



**PAULA ARIANE DE ANDRADE**

**RECUPERAÇÃO DE GÁS CARBÔNICO EM UMA INDÚSTRIA  
CERVEJEIRA E OTIMIZAÇÃO DE SEU PROCESSO DE  
LAVAGEM**

**LAVRAS – MG  
2021**

**PAULA ARIANE DE ANDRADE**

**RECUPERAÇÃO DE GÁS CARBÔNICO EM UMA INDÚSTRIA CERVEJEIRA E  
OTIMIZAÇÃO DE SEU PROCESSO DE LAVAGEM**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Universidade Federal de Lavras, como parte das  
exigências do Curso de Engenharia Química, para  
a obtenção do título de Bacharel.

Prof<sup>a</sup>. Dra. Natália Maira Braga Oliveira  
Orientadora

**LAVRAS – MG  
2021**

**PAULA ARIANE DE ANDRADE**

**RECUPERAÇÃO DE GÁS CARBÔNICO EM UMA INDÚSTRIA CERVEJEIRA E  
OTIMIZAÇÃO DE SEU PROCESSO DE LAVAGEM**

***CARBON DIOXIDE RECOVERY IN A BREWERY INDUSTRY AND OPTIMIZATION OF  
ITS WASHING PROCESS***

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Universidade Federal de Lavras, como parte das  
exigências do Curso de Engenharia Química, para  
a obtenção do título de Bacharel.

Aprovado em 18 de novembro de 2021.  
Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira UFLA  
Prof. Dr. Gilson Campani Junior UFLA

Prof<sup>a</sup>. Dra. Natália Maira Braga Oliveira  
Orientadora

**LAVRAS – MG  
2021**

*À minha família, dedico este trabalho e todas as minhas conquistas. Com todo meu coração e gratidão!*

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente, a Deus, pela dádiva da vida e por iluminar todos os meus passos.

Aos meus pais, Andréia e Arilson, agradeço infinitamente por todo o apoio incondicional que sempre me deram. Obrigada por serem meu combustível e inspiração, que me deram base para perseguir meus sonhos e por me amarem a cada momento. Vocês são a razão de eu ter chegado até aqui! Agradeço ao meu irmão, Caio, por ser meu companheiro e por estar comigo em todo o caminho, me dando carinho e suporte quando precisei.

À minha avó, Tina, e ao meu avô, Mauro, por me criarem com tanto apreço e incentivarem meu aprendizado desde pequena. Ao meu eterno avô, Nenê, e à minha avó, Chiquita, por fazerem de tudo por nossa família e por criarem o lar que é a base para todos os meus passos. Sei que estão celebrando essa conquista comigo, de onde estiverem.

À minha tia madrinha, Daniela, por ser minha amiga, conselheira em momentos de angústia, meu anjo da guarda que está sempre pronta para me acolher. Aos meus tios, Lucas e Tatiana, por me inspirarem com amor, e a Cecília, que me ensina todos os dias que as coisas mais importantes são simples como o sorriso de uma criança.

À Universidade Federal de Lavras, por me dar a oportunidade de expandir meu conhecimento, rumo ao alcance dos meus sonhos.

Aos professores, por contribuírem na construção do meu conhecimento e, sobretudo, por compartilharem suas experiências visando contribuir para o nosso desempenho profissional e pessoal. Em especial, aos professores do corpo docente da engenharia química que estiveram conosco desde o início do curso.

À minha orientadora, Natália, por se disponibilizar a me orientar nessa etapa tão importante da graduação. Obrigada por toda a cautela e dedicação na construção deste trabalho!

A todos os meus amigos, da faculdade, de Lavras e de Campinas, por permanecerem comigo nos momentos de incertezas, bem como, por festejarem minhas conquistas. Agradeço por estarem comigo em todos os momentos da graduação, vocês fizeram os meus dias mais leves e alegres. Em especial, às minhas amigas, Bianca, Jordana e Mariana, por nunca deixarem meu lado e por todas as experiências compartilhadas. Minha irmãzinha, Milenna, obrigada por ser sempre meu braço direito.

Agradeço também, aos meus companheiros de Utilidades, que me transmitiram tanto conhecimento e lições de vida, obrigada por me acolherem tão bem e pela grande amizade formada. Em especial, ao Matheus e Malandrin, que me acompanharam diariamente na rotina da Usina de CO<sub>2</sub>. Esse trabalho só foi possível com o apoio desse time espetacular!

## RESUMO

Na fermentação da cerveja, as leveduras convertem açúcares fermentescíveis em álcool etílico e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Esse gás industrial gerado possui valor agregado, podendo ser recuperado e purificado em uma usina de recuperação de CO<sub>2</sub>, retornando para diversas aplicações dentro da própria cervejaria, como para carbonatação de bebidas e para inertização de ambientes. Neste trabalho, foi apresentado um panorama geral de gases industriais, mais especificamente do gás carbônico, abordando aspectos sobre seu processamento, distribuição, relevância e mercado, além de contextualizar o uso e reaproveitamento desse gás na indústria cervejeira, setor de grande relevância econômica para o país. Dentre as etapas de purificação do CO<sub>2</sub> na usina de recuperação, está a lavagem, na qual o gás passa por uma torre recheada com espirais poliméricas e entra em contato com fluidos em contracorrente. Com o objetivo de buscar o crescimento da produtividade, a melhoria da qualidade e a otimização do uso de insumos, recursos essenciais para que se atinja a excelência empresarial no mercado atual, foi avaliado o processo de uma usina de recuperação de CO<sub>2</sub> de uma indústria cervejeira de grande porte, sendo encontradas oportunidades de otimização na etapa de lavagem com solução aquosa de permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>), um dos fluidos utilizados nos lavadores. Observou-se que o processo de dosagem da solução de KMnO<sub>4</sub> é feito pelos operadores de forma manual, levando cerca de 10 horas semanais, um tempo considerável que poderia ser otimizado com determinadas alterações. Foi proposta, então, a alteração do modo de fornecimento do insumo, da forma em pó para a compra do produto químico já diluído. Para que fosse validada essa troca, foram realizadas análises do teor da solução de KMnO<sub>4</sub>, através de titulação oxi-redução, a qual é realizada diariamente na planta, como um controle de qualidade do fluido. Com o decorrer do tempo, pode-se observar vantagens que validaram a troca, tendo a solução já diluída uma vida útil maior, de 19 dias, que a utilizada atualmente, de 10 dias, sem perder a capacidade de purificação do CO<sub>2</sub>, por se manter na faixa ideal de concentração (0,3 a 4,0% p/v de KMnO<sub>4</sub>), reduzindo os inconvenientes de variabilidade do teor no preparo da solução. Além disso, foram propostas alterações estruturais para a automação do procedimento de dosagem da solução de KMnO<sub>4</sub>, sendo levantados os materiais e instalações necessárias para sua implementação. A implementação das modificações propostas irá contribuir para o aumento da segurança e da eficiência operacional, reduzindo uma rotina de 253 minutos semanais para 10 minutos semanais, além de favorecer um melhor controle de qualidade e um processo ambientalmente mais sustentável, pela redução da emissão de um gás de efeito estufa na atmosfera. Os aspectos econômicos da implementação deste projeto devem ser levados em consideração, sendo seu levantamento detalhado uma oportunidade para trabalhos futuros. Assim, com este trabalho foi possível avaliar o processo na usina de beneficiamento de CO<sub>2</sub> de uma indústria cervejeira de grande porte e propor sua otimização, com base na etapa de lavagem com permanganato de potássio. Foi alcançada uma proposta de implementação para um processo de dosagem mais seguro, minimizando as intervenções manuais, manuseio de produtos químicos e riscos ergonômicos, além da minimização de erros no preparo da solução de KMnO<sub>4</sub>, obtendo-se uma melhor gestão de qualidade, e o aumento de produtividade da mão de obra empregada no processo.

**Palavras-chave:** Fabricação de cerveja. Gases industriais. Lavagem de CO<sub>2</sub>. Automação de processos. Dosagem de KMnO<sub>4</sub>.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Planta de gás industrial <i>on-site</i> .....	15
Figura 2 - Gasoduto para abastecimento de gases industriais.....	15
Figura 3 - Tanque de nitrogênio a granel.....	16
Figura 4 - Cilindros de gás industrial.....	16
Figura 5 - Representação estrutural da molécula de CO <sub>2</sub> . ....	18
Figura 6 - Participação do CO <sub>2</sub> na fotossíntese.....	20
Figura 7 - Relação de CO e CO <sub>2</sub> como produtos de combustão em função da razão A/C. ....	22
Figura 8 - Separação do CO <sub>2</sub> a partir das reações carbonatação-calцинаção na produção industrial de cal.....	23
Figura 9 - Contribuição dos gases para o efeito estufa. ....	26
Figura 10 - Sistemas de captura do dióxido de carbono. ....	27
Figura 11 - Fluxograma ilustrativo do processo de absorção química. ....	30
Figura 12 - Fluxograma ilustrativo do processo de separação por membranas. ....	34
Figura 13 - Processo de geração de biodiesel por algas.....	35
Figura 14 - Ilustração esquemática do processo de EOR.....	37
Figura 15 - Processo de fabricação da cerveja.....	40
Figura 16 - Fluxograma de uma planta de recuperação de CO <sub>2</sub> de uma indústria cervejeira. ....	41
Figura 17 - Fluxograma do sistema de lavagem de CO <sub>2</sub> da indústria em estudo.....	47
Figura 18 - Sistema de drenagem da solução de KMnO <sub>4</sub> dos lavadores de CO <sub>2</sub> .....	61
Figura 19 - <i>By-pass</i> de CO <sub>2</sub> do lavador 1.....	62
Figura 20 - Etapa de pesagem (A), dissolução (B) e finalização (C) da solução de KMnO <sub>4</sub> . ....	63
Figura 21 - Válvulas de controle de fluxo da usina 1 para o lavador 1. ....	64
Figura 22 - Válvulas para controle de fluxo da dosagem no lavador 2. ....	65
Figura 23 - Passo a passo da análise do teor de KMnO <sub>4</sub> .....	67
Figura 24 - Teor de KMnO <sub>4</sub> da solução preparada na usina de recuperação.....	70
Figura 25 - Teor de KMnO <sub>4</sub> para a solução preparada pelo fornecedor. ....	72
Figura 26 - Fluxograma do sistema com as otimizações propostas.....	62
Figura 27 - Válvula borboleta <i>on-off</i> , com atuador pneumático. ....	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do dióxido de carbono.....	18
Tabela 2 - Comparativo das propriedades do CO <sub>2</sub> sólido e do gelo. ....	19
Tabela 3 - Potencial de aquecimento relativo de gases do efeito estufa. ....	25
Tabela 4 - Produção cervejeira nos países desde 1990. ....	39
Tabela 5 - Quantidade de CO <sub>2</sub> utilizado por atividade na indústria cervejeira.....	45
Tabela 6 - Tempo gasto para cada etapa da dosagem de KMnO <sub>4</sub> .....	69
Tabela 7 – Análise comparativa de custos do KMnO <sub>4</sub> . ....	73
Tabela 8 - Impactos financeiros da implementação do projeto. ....	67

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	10
2	REFERENCIAL TEÓRICO .....	12
2.1	Gases .....	12
2.1.1	Obtenção e usos dos gases industriais .....	13
2.1.2	Armazenamento e distribuição .....	14
2.1.3	Avaliação mercadológica dos gases industriais .....	16
2.2	Dióxido de carbono .....	18
2.2.1	Formas de geração .....	19
2.2.1.1	Processos naturais .....	20
2.2.1.2	Combustão .....	21
2.2.1.3	Processos industriais .....	22
2.2.1.4	Processamento de gás natural .....	24
2.2.2	Controle das emissões antropológicas .....	24
2.2.3	Formas de captura .....	26
2.2.4	Tecnologias de purificação .....	28
2.2.4.1	Absorção química .....	29
2.2.4.2	Absorção física .....	31
2.2.4.3	Adsorção .....	32
2.2.4.4	Destilação criogênica .....	33
2.2.4.5	Uso de membranas .....	33
2.2.5	Aplicações comerciais .....	34
2.2.5.1	Agricultura .....	34
2.2.5.2	Recuperação avançada de petróleo .....	36
2.2.5.3	Indústria química .....	37
2.3	CO <sub>2</sub> nas indústrias cervejeiras .....	38
2.3.1	Relevância econômica do setor .....	38
2.3.2	Produção de cerveja e geração de CO <sub>2</sub> .....	39
2.3.3	Recuperação de CO <sub>2</sub> .....	42
2.3.4	Consumo de CO <sub>2</sub> .....	44
3	METODOLOGIA .....	46
3.1	Dosagem de KMnO <sub>4</sub> na lavagem do CO <sub>2</sub> .....	46
3.2	Substituição da forma de obtenção do insumo utilizado no lavador de gás .....	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	69

4.1	Validação da substituição da forma de obtenção do insumo .....	70
4.2	Automação do processo de dosagem .....	74
4.3	Melhorias na usina de recuperação de CO <sub>2</sub> .....	66
5	CONCLUSÃO .....	69
	REFERÊNCIAS.....	70

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria cervejeira pode ser classificada como uma das atividades produtivas de grande importância no século XXI, sendo um dos setores mais relevantes na indústria brasileira. A Associação Brasileira da Indústria da Cerveja (CERVBRASIL, 2018) aponta que esse ramo foi responsável em 2017 por 1,6% do PIB e por 14% da indústria de transformação nacional. Em 2020 o setor movimentou cerca de R\$ 160 bilhões e respondeu por 1,7% do PIB, empregando 2,7 milhões de pessoas no país (BARBOSA, 2021).

