor para a transformação da biomassa em produtos se torna amplo, sendo que dependendo dos parâmetros de processos quando é realizada a pirólise pode-se ter diferentes tipos de pirólise.

Assinale a alternativa correta sobre os diferentes processos de pirólise.

- a) A carbonização é um processo de pirólise em que a maior parte dos produtos formados é na forma de gás.
- b) A gaseificação é chamada de pirólise flash.
- c) O processo de pirólise rápida apresenta frações em massa de produtos sólidos em 35%, líquidos em 20% e gasosos em 45%.
- d) A combustão da biomassa em caldeiras é um exemplo de pirólise lenta.
- e) Os processos de carbonização, gaseificação e pirólise rápida são realizados em temperaturas de 500 a 550 °C, porém diferentes tempos de residência.

- 2.** A biomassa também pode ser gaseificada para a produção de fontes de energia. São utilizados gaseificadores para a conversão termoquímica com o objetivo de produzir um gás com características combustíveis constituído basicamente de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , chamado de gás de síntese ou syngas. As temperaturas em que operam um gaseificador são acima das utilizadas no processo de pirólise rápida e abaixo das recomendadas para o processo de combustão.

Considerando o processo de gaseificação de biomassa, assinale verdadeiro ou falso para as afirmações a seguir:

- I. ( ) A gaseificação de biomassa pode ser realizada com injeção de vapor d'água juntamente com o oxigênio ou o ar atmosférico.
- II. ( ) O gás de síntese produzido pelos gaseificadores não tem poder calorífico suficiente para ser utilizado em processos de produção de eletricidade.
- III. ( ) No processo de gaseificação praticamente toda a biomassa é convertida em gás de síntese.

Qual das alternativas apresenta a resposta correta?

- a) I – V, II – F, III – F.
- b) I – F, II – F, III – V.
- c) I – V, II – F, III – V.
- d) I – V, II – V, III – V.
- e) I – F, II – F, III – F.

- 3.** A biomassa vegetal é constituída por açúcares insolúveis contidos em caules, folhas, bagaço, etc., que após processamento são transformados em combustível. A produção do etanol 2G representa a conversão desses açúcares em açúcares solúveis e posterior fermentação.

Com relação ao processo de produção do etanol 2G, qual das alternativas corresponde à sequência correta?

- a) Preparo da biomassa, hidrólise enzimática, evaporação, fermentação e destilação.
- b) Pré-tratamento, preparo da biomassa, fermentação, hidrólise enzimática e destilação.
- c) Preparo da biomassa, pré-tratamento, hidrólise enzimática, fermentação e evaporação.
- d) Preparo da biomassa, pré-tratamento, hidrólise enzimática, fermentação e destilação.
- e) Pré-tratamento, hidrólise enzimática, evaporação, fermentação e destilação.

# Referências

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. 2. ed. Brasília, 2005.

ALVES, C. R. **Utilização de frações de alcatrão vegetal na síntese de resinas fenólicas para substituição parcial de fenol e formaldeído**. 2003. 91f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

AQUARONE, E.; LIMA, U. A.; BORZANI, W. **Biotechnologia industrial**: alimentos e bebidas produzidos por fermentação. São Paulo: Blucher, 2001. v. IV.

BASTOS, R. G. **Tecnologia das fermentações**: fundamentos de bioprocessos. São Carlos: EdUFSCar, 2010.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, O. E. (Orgs). **Biomassa para energia**. Campinas: Editora da Unicamp, 2008.

DE WHALLEY, H. C. S. (Org). **ICUMSA Methods of Sugar Analysis**. Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1964.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

GAUTO, M. A.; ROSA, G. R. **Processos e operações unitárias da indústria química**. Rio de Janeiro: Ciência Moderna Ltda., 2011.

———. **Química industrial**. Porto Alegre: Bookman, 2013.

LORA, E. E. S.; NASCIMENTO, M. A. R. **Geração termelétrica: planejamento, projeto e operação**. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. v. 1.

MACHADO, S. S., **Tecnologia de fabricação do açúcar**. Inhumas: IFG; Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2012.

MARTIN, S. **Gasificador de biomassa para aquecimento de ar para secagem de produtos agrícolas**. 2005. 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

MELLO, M. G. (Org.) **Biomassa energia dos trópicos em Minas Gerais**. Belo Horizonte: LabMídia/FAFICH, 2001.

NOVACANA. Processos de fabricação do etanol. [s.d.]. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/fabricacao>>. Acesso em: 11 de jan. 2018.

———. Tipos de etanol combustível. [s.d.]. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/tipos-combustivel>> . Acesso em: 24 jan. 2018.

OLIVEIRA, F. M. R. **Liquefação de resíduos**: otimização de unidade semi-industrial e valorização dos seus produtos. 2016. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Superior Técnico Lisboa, Lisboa, 2016. Disponível em: <<https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/cursos/meq/dissertacao/1972678479052889>>. Acesso em: 3 jan. 2018.

PAYNE, J. H., **Operações unitárias na produção de açúcar de cana**. São Paulo: Nobel/Stab, 1989.

PÉREZ, J. M. M. et al. Bio-flex obtido da pirólise de biomassa como combustível. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 6., 2006, Campinas. **Anais...** Campinas [online]. Disponível em: <[http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=MSC0000000022006000100029&lng=en&nrm=abn](http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022006000100029&lng=en&nrm=abn)>. Acesso em: 10 jan. 2018.

PUPULIN, C. **Mato grosso se destaca na produção**. Canal Jornal da Bioenergia, Goiânia, ano 12, n. 124, p. 14-19, jun. 2017. Disponível em: <<http://www.canalbioenergia.com.br/wp-content/uploads/2017/07/CANAL-124-Em-Baixa.pdf>>. Acesso em: 20 dez. 2017.

RIZZON, L. A.; MENEGUZZO, J. Elaboração de vinagre. **Documentos**, Bento Gonçalves, n. 36, p. 1-31, set. 2002. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/26037/1/Doc36.pdf>>. Acesso em: 12 abr. 2018.

ROSSETTO, R.; SANTIAGO, A. D. Adubação: resíduos alternativos. [s.d.]. Disponível em: <[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01\\_39\\_711200516717.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_39_711200516717.html)>. Acesso em: 20 de jan. 2018.

SHREVE, R. N., BRINK JR, J. A. **Indústrias de processos químicos**. 4. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., 1980.

UOL. Brasil é o 3º maior produtor de cerveja do mundo; veja como se faz a bebida. 2013. Disponível em: <<https://economia.uol.com.br/noticias/redacao/2013/10/25/brasil-e-o-3-maior-produtor-de-cerveja-do-mundo-veja-como-se-faz-a-bebida.htm>>. Acesso em: 12 abr. 2018.

VINUMDAY. Como é feito o vinho? 2016. Disponível em: <<http://blog.vinumday.com.br/como-e-feito-o-vinho>> . Acesso em: 12 abr. 2018.

## Anotações

[illegible]



ISBN 978-85-522-0765-8



9 788552 207658 >