Na fermentação da cerveja, as leveduras convertem, majoritariamente, açúcares fermentescíveis em álcool etílico e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Esse gás gerado possui um grande valor para o setor em questão, podendo ser recuperado e purificado em uma usina de beneficiamento de  $\text{CO}_2$  (SHREVE; BRINK JUNIOR, 1980). Após passar pelos processos da usina e estar com uma pureza elevada (99,995%), o  $\text{CO}_2$  é enviado para utilização na carbonatação de bebidas e na inertização de ambientes, na própria cervejaria.

O procedimento de recuperação do  $\text{CO}_2$  na indústria cervejeira consiste em etapas de lavagem, compressão, secagem, resfriamento, além de outras etapas de purificação e armazenamento. Dentre as etapas de lavagem, o  $\text{CO}_2$  passa por uma torre de lavagem, recheada com espirais poliméricas, cujo fluido utilizado é o permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) em solução aquosa. Esse produto químico é alimentado em contracorrente com a corrente gasosa e retira os componentes de enxofre que podem estar presentes como contaminantes no gás.

A dosagem do permanganato de potássio na indústria cervejeira em estudo é feita através do preparo da solução com produto em pó e sua transferência para os lavadores de  $\text{KMnO}_4$  através de uma manobra de válvulas. No preparo da solução deve-se atingir uma faixa aceitável de concentração de 0,3 a 4,0% p/v. Todas as etapas que envolvem o preparo da solução e a transferência da própria, são feitas de forma manual e esse processo leva cerca de 160 minutos.

O procedimento anteriormente descrito apresenta oportunidades de melhorias, buscando uma dosagem mais eficiente e otimizada, visto que um dos principais desafios das indústrias, dentre elas a cervejeira, é o aumento da eficiência operacional. O crescimento da produtividade, a melhoria da qualidade e a otimização do uso de insumos e outros recursos são essenciais para que se atinja a excelência empresarial no mercado atual. Nessa busca pelo excelente, um fator importante é a automação de processos, contribuindo relevantemente para a redução de custo e de tempo, aumento na flexibilidade de atividades e redução de tarefas desgastantes para o

homem (BEISE, 2016). Assim, com base nessa busca por melhorias, encontrou-se diversas oportunidades para otimizar a dosagem de lavadores da cervejaria em questão.

Nesse cenário, o objetivo deste trabalho foi avaliar o processo na usina de beneficiamento de CO<sub>2</sub> de uma indústria cervejeira de grande porte e propor sua otimização, com base na etapa de lavagem com permanganato de potássio, contribuindo para aumento da segurança e da eficiência operacional.

Para isso, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- apresentar um panorama geral de gases industriais, mais especificamente do gás carbônico, abordando aspectos sobre seu processamento, distribuição, relevância e mercado;
- contextualizar o uso e reaproveitamento do CO<sub>2</sub> na indústria cervejeira;
- propor a implementação de um processo de dosagem de KMnO<sub>4</sub> mais seguro e com menos erros no preparo da solução;
- avaliar a proposta de otimização, considerando além do impacto financeiro e da gestão da qualidade, a minimização de intervenções manuais, manuseio de produtos químicos e riscos ergonômicos e o aumento de produtividade da mão de obra.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo, é apresentado um panorama geral sobre gases industriais, trazendo informações sobre a cadeia desse setor, das formas de obtenção até formas de distribuição para seus devidos usos. Partindo desse panorama, é abordado mais profundamente o gás industrial em estudo, o dióxido de carbono. O trabalho traz uma visão geral do ciclo do gás, desde sua geração, passando por formas de processamento, aspectos relevantes de controle, até seu objetivo final, nas aplicações comerciais. Como o trabalho foi realizado sobre um processo que envolve o gás carbônico dentro da indústria cervejeira, também é contextualizada sua participação nesse setor.

### 2.1 Gases

Segundo Atkins, Jones e Laverman (2018), um gás pode ser definido como “uma forma fluida da matéria que ocupa todo recipiente que o contém”. Os gases são substâncias que em condições normais de temperatura e de pressão (25 °C e 760 mmHg) se encontram no estado gasoso. Eles estão presentes em meios de transporte, na medicina, em usos domésticos, em indústrias e, em grande abundância, na natureza, sendo o ar atmosférico o mais relevante, composto por 78% de nitrogênio, 21% de oxigênio e 1% de argônio e outros (SILVA et al., 2019). De modo geral, a comercialização dessas substâncias pode ser dividida em dois grandes grupos: combustíveis e não combustíveis; sendo que, dentre os últimos, estão os gases industriais, medicinais e especiais.

Os gases especiais são aqueles de alta pureza, como o hélio, e são aplicados principalmente em laboratórios. Já os gases medicinais são definidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2020) como “medicamentos na forma de gás, gás liquefeito ou líquido criogênico isolados ou associados entre si e administrados em humanos para fins de diagnóstico médico, tratamento ou prevenção de doenças e para restauração, correção ou modificação de funções fisiológicas”. São alguns exemplos desses gases, o oxigênio em elevada pureza e determinadas especificações, o óxido nitroso e misturas binárias e terciárias. No contexto da COVID-19, pandemia provocada pelo vírus SARS-CoV-2 que atingiu a população mundial a partir de 2019, o oxigênio desempenha um papel fundamental na medicina. Estudos mostram que mais de 70% dos pacientes hospitalizados com a forma mais grave da doença necessitaram de oxigênio suplementar para sobrevivência. Em dezembro de 2020, uma crise de escassez de

oxigênio atingiu o Brasil, demandando da indústria um aumento da produção de até 200% (CERQUEIRA et al., 2021).

Por fim, gases industriais, os quais serão abordados com maior ênfase neste trabalho, são produzidos e comercializados em grandes quantidades, destinados a diversos fins no âmbito industrial. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2021), essa classe engloba a fabricação de gases líquidos ou comprimidos como: os elementares (oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, entre outros), ar líquido ou comprimido, gases refrigerantes, inertes (como dióxido de carbono), mistura desses gases, entre outros, não englobando a fabricação de gases obtidos da extração e refino do petróleo, o gás cloro e o processamento de gás natural liquefeito.

### **2.1.1 Obtenção e usos dos gases industriais**

Os gases industriais desempenham um papel essencial em diversos setores do mercado. Alguns desses gases são utilizados como criogênicos e outros como intermediários para a fabricação de diversos compostos, como é o caso do hidrogênio, podendo ser usado para ambos os fins, assim como o nitrogênio.

Sendo um componente amplamente utilizado nas indústrias químicas e petrolíferas, o hidrogênio é uma matéria-prima importante para a produção de amônia, através do processo Haber-Bosch, para a produção de metanol e para hidrogenação de gorduras e óleos. Além disso, é essencial para a síntese de Fischer-Tropsch; processo químico no qual são produzidos diversos hidrocarbonetos líquidos, como a gasolina, querosene, gasóleo e lubrificantes. A maior parte desse gás é obtida de materiais carbonáceos, que são decompostos pela aplicação de energia química, elétrica ou térmica (FREITAS, 2012).

O nitrogênio também é utilizado na síntese de amônia, tendo nessa finalidade seu maior volume consumido. Além disso, o gás também é utilizado como fluido de resfriamento, atingindo temperaturas que chegam em até  $-174\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para a inertização de processos, como os de polimerização, e para a produção de explosivos. Na indústria de alimentos, esse gás é empregado para a preservação do gosto de alimentos embalados, devido à sua capacidade de redução de atividades químicas, assim como para refrigeração no processamento e no transporte de alimentos congelados. A principal forma de obtenção do nitrogênio é através da liquefação do ar atmosférico seguida de destilação fracionada, processo no qual também são gerados os gases oxigênio e argônio (SHREVE; BRINK JUNIOR, 1980).

Assim, além dos gases industriais que desempenham papéis de intermediários químicos, existem também os gases criogênicos, como o  $N_2$ , que, segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2008), podem ser definidos como gases refrigerados e liquefeitos, que possuem ponto de ebulição menor ou igual a  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  na pressão de 101,3 kPa, sendo os gases liquefeitos aqueles que se encontram parcialmente em sua forma líquida quando armazenados sob pressão em uma temperatura acima de  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ . Shreve e Brink Junior (1980) mostram que há um grande ganho econômico na utilização desses gases liquefeitos, devido ao seu volume para armazenamento e transporte, já que  $1\text{ m}^3$  de oxigênio líquido, por exemplo, equivale a  $860\text{ m}^3$  de oxigênio em sua forma gasosa. A criogenia possui diversas aplicações, como em propulsão de foguetes, em materiais magnéticos e no processamento eletrônico de dados. Os gases criogênicos mais comercializados são o nitrogênio e o gás carbônico. Na criogenia, o nitrogênio é mais usado na conservação de tecidos, embriões, esperma, entre outros. Já o gás carbônico, ou dióxido de carbono, encontra aplicações principalmente na conservação de alimentos (FERREIRA; MÓL; SILVA, 1996).

O dióxido de carbono pode ser aplicado para diversas finalidades, de diferentes formas, além do seu uso como criogênico. Esse gás é amplamente utilizado na carbonatação de bebidas, além de ser aplicado para a obtenção de atmosferas inertes, no combate contra incêndios, na fabricação de ácido salicílico, na obtenção da barrilha, entre outros. O gás carbônico pode ser obtido como coproduto das indústrias de fermentação, a partir da combustão de materiais carbonáceos, como coproduto das operações de fornos de cal, entre diversas outras formas (SHREVE; BRINK JUNIOR, 1980).

### **2.1.2 Armazenamento e distribuição**

O modo de fornecimento de gases pelos fabricantes é dependente de diversos fatores, buscando atender as necessidades dos consumidores, como o volume adquirido, a distância do centro fornecedor e os custos de distribuição. Os tipos de distribuição podem ser segregados em quatro modos, que estão descritos a seguir:

1. Planta Local (*On-site*): pela altíssima demanda de gases de um consumidor, a empresa fornecedora constrói uma planta exclusiva nas instalações de seu cliente, de acordo com suas necessidades, como ilustrado na Figura 1. Como exemplo desse tipo de distribuição, pode-se citar a construção de uma planta de separação criogênica do ar em uma indústria química (GUIMARÃES, 2006).

Figura 1 - Planta de gás industrial *on-site*.



Fonte: White Martins a (2021).

2. Gasoduto: modo adotado em casos em que há grandes demandas. Nesse modo, os gases são distribuídos através de tubulações extensas, os gasodutos (Figura 2), que interligam a unidade produtora e o consumidor. Essa forma de abastecimento é comumente utilizada em siderúrgicas (GUIMARÃES, 2006).

Figura 2 - Gasoduto para abastecimento de gases industriais.



Fonte: White Martins a (2021).

3. Tanque Estacionário: aplicado em casos de consumos intermediários, ocorrendo a instalação de um tanque de armazenamento fixo nas dependências do cliente, como demonstrado na Figura 3. O conteúdo do tanque é repostado periodicamente com o produto em forma líquida. Hospitais são exemplos que optam por esse modo de distribuição (PIRES, 2016).

Figura 3 - Tanque de nitrogênio a granel.



Fonte: Da autora (2021).

4. *Packaged*: quando o consumo de gases é baixo ou com uma periodicidade pequena. Nestes casos, são fornecidos cilindros, como os da Figura 4, com o gás pressurizado que, após esvaziarem, são retornados ao fornecedor e novos cilindros são repostos (PIRES, 2016).

Figura 4 - Cilindros de gás industrial.



Fonte: InvestSP (2021).

### 2.1.3 Avaliação mercadológica dos gases industriais

Os níveis de desenvolvimento e produção de diversos ramos da indústria determinam o crescimento do mercado de gases industriais devido, principalmente, ao aumento da demanda. A grande expansão nos últimos anos em diversos setores, incluindo alimentos e bebidas, saúde, energia, eletrônicos e petróleo e gás, entre outros, vem impulsionando o progresso desse

mercado. Além disso, investimentos em atividades de pesquisa e desenvolvimento, alinhados com o rápido avanço da tecnologia, tendem a tornar o manuseio de gases industriais mais simples, o que auxilia substancialmente o crescimento da indústria. O desenvolvimento de tecnologias de embalagem, por exemplo, como a tecnologia de resfriamento rápido de superfície, aumentará a demanda por esses gases para aplicações em processamento, embalagem e preservação (EMR, 2021).

Segundo o relatório de uma empresa norte-americana de pesquisas mercadológicas, a Expert Market Research (2021), no ano de 2020 o mercado mundial de gases industriais correspondeu a US\$ 80,1 bilhões. Essa indústria deve crescer ainda mais no período de 2021 a 2026, a uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 6,8%. A previsão é que o setor atinja um valor de US\$ 118,9 bilhões em 2026.

A Ásia-Pacífico é considerada a região líder no mercado de gases, respondendo por uma parcela significativa da indústria. O mercado na região é sustentado pelo crescente investimento no setor médico e de saúde e pela próspera indústria de alimentos e bebidas, juntamente com a presença de uma grande população. Nessa região, países em desenvolvimento como China e Índia estão se esforçando para aumentar sua capacidade de produção em uma variedade de indústrias. Metais, petróleo e gás, construções e saúde são exemplos de setores que possuem uma alta demanda por gases industriais e, portanto, fornecem maiores oportunidades de crescimento para o mercado em estudo (EMR, 2021).

A produção do nitrogênio, entre os outros diversos tipos de gases industriais, domina a indústria mundial devido ao aumento da demanda por aplicações como combinação de gás laser, calibração e gases controlados, soluções de embalagem com atmosfera controlada e modificada, entre outras (EMR, 2021).

O mercado de gases industriais apresenta uma grande relação entre demanda e Produto Interno Bruto (PIB) do país. Em 2003, o ramo apresentava taxas de crescimento que variavam entre 1,5 e 2 vezes o aumento do PIB brasileiro (MELLO, 2003). Em 2006, o setor obteve uma participação econômica no Brasil de US\$ 1,2 bilhão, o equivalente a dois terços do mercado da América do Sul (BANDEIRA; MAÇADA, 2008).

O setor de gases industriais é dominado por grandes empresas que detêm a maior parte do mercado. O Grupo Linde, formado pela fusão em 2019 do Grupo Praxair e Linde, é atualmente a maior empresa de gases industriais no mundo, sendo que no Brasil o mercado é em grande parte liderado pela sua subsidiária White Martins. Outra empresa de grande participação no mercado brasileiro é a francesa Air Liquide, sendo a segunda maior de gases

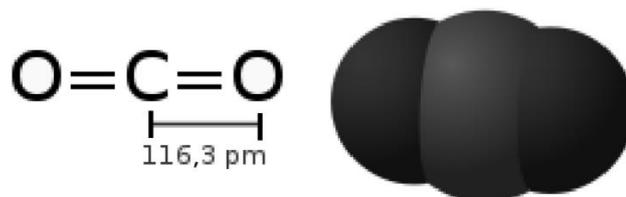
industriais do mundo. Outras organizações de grande atuação no mercado brasileiro são a Air Products, uma companhia norte-americana, e a Indústria Brasileira de Gases (IBG), empresa de capital nacional (SANTOS, 2019).

Segundo Pachione (2003), no setor de gases industriais, as empresas que melhor se adaptam às necessidades do cliente são as que obtêm sucesso; uma espécie de mercado darwiniano. As empresas desse ramo possuem como produtos os gases em si e equipamentos para aplicação, transporte e armazenamento de gases, não havendo diferenciações relevantes entre a concorrência. Para se sobressaírem, as empresas buscam agregar valor através de seus serviços, oferecendo uma rede de distribuição eficiente, que permita pronto atendimento e modos de produção adaptados a cada cenário consumidor (BANDEIRA; MAÇADA, 2008).

## 2.2 Dióxido de carbono

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), ou gás carbônico, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) é um gás inerte, inodoro, incolor, não-inflamável, não-tóxico e mais denso do que o ar (PAGAMISSE; PALLADINO, 2012). Composto por dois átomos de oxigênio e um de carbono, a molécula de CO<sub>2</sub> apresenta uma geometria linear, cuja representação estrutural está demonstrada na Figura 5.

Figura 5 - Representação estrutural da molécula de CO<sub>2</sub>.



Fonte: Pacheco (2012).

Algumas das principais propriedades do dióxido de carbono, em condições normais de temperatura e pressão, estão demonstradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades do dióxido de carbono.

<b>Massa Molar (g/mol)</b>	<b>Densidade (g/dm<sup>3</sup>)</b>	<b>Ponto de Fusão (°C)</b>	<b>Ponto de Ebulição (°C)</b>	<b>Comprimento de ligação (pm)</b>
44,01	1,799	-56,56	-78,4	116

Fonte: Atkins, Jones e Laverman (2018); Lide (2004).

O dióxido de carbono é facilmente transportado em sua forma. Nessa forma sólida, ele é muito utilizado como refrigerante de transporte devido a algumas propriedades, como sua baixa umidade, sua densidade relativamente alta, seu excelente efeito de refrigeração e sua baixa temperatura, e à capacidade isolante e dessecante do gás que dele se desprende. Para efeitos comparativos, são necessários cerca de 454 kg de CO<sub>2</sub> sólido para refrigerar um vagão médio em uma viagem de costa a costa dos Estados Unidos, sem necessidade de reposição. Já em carga de gelo, seriam necessários 1.680 kg e diversas reposições para suportar a mesma viagem (SHREVE; BRINK JUNIOR, 1980). A Tabela 2 traz um comparativo das propriedades desses dois refrigerantes.

Tabela 2 - Comparativo das propriedades do CO<sub>2</sub> sólido e do gelo.

<b>Propriedade</b>	<b>CO<sub>2</sub> sólido</b>	<b>Gelo</b>
Temperatura crítica	31 °C	365 °C
Pressão crítica	72,8 atm	194,6 atm à 0 °C
Calor latente de fusão	48,6 kcal/kg	85,3 kcal/kg
Calor latente de vaporização	94,0 kcal/kg	636,5 kcal/kg
Densidade do sólido	1.442 kg/m <sup>3</sup>	913 kg/m <sup>3</sup>
Calor latente de sublimação	138 kcal/kg	-
Efeito refrigerante	153 kcal/kg	80 kcal/kg

Fonte: Adaptado de Shreve e Brink Junior (1980).

### 2.2.1 Formas de geração

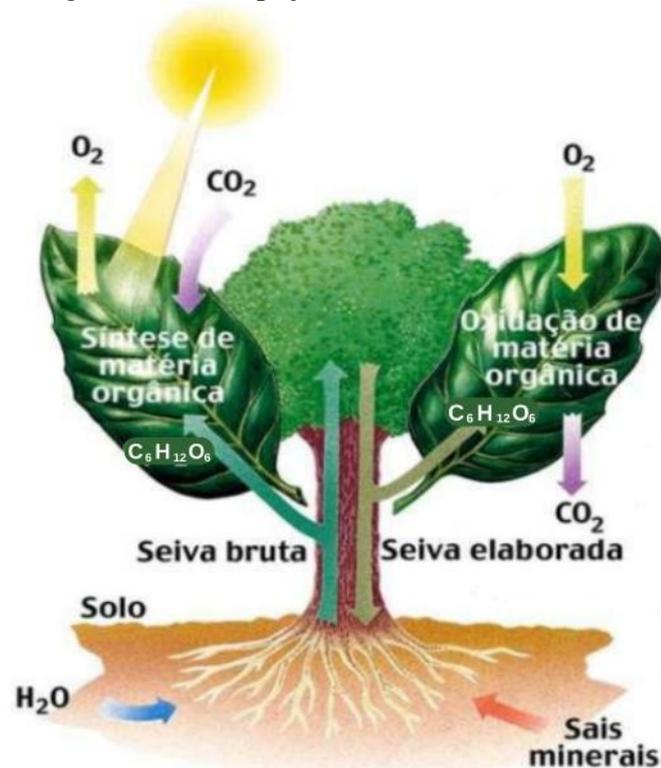
Considerando a obtenção, o dióxido de carbono pode ser categorizado em dois grupos: proveniente de fontes naturais ou de ações antropogênicas. Segundo o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, 2005), três fontes principais de geração de CO<sub>2</sub>, derivadas de atividades humanas, podem ser citadas: queima de combustíveis fósseis, processos industriais e processamento de gás natural. Cada uma dessas fontes, emite mais de 0,1 MtCO<sub>2</sub> (milhões de toneladas de CO<sub>2</sub>) por ano. Existem outras fontes de dióxido de carbono, porém representam menos que 1% do montante total de emissões.

### 2.2.1.1 Processos naturais

O gás carbônico está presente na atmosfera terrestre de forma natural, sendo produzido através da respiração celular, fatores vulcânicos, entre outros. Essa atmosfera possui em sua composição uma camada de gases que rodeia o planeta, sendo o  $\text{CO}_2$  um de seus constituintes, com uma participação natural de 0,039%, cuja função é reter parte do calor recebido na Terra, mantendo um balanço de energia ideal. Esse papel que os gases desempenham é o chamado efeito estufa e é essencial para a manutenção da vida pois, do contrário, a temperatura da Terra seria  $30\text{ }^\circ\text{C}$  mais baixa (VANRELL, 2016).

Uma função extremamente importante do dióxido de carbono, que ocorre de forma natural no meio ambiente, é seu papel na fotossíntese. Nesse ciclo, as plantas e microrganismos fotossintetizantes absorvem gás carbônico, água e energia, provinda da luz solar, para formar biomassa e oxigênio, elemento essencial para a vida. Como pode ser observado na Figura 6, tem-se também a ocorrência da reação inversa, na qual a matéria orgânica na biomassa, representada pela molécula de glicose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), reage com oxigênio, liberando  $\text{CO}_2$ , água e energia (AGNESINI, 2012).

Figura 6 - Participação do  $\text{CO}_2$  na fotossíntese.



Fonte: Adaptado de Agnesini (2012).

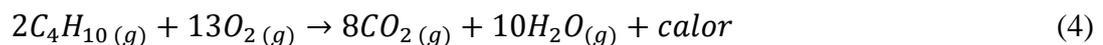
### 2.2.1.2 Combustão

As maiores emissões de CO<sub>2</sub>, de longe, resultam da oxidação do carbono, quando os combustíveis fósseis são queimados em usinas de energia, refinarias de petróleo e grandes instalações industriais (IPCC, 2005). A indústria de metais, por exemplo, utiliza a combustão em fornalhas para a produção de ferro gusa, aço, alumínio e outros metais, e em fornos para aquecimento, tratamentos térmicos e superficiais. Já outros setores da indústria utilizam esse processo em caldeiras, aquecedores de fluidos, fornos de fusão e muitos outros (BIZZO, 2003).

Segundo o dicionário Merriam-Webster (2006), a combustão pode ser definida como “a oxidação rápida gerando calor, ou ambos, calor e luz; também, a oxidação lenta acompanhada por pequena liberação de calor e sem emissão de luz”. Os principais componentes de um combustível fóssil são carbono, hidrogênio e, em alguns casos, enxofre e nitrogênio. Esses elementos químicos reagem com oxigênio, liberando calor e gerando gases de combustão. As Equações 1, 2 e 3 apresentam a quantidade liberada de calor por cada componente, C, H<sub>2</sub> e S, respectivamente, oxidado em sua forma pura (BIZZO, 2003).

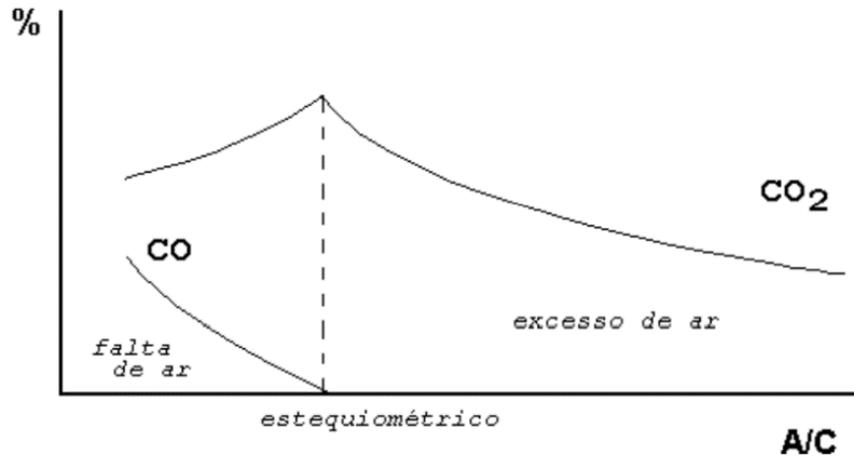


Já a Equação 4 mostra um exemplo da reação de combustão completa para o butano, gás derivado do petróleo.



A concentração de CO<sub>2</sub> nos gases de combustão varia de acordo com as condições do processo (combustão completa ou incompleta), com a composição do material carbonáceo utilizado como combustível e, principalmente, do rendimento da reação. A concentração máxima de CO<sub>2</sub> nos produtos de combustão é obtida quando a relação ar/combustível (A/C) é estequiométrica. Com uma relação A/C abaixo da estequiometria, a concentração de CO<sub>2</sub> nos gases de combustão decresce e outro produto é gerado, o monóxido de carbono (BIZZO, 2003). A Figura 7 exemplifica a relação do teor desses produtos de combustão de acordo com a estequiometria da reação.

Figura 7 - Relação de CO e CO<sub>2</sub> como produtos de combustão em função da razão A/C.



Fonte: Bizzo (2003).

Usualmente, as concentrações de CO<sub>2</sub> são mais baixas que a estequiométrica, visto que há a necessidade de se usar ar em excesso para que se atinja uma combustão completa (BIZZO, 2003). Segundo Shreve e Brink Junior (1980), essas concentrações geralmente variam de 10 a 18%, sendo necessário um sistema de purificação, como o de absorção, para concentrar o gás e chegar até 99% de pureza.

### 2.2.1.3 Processos industriais

O terceiro grupo dos que mais geram dióxido de carbono é aquele em que o gás é emitido por uma variedade de processos de produção industriais, que transformam os materiais química, física ou biologicamente (IPCC, 2005). Alguns exemplos desses processos industriais são:

- o uso de combustíveis como insumos em processos petroquímicos;
- o uso de carbono como agente redutor na produção de metais a partir de minérios;
- a decomposição térmica (calcinação) do calcário e da dolomita na produção de cimento ou cal;
- a fermentação da biomassa (por exemplo, para converter açúcar em álcool).

Em alguns casos, essas emissões do processo industrial se juntam às emissões derivadas de combustão, como, por exemplo, nos processos de produção de alumínio, de cimento e de cal.

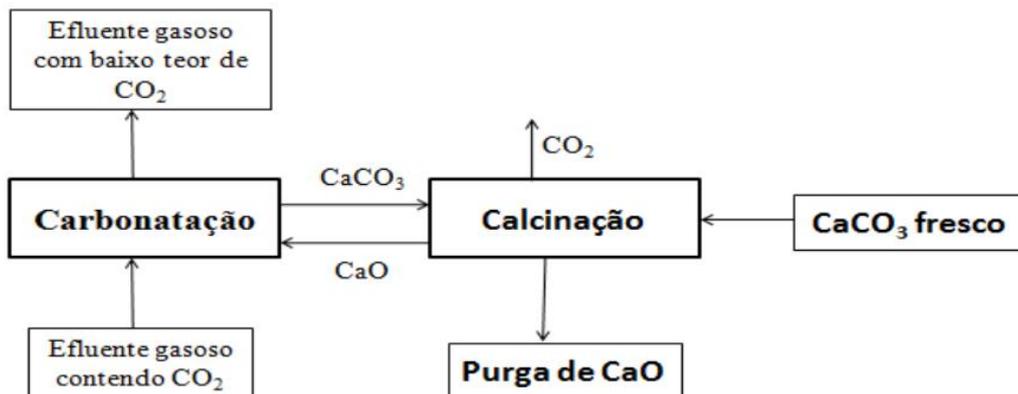
Segundo Olivier, Maenhout e Peters (2012), o processo produtivo de cimento e cal representa aproximadamente 8% das emissões globais de CO<sub>2</sub>. O óxido de cálcio (CaO), popularmente conhecido como cal, é produzido a partir do calcário, o qual, após passar pelos

processos de extração, seleção e moagem, é submetido a altas temperaturas em fornos industriais. Esse processo é conhecido como calcinação e dá origem ao óxido de cálcio e libera o  $\text{CO}_2$ , como mostra a Equação 5, sendo que o calor necessário para a reação de calcinação é gerado através da combustão (SLOTTE; ROMÃO; ZEVENHOVEN, 2013).



A concentração do  $\text{CO}_2$  no efluente desse processo gira em torno de 10 a 14%, sendo necessárias etapas de purificação, como mencionado anteriormente (SHREVE; BRINK JUNIOR, 1980). Uma alternativa para a otimização da separação do dióxido de carbono é a combinação de ciclos consecutivos da reação de carbonatação e de sua reação inversa, a calcinação, como demonstrado na Figura 8.

Figura 8 - Separação do  $\text{CO}_2$  a partir das reações carbonatação-calcinação na produção industrial de cal.



Fonte: Barbosa (2014).

Outro processo industrial em que a obtenção do  $\text{CO}_2$  tem um grande destaque é a fermentação alcoólica em indústrias cervejeiras. Nessas indústrias o mosto cervejeiro passa por um processo de fermentação em grandes taques inertes, nos quais leveduras transformam os açúcares fermentescíveis do mosto em álcool etílico e dióxido de carbono. Esse gás gerado possui uma elevada pureza, cerca de 99%, porém, devido a alguns contaminantes, ele deve passar por processos de purificação em uma usina de beneficiamento de  $\text{CO}_2$ . Após esses processos, o gás é reutilizado nos próprios processos da planta (SHREVE; BRINK JUNIOR, 1980). Esses processos serão retratados com maior profundidade posteriormente.

#### **2.2.1.4 Processamento de gás natural**

Já a quarta maior fonte de geração do dióxido de carbono é o processamento de gás natural. Segundo a Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2020), o consumo e a comercialização de gás natural vêm crescendo continuamente nas últimas décadas como fonte de energia. No período de 2009 a 2019, a demanda apresentou um crescimento médio de 3% nos países, tendo como destaque a participação dos países do Oriente Médio e da Ásia. No ano de 2019 o consumo mundial de gás natural girou em torno de 10.923 MMm<sup>3</sup>/dia, sendo a demanda concentrada nos Estados Unidos (22%), Rússia (11%), China (8%), Irã (6%), Canadá, Japão e Arábia Saudita (3% cada).

O gás natural é formado a partir da decomposição da matéria orgânica que se encontra em grandes profundidades, sendo aprisionado nas bacias sedimentares. Em sua composição está uma combinação de gases inorgânicos: N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, em uma proporção de 15%, e hidrocarbonetos saturados, sendo predominante o metano (participação entre 70 a 80% v/v). Além disso há também a presença de compostos em menores concentrações como: etano, propano e butano, dentre outros. As concentrações de cada componente podem sofrer variações de campo para campo de extração (SANTOS, 2014).

Assim, o CO<sub>2</sub> é uma impureza comum no gás natural e deve ser removido para melhorar o valor de aquecimento do gás ou para atender às especificações do gasoduto (MADDOX; MORGAN, 1998). A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2008) determina que o gás natural contenha no máximo 3% molar de CO<sub>2</sub> e 10 a 15 ppm de H<sub>2</sub>S para que esteja em condições de exportação. A purificação do gás natural e, conseqüente separação do dióxido de carbono, pode ser feita através de absorção por misturas aquosas de etanolaminas, permeação por membranas, entre outros.

#### **2.2.2 Controle das emissões antropológicas**

Apesar do dióxido de carbono ser essencial na manutenção da vida terrestre, devido ao seu papel no equilíbrio energético da atmosfera através do efeito estufa e à sua importância na fotossíntese, sua concentração tem aumentado muito nas últimas décadas, gerando um aumento excessivo da temperatura global. Esse efeito, chamado de aquecimento global, causa mudanças climáticas prejudiciais e imprevisíveis para o meio ambiente como enchentes, tempestades, furacões e secas (VANRELL, 2016).

O grande aumento da concentração do gás carbônico na atmosfera é proveniente das atividades antropológicas, ou seja, de incorporações não naturais no meio ambiente e, como já abordado, as principais atividades responsáveis por essa elevação da quantidade do gás são a queima de combustíveis fósseis como carvão, derivados do petróleo, gás natural e, também, da queima de florestas (ZUCATELLI et al., 2014). A crescente concentração de dióxido de carbono na atmosfera teve início a partir da Revolução Industrial (século XVIII), com a utilização de combustíveis fósseis como fonte de energia. A partir do século XX, esse aumento de emissões fez com que o conceito de Desenvolvimento Sustentável se tornasse uma pauta importante para a sociedade (ZUCATELLI et al., 2014).

Os gases do efeito estufa possuem diferentes potenciais de aquecimento, de acordo com o índice de aquecimento global de cada um, chamado de *Global Warming Potential* (GWP). A Tabela 3 traz um comparativo do impacto potencial de aquecimento de alguns gases e de seus tempos médios de permanência na troposfera.

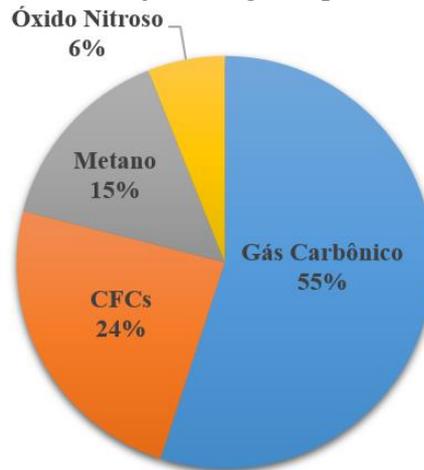
Tabela 3 - Potencial de aquecimento relativo de gases do efeito estufa.

<b>Gás</b>	<b>Fontes de Emissão</b>	<b>Tempo Médio de Permanência na Troposfera (anos)</b>	<b>Potencial de Aquecimento Relativo (comparado ao CO<sub>2</sub>)</b>
Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )	Queima de combustíveis fósseis, desmatamento	100 – 120	1
Metano (CH <sub>4</sub> )	Arrozais, tripas de boi e cupins, aterros sanitários, produção de carvão e vazamentos de gás natural	12 – 18	23
Óxido Nitroso (N <sub>2</sub> O)	Queima de combustíveis fósseis, fertilizantes, detritos de animais de criação e produção de náilon	114 – 120	296
Clorofluorcarbonos (CFC)	Aparelhos de ar-condicionado, refrigeradores, espumas plásticas	11 – 20 (65 – 110 na estratosfera)	900 - 8.300
Hidroclorofluorcarbonos (HCFC)	Aparelhos de ar-condicionado, refrigeradores, espumas plásticas	9 – 390	470 – 2.000
Hidrofluorcarbonos (HFC)	Aparelhos de ar-condicionado, refrigeradores, espumas plásticas	15 – 390	130 – 12.700
Halocarbonos	Extintores de incêndio	65	5.500
Tetracloroeto de carbono	Solventes de limpeza	42	1.400

Fonte: Adaptado de Miller e Spoolman (2007).

Como mostra a Tabela 3, o dióxido de carbono não apresenta um alto GWP. Entretanto, sua presença em concentrações elevadas na atmosfera terrestre faz com que ele seja responsável por aproximadamente 55% do efeito estufa total (VANRELL, 2016). A Figura 9 mostra a contribuição de alguns gases para esse efeito climático.

Figura 9 - Contribuição dos gases para o efeito estufa.



Fonte: Adaptado de Pino, Krüger e Ferreira (1997).

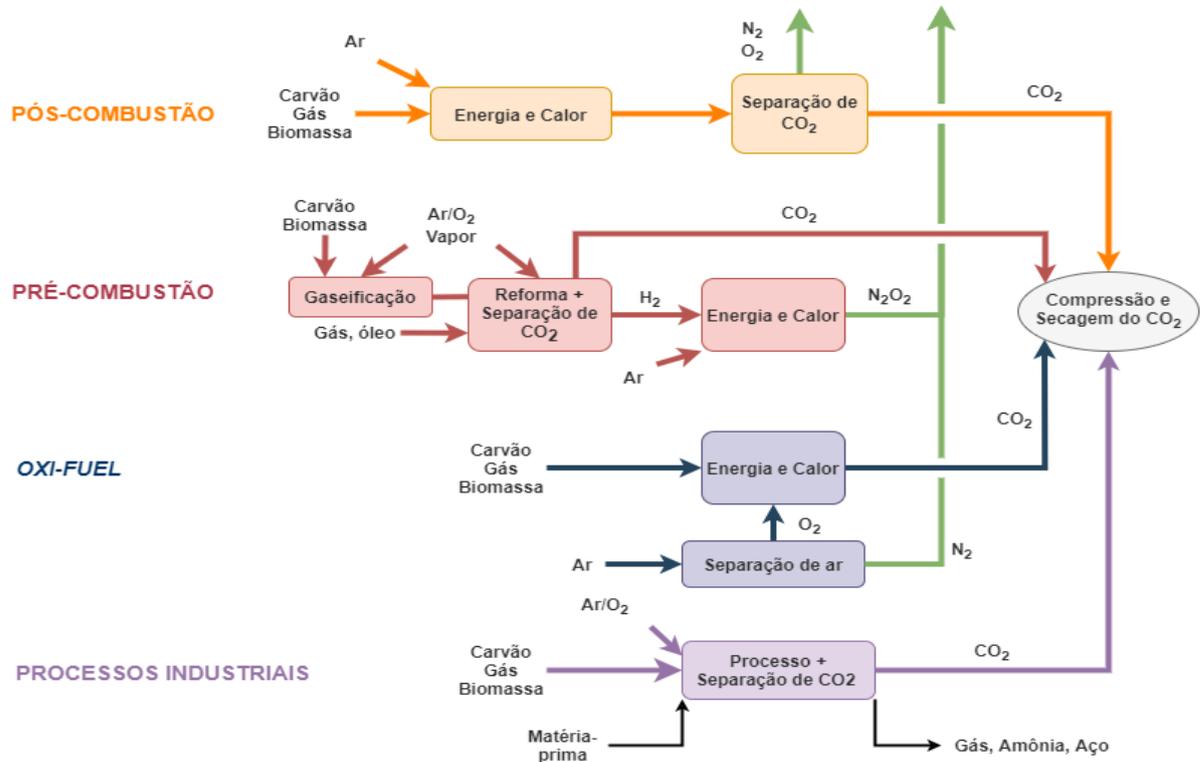
Tendo em vista o desequilíbrio ambiental causado pelas grandes quantidades de  $\text{CO}_2$  lançadas na atmosfera, se torna importante o controle dessas emissões. Uma alternativa utilizada para essa contenção está baseada na captura do gás emitido, para posterior purificação e armazenamento, podendo ter como destino final sua contenção em formações geológicas ou sua reutilização em indústrias e similares (VANRELL, 2016). Santin e Alvim (2007) trazem outras alternativas para a redução das emissões de  $\text{CO}_2$ , além da captura do  $\text{CO}_2$ , como: o aumento da eficiência energética, para que se produza menos  $\text{CO}_2$  por unidade gerada de energia; captura do  $\text{CO}_2$  para utilização em processos de recuperação de petróleo e armazenamento geológico e redução de matérias-primas carbonáceas no fornecimento de energia através da ampliação do uso de energias renováveis, como energia solar, eólica, nuclear, do hidrogênio, crescimento de microalgas para a produção de biodiesel, entre outros.

### 2.2.3 Formas de captura

De acordo com o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, 2005) existem quatro sistemas básicos para capturar  $\text{CO}_2$  a partir de suas principais fontes de emissão.

São eles: pós-combustão; combustão *oxi-fuel*; pré-combustão e em correntes de processos industriais. A Figura 10 exemplifica esses sistemas de forma esquemática.

Figura 10 - Sistemas de captura do dióxido de carbono.



Fonte: Adaptado de IPCC (2005).

No sistema pós-combustão, o gás é capturado no efluente da queima de combustíveis fósseis e biomassa. Ao invés de ser descarregado diretamente na atmosfera, o gás de combustão passa por equipamentos que separam a maior parte do CO<sub>2</sub>. A corrente rica em dióxido de carbono é armazenada e o gás restante é liberado para a atmosfera. O gás armazenado passa, então, por processos de purificação, para que se atinja a pureza desejada para determinadas aplicações (IPCC, 2005).

No sistema de combustão *oxi-fuel*, o CO<sub>2</sub> também é capturado no efluente da queima de combustíveis fósseis e biomassa, se diferenciando do primeiro método pelo fato de que o oxigênio quase puro é usado para a combustão, ao invés de ar. Essa substituição resulta em gases de combustão formados quase que puramente por CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Quando o combustível é queimado com oxigênio puro, a temperatura da chama se torna excessivamente alta e, para moderar isso, os gases de combustão ricos em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O podem ser reciclados para a

alimentação. O oxigênio utilizado nesse método é normalmente produzido pela separação do ar em baixa temperatura (criogênica) (IPCC, 2005).

Já a captura por pré-combustão envolve a reação do combustível com oxigênio ou ar e/ou vapor, gerando um "gás de síntese" ou "gás combustível", o qual é composto de monóxido de carbono e hidrogênio. Posteriormente, o monóxido de carbono reage com o vapor em um reator catalítico, chamado conversor de deslocamento, fornecendo CO<sub>2</sub> e hidrogênio. O CO<sub>2</sub> é então separado, geralmente por um processo de absorção física ou química, resultando em uma corrente rica em hidrogênio que pode ser utilizada como combustível em diversas aplicações, como caldeiras, fornos, turbinas a gás, motores e células a combustível (IPCC, 2005).

Por fim, o último sistema de captura do dióxido de carbono mencionado é a partir da separação de correntes de processos industriais diversos, como em indústrias siderúrgicas, produção da amônia, produção de cimento e aço, processos de fermentação para a produção de alimentos e bebidas, entre outros. Esse método de captura pode se desenvolver de forma similar aos de pré-combustão, pós-combustão e combustão *oxy-fuel*, tendo algumas especificidades que variam conforme a finalidade do processo industrial (IPCC, 2005).

Após os diversos processos de captura, a minimização das impurezas presentes no gás carbônico se faz necessária para melhorar seu aproveitamento nas próximas etapas, entre as quais estão a secagem do gás e sua compressão para armazenamento.

#### **2.2.4 Tecnologias de purificação**

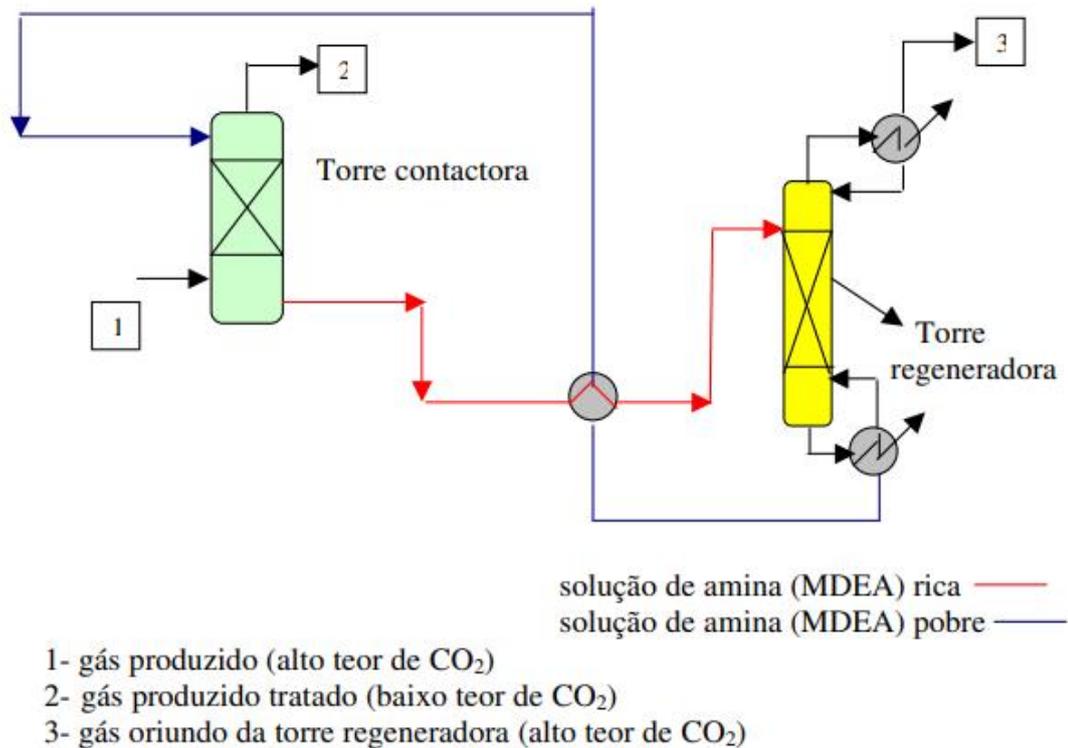
Os processos de purificação do CO<sub>2</sub> possuem como objetivo isolar o gás das fontes emissoras, para que ele possa ser utilizado para fins pré-determinados. As operações podem ser tanto de caráter físico quanto de caráter químico, sendo a escolha da melhor tecnologia de purificação dependente principalmente das características das fontes emissoras e da presença de outros componentes na corrente de saída do processo. As tecnologias mais usuais para a separação do dióxido de carbono são absorção química, absorção física, adsorção, destilação a baixa temperatura e membranas (MAIA, 2007).

### 2.2.4.1 Absorção química

Na tecnologia de absorção, a mistura de gases é separada utilizando-se um solvente líquido, também chamado de absorvente, que remove componentes da mistura. O processo de absorção química envolve transferência de massa entre as fases gasosa e líquida, ocorrendo reações químicas reversíveis entre o solvente e o soluto. Nessas reações, o objetivo é que o solvente reaja de forma preferencial, devido à afinidade química, com o dióxido de carbono, não dissolvendo outros componentes da corrente, como o oxigênio e o nitrogênio. Como o  $\text{CO}_2$  é um óxido ácido, são utilizadas reações de neutralização com soluções alcalinas para seu aprisionamento (SONGOLZADEH et al., 2014). Soluções aquosas de amina são muito utilizadas como solventes para este fim, como a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA) e a trietanolamina (TEA) (MAIA, 2007).

Após o processo de absorção na torre contactora, são geradas duas correntes: uma com a solução do solvente alcalino concentrado com  $\text{CO}_2$ , chamada de solução rica, e outra de gases de combustão com baixo teor de  $\text{CO}_2$ , chamada de solução pobre. A solução aquosa concentrada passa, então, por um processo de regeneração (torre regeneradora), para que haja a liberação do  $\text{CO}_2$ . Em seguida, essa corrente do gás pode ir para armazenamento ou passar por outros processos de purificação, e a corrente do solvente regenerado (com baixo teor de  $\text{CO}_2$ ) retorna ao processo de absorção (MAIA, 2007). A Figura 11 apresenta um fluxograma ilustrativo de como é realizado o processo de absorção química.

Figura 11 - Fluxograma ilustrativo do processo de absorção química.



Fonte: Maia (2007).

Segundo Olajire (2010), o processo de absorção química apresenta maior capacidade de absorção do CO<sub>2</sub> devido à formação de ligações mais fortes. Esse método de purificação é aplicado em condições de pressões baixas a moderadas e permite recuperar até 98% do dióxido de carbono da corrente gasosa de entrada, produzindo CO<sub>2</sub> com uma pureza superior a 99,95%. Yu, Huang e Tan (2012) trazem que no processamento de gás natural a absorção química é a mais recomendada, no caso de baixas concentrações de CO<sub>2</sub>, podendo também ser utilizada na separação de gases de combustão.

Uma das vantagens da utilização da absorção química consiste no fato de que ela é a tecnologia mais amadurecida para captura de CO<sub>2</sub> e tem sido utilizada por muitas indústrias. Outra vantagem desse método é que ele é adequado para modernização de usinas existentes. No entanto, há várias desvantagens, incluindo baixa capacidade de carga de CO<sub>2</sub>, alta taxa de corrosão do equipamento, degradação da amina por SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> presentes nos gases de combustão, alto consumo de energia durante a regeneração do absorvente e necessidade de equipamentos de grande porte (YU; HUANG; TAN, 2012).

#### 2.2.4.2 Absorção física

O processo de absorção física é similar ao de absorção química, se diferenciando pelo fato de que o componente gasoso se dissolve no absorvente sem que haja reação química. Nesse método de purificação, a interação entre o gás e o solvente ocorre de modo relativamente fraco, por meio de interações de Van der Waals, apresentando como vantagem o baixo consumo de energia para a regeneração (MORO, 2006).

A operação da absorção física é baseada na Lei de Henry. O CO<sub>2</sub> é absorvido sob alta pressão e baixa temperatura, e desorvido sob pressão reduzida e temperatura elevada. Essa tecnologia tem sido amplamente aplicada em muitos processos industriais, incluindo processamento de gás natural, produção de gás de síntese e produção de hidrogênio com alto teor de CO<sub>2</sub> (OLAJIRE, 2010). A capacidade de absorção dos solventes aumenta proporcionalmente com a pressão parcial do soluto, no caso o CO<sub>2</sub>. Portanto, de acordo com a Equação 6, quanto maior a concentração de CO<sub>2</sub> ou a pressão do sistema, maior será a eficiência do processo (MAIA, 2007).

$$P_i = x_i * P \quad (6)$$

Na Equação 6,  $P_i$  é a pressão parcial do componente  $i$  (kPa),  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  (número entre 0 e 1) e  $P$  é a pressão total do sistema (kPa).

Os solventes mais utilizados para a absorção física são o éter dimetílico de propilenoglicol para o processo chamado Selexol, metanol para o processo Rectisol, N-metilpirrolidona para o processo Purisol, morfolina para processo *Morphysorb* e carbonato de propileno no processo Flúor. Esses processos são nomeados pela nomenclatura comercial de seus solventes, sendo esses o que diferencia cada método.

O processo Selexol pode ser aplicado quando se deseja regenerar o absorvente com a diminuição de pressão, e tem como vantagens baixa pressão de vapor, baixa toxicidade e solvente menos corrosivo (OLAJIRE, 2010). O processo de Retisol é favorecido quando se lida com o gás de exaustão contendo enxofre, sendo um absorvente menos corrosivo e mais estável. A vantagem do processo Purisol é seu baixo consumo de energia. O processo Flúor é mais adequado para gases contendo pressões parciais de CO<sub>2</sub> superiores a 60 psig, sendo que a solubilidade do CO<sub>2</sub> no solvente é alta neste processo (YU; HUANG; TAN, 2012).

### 2.2.4.3 Adsorção

Diferentemente da absorção, na qual ocorre a captura de um gás por todo solvente líquido, no processo de adsorção a captura ocorre por meio de forças intermoleculares entre o gás e a superfície de um material sólido, conhecido como adsorvente. A adsorção ocorre apenas na superfície dos sólidos e sua cinética e capacidade dependem de algumas variáveis como pressão parcial, temperatura, forças superficiais e tamanho dos poros dos adsorventes (PACHECO, 2012). A separação por adsorção pode ocorrer tanto de forma física, processo chamado de fisissorção, quanto de forma química, chamado de quimissorção. A adsorção física baseia-se apenas nas forças intermoleculares entre os gases e a superfície do adsorvente e na adsorção química ocorre a alteração das substâncias envolvidas através de reações químicas (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012).

O processo de regeneração, também conhecido como dessorção, pode ser realizado através da redução da pressão (PSA – *Pressure Swing Adsorption*), do aumento da temperatura (TSA - *Temperatura Swing Adsorption*), da passagem de uma corrente elétrica de baixa voltagem através do adsorvente (ESA - *Electrical Swing Adsorption*), por processos híbridos (PTSA) ou por lavagem com outros gases (OLAJIRE, 2010). O processo PSA é utilizado em casos de gases à alta pressão e baixa temperatura, em que quanto maior for a pressão na adsorção, mais gás será capturado, e quando a pressão for reduzida ocorrerá a dessorção e o gás será liberado. Já a tecnologia TSA é utilizada em casos nos quais o gás possui uma pressão inferior a 400 kPa (MAIA, 2007)

Algumas características dos materiais adsorventes são alta seletividade e alta área superficial, sendo que a regeneração desses materiais aumentará a demanda energética a medida em que a interação deles com as moléculas de gás for mais forte (MAIA, 2007). Os gases a serem adsorvidos variam de acordo com o tipo de adsorvente utilizado. As zeólitas são exemplos de adsorventes muito utilizados para a captura do CO<sub>2</sub> nos processos de pós-combustão. Já ao se utilizar o carvão ativado como adsorvente, algumas impurezas no gás, como SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e H<sub>2</sub>O, competem pelos sítios de adsorção. O carvão ativado é obtido a partir de materiais como carvão, madeira e biomassa, sendo mais adequado para captura na pré-combustão e possuindo como vantagem em relação aos demais adsorventes seu baixo custo e sua estabilidade a altas temperaturas. Outros exemplos de adsorventes muito utilizados são as estruturas metalorgânicas (MOFs) e os suportes de sílica sólida com agregado de aminas (SPIGARELLI; KAWATR, 2013).

#### **2.2.4.4 Destilação criogênica**

A destilação a baixas temperaturas, também conhecida por destilação criogênica, utiliza baixas temperaturas (abaixo de 0 °C) para condensação, separação e purificação do CO<sub>2</sub> em uma mistura gasosa. Nesse processo, os componentes são separados devido à uma mudança de fase do CO<sub>2</sub>. O gás passa por uma série de etapas de compressão, resfriamento e expansão que o levam a uma temperatura inferior a -73,3 °C, fazendo com que ele passe para seu estado líquido (OLAIJIRE, 2010).

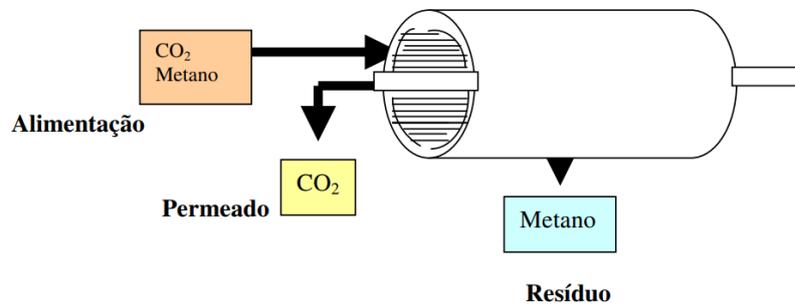
De acordo com Songolzadeh et al. (2014), este método de separação é utilizado geralmente em aplicações comerciais, em correntes gasosas industriais com concentração de CO<sub>2</sub> superior a 90% vol/vol. Essa limitação é devida principalmente à alta demanda energética necessária para atingir temperaturas criogênicas. Além disso, outra desvantagem da tecnologia é encontrada na solidificação do CO<sub>2</sub> sob baixa temperatura, a qual causa diversos problemas operacionais.

Songolzadeh et al. (2014) também trazem algumas vantagens de se utilizar a destilação criogênica. Como na corrente final o dióxido de carbono purificado se encontra em seu estado líquido, a sua armazenagem se torna muito mais simples. Além disso, a separação criogênica pode ser facilmente ampliada para utilização em escala industrial e é relativamente simples, não envolvendo solventes ou outros componentes.

#### **2.2.4.5 Uso de membranas**

Por fim, a tecnologia de separação por membranas consiste no princípio da permeação gasosa, em que um gás quando submetido a um diferencial de pressão, chamado de força motriz, se dissolve e difunde através de um material sólido não poroso. Esse material possui uma permeabilidade seletiva, que separa misturas gasosas em uma corrente chamada de permeado, a qual contém a substância desejada, e outra de resíduo (MAIA, 2007). A Figura 12 apresenta uma ilustração de uma membrana utilizada na separação de gases.

Figura 12 - Fluxograma ilustrativo do processo de separação por membranas.



Fonte: Maia (2007).

O método de separação por membranas é utilizado em muitos processos na indústria alimentícia, automotiva e em diversas outras aplicações na indústria química. Devido às baixas pressões dos gases pós-combustão, a força motriz é muito baixa, não sendo recomendado a utilização dessa tecnologia para esse caso (MAIA, 2007).

Segundo Songolzadeh et al. (2014), os processos de separação por membrana possuem diversas vantagens sobre outras tecnologias de separação de CO<sub>2</sub>. O equipamento utilizado no processo é muito simples, compacto, relativamente fácil de operar e controlar, além de ser facilmente escalonado. Trata-se de um processo contínuo, estável, limpo e simples, e ideal para economia de energia na recuperação de CO<sub>2</sub>, sendo o gasto energético dependente da pureza que se deseja atingir.

### 2.2.5 Aplicações comerciais

O dióxido de carbono é utilizado em uma série de aplicações de acréscimo de valor econômico e, aliado à questão ambiental, ele se torna um composto duplamente interessante de capturar. A seguir estão destacados alguns de seus principais usos.

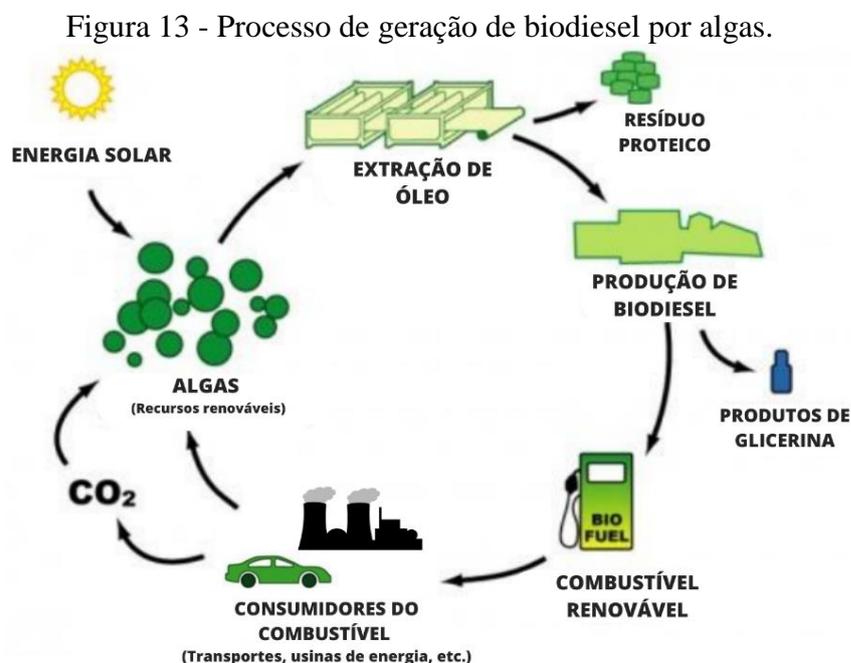
#### 2.2.5.1 Agricultura

O dióxido de carbono, como apresentado anteriormente, é um componente essencial no ciclo da fotossíntese. Nesse processo, as plantas o utilizam, juntamente com a água, para gerar açúcares para crescimento através da respiração. Além do CO<sub>2</sub> encontrado em sua concentração natural na atmosfera, a aplicação do gás carbônico misturado à água de irrigação traz resultados benéficos para o desenvolvimento de culturas (PINTO; BOTREL; MACHADO, 2000).

Segundo Kimball et al. (1994), essa técnica melhora o metabolismo e o equilíbrio hormonal nas plantas, além de aumentar a fotossíntese e a absorção de nutrientes. O resultado são plantas mais produtivas, mais resistentes a doenças e ao ataque de pragas, gerando frutos de melhor qualidade.

Estudos mostram que há uma elevação na taxa de fotossíntese de algumas plantações ao se aumentar a concentração de CO<sub>2</sub> de 340 ppm a 1000 ppm. Os resultados apresentam um crescimento de cerca de 50% na taxa de fotossíntese, quando comparado a condições naturais do nível de CO<sub>2</sub>. No entanto, cuidados devem ser tomados em concentrações muito altas nas aplicações do gás, podendo ser prejudicial em certos níveis (BLOM; INGRATTA; KHOSLA, 2012).

Segundo Krause (2010), estudos mostram que esse aumento na taxa de fotossíntese pode ser utilizado no processo de geração de biodiesel a partir de algas. As algas absorvem o gás concentrado provindo da combustão em usinas de energia, nas quais ele passa por cilindros cheios de água com algas. A produtividade aumentada gera diversos produtos, como o biodiesel, o metano e o etanol. A Figura 13 mostra esse ciclo, teoricamente sustentável, de geração e captura de CO<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de Krause (2010).

Essa técnica de aplicação artificial de dióxido de carbono já era aplicada por agricultores há mais de cem anos, porém eles utilizavam a queima de querosene e propano em estufas para

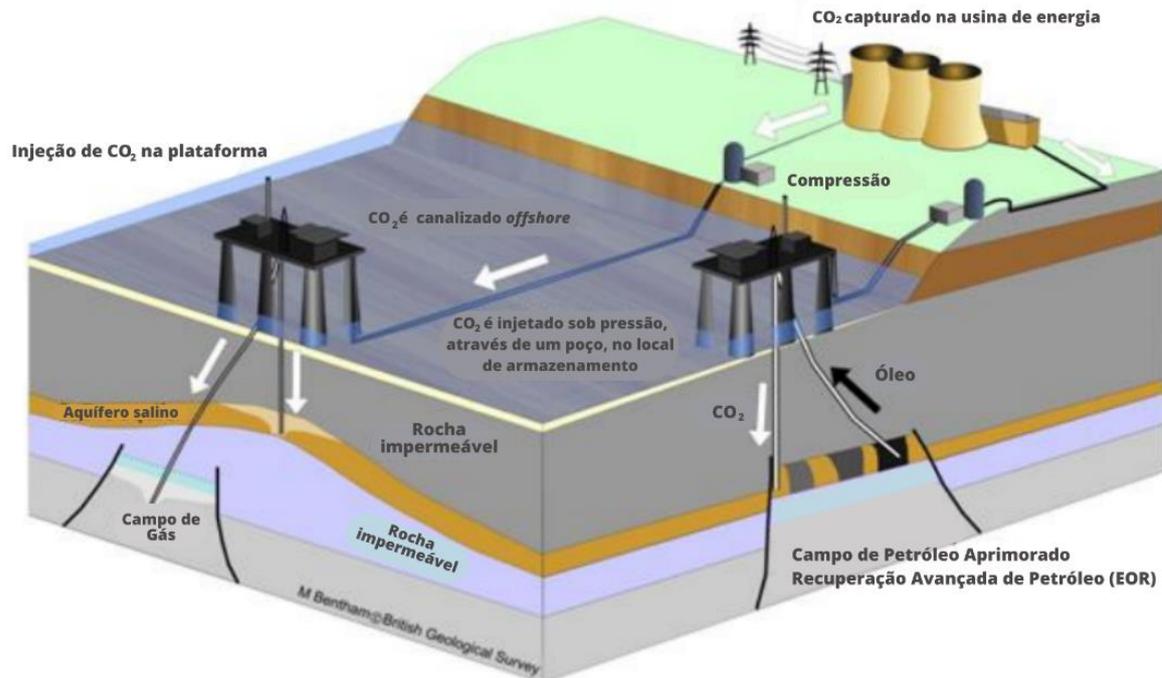
a obtenção do gás mais concentrado. Entretanto, essa queima chegava a prejudicar algumas culturas devido aos níveis de impurezas contidos na combustão. Posteriormente, o CO<sub>2</sub> para esse tipo de aplicação passou a ser obtido de diversas formas, principalmente a partir do processo de combustão, porém as tecnologias de purificação trouxeram condições adequadas para o gás obtido ser aplicado em diversas condições climáticas e de plantio (KIMBAL, 1993).

#### **2.2.5.2 Recuperação avançada de petróleo**

Na indústria petrolífera, a obtenção primária do petróleo é realizada através de perfuração de poços em bacias sedimentares. Após o início da etapa de perfuração, o óleo passa a ser extraído por dutos devido às próprias altas pressões em que ele se encontra. A partir de um certo tempo de extração, essa recuperação por pressão torna-se difícil e, para aumentar a longevidade do campo de extração, métodos de recuperação alternativos são aplicados. Para manter a pressão do poço em níveis de produção, a recuperação secundária é realizada com a injeção de água e, visando aumentar ainda mais a vida útil dos poços, a recuperação terciária, também chamada de Recuperação Avançada de Petróleo (EOR - *Enhance Oil Recovery*), é utilizada (KRAUSE, 2010).

O mecanismo de EOR pode ser baseado em diversos tipos de processos químicos, térmicos ou na injeção de gás. O dióxido de carbono é muito utilizado, há mais de 50 anos, nesse processo. Além de ser uma alternativa economicamente viável, a utilização do CO<sub>2</sub> nessa tecnologia é atrativa em termos ambientais, visto que o método também é uma forma de armazenamento geológico do gás (RAVAGNANI; LIGERO; SUSLICK, 2009). A Figura 14, mostra esquematicamente como o processo de EOR ocorre.

Figura 14 - Ilustração esquemática do processo de EOR.



Fonte: Adaptado de Ravagnani, Ligerio e Suslick (2009).

### 2.2.5.3 Indústria química

Na indústria farmacêutica, o dióxido de carbono é amplamente utilizado na produção de uréia, carbonatos e bicarbonatos. No tratamento de água e efluentes, pode ser utilizado na neutralização de efluentes alcalinos, reduzindo o pH, como uma alternativa segura aos ácidos minerais, para reduzir custos e melhorar a segurança da planta (WHITE MARTINS b, 2021). Segundo Pagamisse e Palladino (2012), esse gás também é aplicado na inertização, síntese química, extração com fluido supercrítico (SFE) e, em condições extremamente críticas, na purificação de fibras de origem animal, vegetal ou polímero.

Em sua fase supercrítica (acima de  $P_c$  e  $T_c$ ), muitos polímeros são solúveis em CO<sub>2</sub>, o que permite sua utilização na produção e no processamento desses materiais. Além disso, também é utilizado na área de semicondutores, na parte de limpeza de resíduos (KRAUSE, 2010).

Um dos empregos mais difundidos do CO<sub>2</sub> na indústria de alimentos é como fluido refrigerante. Ele é utilizado para refrigerar sorvetes, carnes e diversos outros alimentos, possuindo como uma vantagem adicional sua característica de fluido inerte, criando uma atmosfera que reduz as deteriorações nos alimentos causadas por bactérias e outros

microrganismos (SHREVE; BRINK JUNIOR, 1980), além de oferecer uma alta eficiência quando comparado à refrigeração normal. O CO<sub>2</sub> pode ser armazenado em tanques e distribuído através de tubulações para os resfriadores, os quais fornecem o CO<sub>2</sub> em forma de neve a -60 °C (KRAUSE, 2010).

O CO<sub>2</sub> em sua forma sólida (como “gelo seco”) também é aplicado na fabricação de vinhos, para resfriar de forma rápida as uvas depois de colhidas, evitando a fermentação espontânea por levedos. A escolha de usar esse agente criogênico, ao invés de outros, é que ele evita a adição de água, impedindo que a concentração de açúcar na uva diminua, o que por sua vez diminuiria o teor alcoólico no vinho (CIANI; BECO; COMITINI, 2006).

Além de seu uso na criogenia, um dos usos mais comuns do dióxido de carbono é na carbonatação na indústria de bebidas. O principal objetivo da carbonatação de bebidas é melhorar o perfil sensorial, gerando uma percepção pelo consumidor de refrescância e leveza. Além disso, como foi mencionado, ele também atua como inibidor eficaz contra microrganismos (PAGAMISSE; PALLADINO, 2012).

## **2.3 CO<sub>2</sub> nas indústrias cervejeiras**

O gás carbônico é coproduto e insumo na indústria cervejeira, com participação expressiva ao longo do processo produtivo, o qual tem relevância econômica considerável.

### **2.3.1 Relevância econômica do setor**

O consumo da cerveja faz parte da história da humanidade há muitos séculos, tanto em momentos de confraternização e entretenimento, quanto na sobrevivência de povos primitivos. Nos últimos 150 anos, a produção e o consumo da bebida se tornaram muito expressivos entre as bebidas alcoólicas existentes, sendo que atualmente o seu consumo é difundido globalmente e a participação no mercado das indústrias cervejeiras chama atenção (FREITAS, 2015).

De acordo com o Sindicato Nacional da Indústria da Cerveja (SINDICERV, 2021), o mercado cervejeiro no Brasil vem se consolidando cada dia mais, sendo que em 2019 mais de 1.000 estabelecimentos produtores foram legalmente instalados. O Brasil ocupa a posição de terceiro maior fabricante mundial, sendo que em 2016 contribuiu com uma produção de 13,3 bilhões de litros, ficando atrás, somente, da China (46 bilhões) e dos Estados Unidos (22,1 bilhões). A Tabela 4 mostra o crescimento da produção da cerveja por país nas últimas décadas.

Tabela 4 - Produção cervejeira nos países desde 1990.

País	Produção cervejeira anual (milhões de hectolitros)				
	1990	2000	2010	2016	2018
China	70.000	220.000	448.304	460.000	389.272
EUA	238.997	232.500	228.982	221.353	214.607
Brasil	58.000	82.600	128.700	133.346	141.379
Alemanha	120.161	110.429	95.683	94.957	93.652
Rússia	-	54.900	102.930	78.200	77.470

Fonte: Adaptado de SINDICERV (2021) e Kirin Holdings (2019).

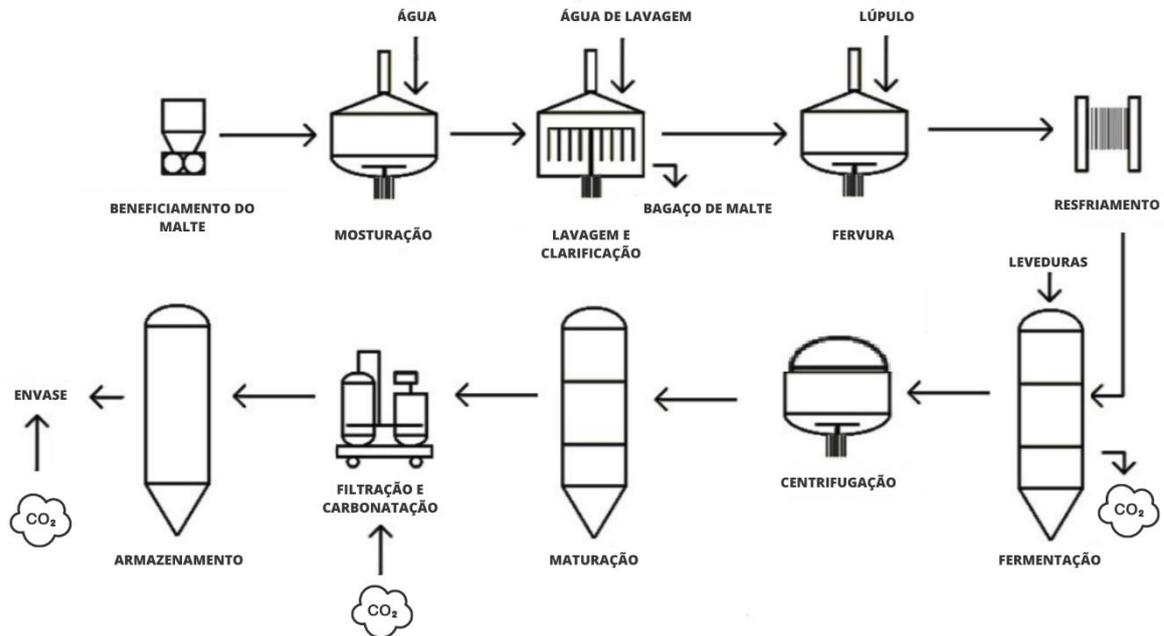
Segundo Dalmoro e Fell (2020), o mercado cervejeiro é dominado por uma associação de empresas multinacionais e nacionais, sendo a Ambev, a Heineken e a Cervejaria Petrópolis responsáveis por de 98% do mercado brasileiro.

No Brasil, a indústria da cerveja gerou um faturamento no ano de 2019 de aproximadamente R\$ 77 bilhões, o que foi equivalente a 2% do PIB e representou 14% da indústria de transformação nacional. Além disso, o setor contribuiu com impostos em aproximadamente R\$ 25 bilhões. A indústria cervejeira contribui positivamente para outros setores econômicos, como agronegócio, transporte, energia, veículos, alumínio e vidro, entre outros, além de trazer contribuições sociais, gerando empregos direta e indiretamente (SINDICERV, 2021).

### 2.3.2 Produção de cerveja e geração de CO<sub>2</sub>

Tradicionalmente, o gás em bebidas como cerveja e champanhe era gerado através da própria fermentação natural. No entanto, devido ao controle de qualidade e escalonamento industrial, o gás passou a ser injetado artificialmente. Nesses casos, o processo mais comum para a obtenção do CO<sub>2</sub> é recuperando o gás gerado na fermentação alcoólica da cerveja (KRAUSE, 2010). A cerveja é produzida a partir de quatro principais ingredientes: água, malte, lúpulo e leveduras, sendo seu processo de produção ilustrado no fluxograma da Figura 15.

Figura 15 - Processo de fabricação da cerveja.



Fonte: Adaptado de Bernardes e França (2017).

Segundo Bernardes e França (2017) O malte utilizado no processo apresentado na Figura 15 é proveniente das maltarias e levado até a fábrica por caminhões. Esse insumo, ao chegar na indústria, é despejado em moegas que conduzem os grãos aos silos de estocagem. Antes de ser moído e utilizado na brassagem, o malte deve passar por uma série de etapas chamadas de beneficiamento, nas quais são retiradas suas impurezas, como gravetos, pedras, grãos estranhos, entre outros.

Em seguida, na mosturação, uma pré-mistura de água tratada e malte é adicionada pelo fundo das tinas de mostura, evitando-se assim a incorporação excessiva de oxigênio (sensorialmente prejudicial à cerveja). Nessa etapa, o pH e o teor de cálcio são parâmetros ajustados com a adição de ácido fosfórico e cloreto de cálcio. Nas tinas de mostura, ocorrem três rampas de temperaturas para ativação das enzimas presentes no malte, que são proteases, beta amilases e alfa amilases, as quais hidrolisam o amido em outros açúcares. Nessa etapa, o último valor de temperatura, em torno de 76 °C, é o ideal para inativação dessas enzimas.

O mosto cervejeiro segue então para a etapa de lavagem e clarificação, a qual ocorre em tinas filtros, tendo como objetivo remover os sólidos não solúveis, como por exemplo o bagaço do malte.

Posteriormente, é adicionado lúpulo ao mosto filtrado, que é submetido à altas temperaturas ( $\approx 100$  °C) para que ocorram mudanças essenciais como: inativação completa das

enzimas, esterilização do mosto, isomerização dos compostos do lúpulo, coagulação proteica, formação de cor e aroma, entre outras. O processo de fervura é realizado nas tinas de fervura, também chamadas de cozinhadores de mosto. Nesta etapa, podem ser adicionados tanto lúpulos de amargor quanto de aroma, no início e no final da fervura, respectivamente.

Após a fervura, o resíduo sólido formado, denominado *trub*, deve ser separado do mosto, pois é prejudicial à clarificação da cerveja. Para isso, é feito o *whirpool*, em que o mosto é submetido a movimentos tangenciais, em velocidade suficiente para que as partículas mais densas se acumulem na porção central do fundo do tanque. Em seguida, a retirada do mosto, livre do *trub*, é feita por saídas laterais do tanque que bombeiam o líquido para o resfriamento, a ser realizado em trocador de calor de placas.

O mosto resfriado é bombeado para a área de adegas, setor responsável pela propagação e gerenciamento do fermento, fermentação, centrifugação e maturação. A dosagem da levedura é feita juntamente com o recebimento do mosto frio e aerado, o qual é enviado para os tanques fermentadores, nos quais as leveduras metabolizam açúcares, representados pela glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ), tanto em presença de oxigênio, através da aerobiose, também conhecida como respiração, quanto na ausência de oxigênio, através da anaerobiose, chamada de fermentação (KRAMER, 2010). As reações químicas que ocorrem nesses dois processos, respectivamente, estão demonstradas nas Equações 7 e 8.



No processo de fermentação, diversos compostos podem ser formados, sendo os principais o álcool ( $C_2H_5OH$ ) e grandes quantidades de dióxido de carbono de alta pureza (acima de 90%), que pode ser recuperado e reutilizado em diversos processos dentro da própria indústria (ALEXANDRE, 2011).

Posteriormente à fermentação, a cerveja é enviada para uma centrífuga que tem por finalidade reduzir a turbidez causada, principalmente, por células em suspensão. Essas centrífugas têm em seu interior discos que giram em rotações elevadas, produzindo uma força capaz de promover a separação do fermento, do centro para as extremidades.

Após a centrifugação, a cerveja é enviada aos tanques maturadores, nos quais ela permanece por no mínimo 48 horas, para a estabilização dos processos biológicos. Por fim, a cerveja é encaminhada para o processo de filtração, que é responsável por filtrar e diluir a cerveja maturada, tendo como principais objetivos produzir uma cerveja com brilho e limpidez adequados ao gosto do consumidor, além de adequar parâmetros como extrato e álcool. Após a

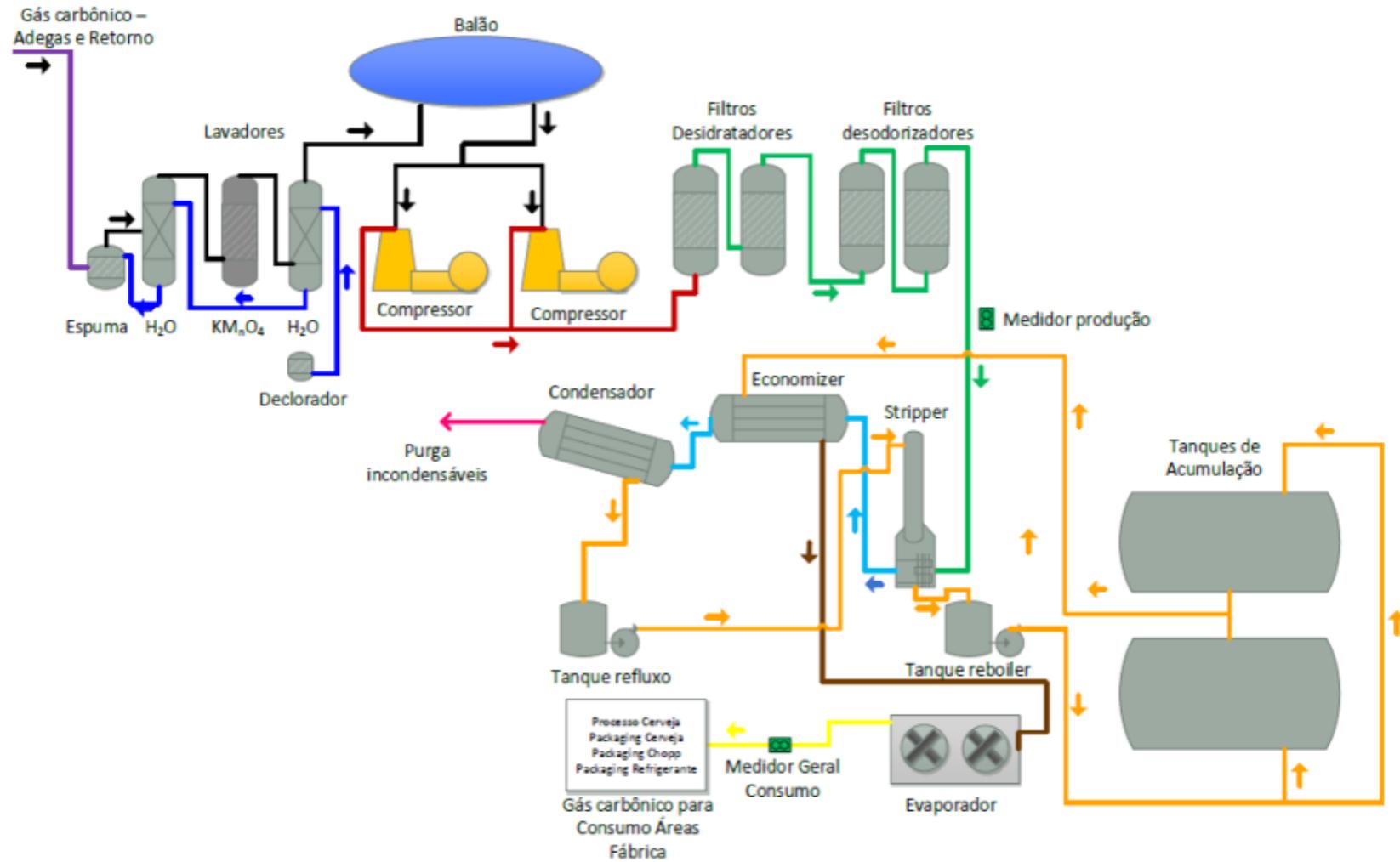
filtração, a cerveja é carbonatada, através da inserção de dióxido de carbono. Ademais, a bebida pronta é armazenada em tanques pulmões, até que seja encaminhada para o processo de envase, o qual recebe a bebida pronta, podendo ter um ajuste do teor de CO<sub>2</sub>. Nessa última etapa, tem-se as embalagens são preenchidas, arrolhadas, pasteurizadas, rotuladas, encaixotadas e empilhadas para distribuição.

### **2.3.3 Recuperação de CO<sub>2</sub>**

Para que o dióxido de carbono seja utilizado na fabricação de produtos alimentícios e de bebidas, é preciso que ele esteja dentro dos padrões de qualidade estabelecidos, passando por diversos tratamentos em plantas de recuperação construídas dentro da própria cervejaria (OLIVEIRA, 2018).

O CO<sub>2</sub> que é encaminhado para a planta de recuperação pode ser originário da fermentação do mosto cervejeiro e também de algumas correntes de retorno. O CO<sub>2</sub> é direcionado para a planta de recuperação através de tubulações que interligam os processos da cervejaria. A Figura 16 apresenta o fluxograma do processo de recuperação do CO<sub>2</sub> na indústria em estudo, o qual é descrito na sequência.

Figura 16 - Fluxograma de uma usina de recuperação de CO<sub>2</sub> de uma indústria cervejeira.



Fonte: Oliveira (2018).

Como ilustrado na figura, ao entrar na usina de recuperação, o gás passa inicialmente por lavadores de gases, cuja função é a retirada de impurezas através de processos de absorção química e física. Essas impurezas podem ser contaminantes solúveis em água, espuma e componentes de enxofre.

No primeiro equipamento, chamado de lavador de espuma, o  $\text{CO}_2$  é alimentado em fluxo contracorrente com água, a qual é inserida sem cloro por bicos aspersores. Este equipamento é responsável por evitar a passagem de espuma, provinda do processo de fermentação, impedindo a contaminação por açúcares nas próximas etapas.

O lavador seguinte, também chamado de pré-lavador, possui como função retirar os contaminantes solúveis em água (resíduos de fermento, açúcares e álcoois) e, a partir disso, também retirar os odores indesejáveis, como odores adocicados de cana e milho.

Em seguida, o gás é encaminhado a um lavador que utiliza a solução de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) como fluido absorvente, o qual é responsável por retirar os componentes de enxofre. Esses componentes, geralmente  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_x$ , estão associados a odores de ovo podre.

Por fim, o  $\text{CO}_2$  chega na última etapa de lavagem, o pós-lavador, que remove as substâncias solúveis em água remanescentes no  $\text{CO}_2$ , evitando também o arraste da solução de permanganato para as etapas seguintes. Após as etapas de lavagem, o gás segue para um tanque, chamado de balão, que tem como objetivo acumular o  $\text{CO}_2$  proveniente dos lavadores para controlar a carga dos compressores.

Para facilitar o armazenamento do gás carbônico que será utilizado na elaboração das cervejas e dos refrigerantes, é preciso transformar o  $\text{CO}_2$  do estado gasoso para o líquido. Essa liquefação é realizada por meio da modificação na pressão e na temperatura do gás, através de processos de compressão e resfriamento.

Com o objetivo de comprimir e eliminar a umidade presente, o gás passa primeiro por compressores, sendo a umidade retirada na sequência, através de separadores de líquido. O  $\text{CO}_2$  sai da etapa de compressão em sua forma ainda gasosa, com uma pressão de aproximadamente 16 bar, sendo encaminhado para os filtros secadores. Esses equipamentos, também chamados de desidratadores, são responsáveis por remover a umidade restante no gás carbônico, mantendo o ponto de orvalho inferior  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ . Esses secadores possuem recheio interno de esferas de alumina, as quais absorvem a umidade. Cada planta de recuperação possui dois desses equipamentos, para que um esteja em operação enquanto o outro passa pelo processo de regeneração.

Os filtros de carvão, também conhecidos por filtros desodorizadores, são responsáveis por remover os odores presentes no gás, por meio da adsorção em uma coluna de carvão ativado.

Também são utilizados dois filtros desodorizadores para que ocorra a regeneração de um dos filtros, enquanto o outro está em operação, enquanto o outro está em operação.

Após a passagem pelos filtros, o CO<sub>2</sub> é encaminhado para uma coluna de destilação de estágio único, o *stripper*. Sua função é a pré-liquefação do gás carbônico e a retirada do oxigênio. Após a pré-liquefação, o CO<sub>2</sub> passa pelos tubos internos de um trocador de calor, o *economizer*, e é resfriado, continuando em sua forma pré-liquefeita. Essa troca térmica é realizada com o CO<sub>2</sub> líquido provindo dos tanques de armazenamento.

Após a saída do *economizer*, o CO<sub>2</sub> é encaminhado para o condensador, no qual troca calor com amônia a baixas temperaturas. Essa troca térmica finaliza o processo de liquefação do dióxido de carbono, o deixando com aproximadamente -30 °C. No topo do condensador, se acumulam gases incondensáveis, como o oxigênio, permitindo a remoção dessas impurezas por purga de topo.

O CO<sub>2</sub> líquido desce para o tanque de refluxo, o qual alimenta o *stripper* com esse fluido. O tanque *reboiler* reserva esse CO<sub>2</sub> líquido que chega no *stripper* e mantém o nível adequado da coluna, sendo parte desse CO<sub>2</sub> enviado aos tanques de armazenamento.

Nos tanques de armazenamento, após passar por todos os processos de purificação, o CO<sub>2</sub> em sua forma líquida chega com uma pureza superior a 99,998%. De acordo com a demanda industrial, o CO<sub>2</sub> é retirado desses tanques, passando pelo processo de aquecimento, no *economizer* e depois nos evaporadores, para que volte a sua forma gasosa e possa ser utilizado na indústria (OLIVEIRA, 2018).

Em um dos processos de lavagem, mencionados anteriormente, utiliza-se o permanganato de potássio como absorvente, uma substância química, formada pelos íons potássio (K<sup>+</sup>) e permanganato (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>), responsável pela oxidação de compostos orgânicos insolúveis em água, convertendo-os em compostos solúveis. Esse composto tem ação bactericida, de limpeza e de desodorização, sendo muito importante para que o dióxido de carbono atinja os padrões de qualidade necessários (MASSAROTI, 2019).

O KMnO<sub>4</sub> é um sólido fornecido para a indústria cervejeira em estudo no formato em pó. Para ser aplicado no processo de lavagem do CO<sub>2</sub>, sua dosagem é feita através da pesagem do produto em pó e sua transferência para um tanque agitador, no qual ocorre sua diluição em água para uma faixa aceitável de concentração de 0,3 a 4,0% p/v. Após a diluição, a solução é transferida para o lavador de KMnO<sub>4</sub> através de uma manobra de válvulas.

### 2.3.4 Consumo de CO<sub>2</sub>

A recuperação do CO<sub>2</sub> proveniente da fermentação pode chegar em até 80% (ALEXANDRE, 2011). De acordo com Kunze (2019), essa quantidade do gás que pode ser recuperada gira em torno de 2,0 kg/hl de cerveja produzida. Já o consumo de uma indústria cervejeira é por volta de 1,8 a 2,0 kg/hl de cerveja produzida. Ou seja, praticamente todo CO<sub>2</sub> recuperado pode ser utilizado novamente nos processos da própria indústria.

Como mencionado anteriormente e ilustrado na Figura 15, a principal função do CO<sub>2</sub> em uma indústria de bebidas é a carbonatação. Esse processo ocorre quando o gás carbônico e a água reagem, formando o ácido carbônico como mostra a Equação 9 (PAGAMISSE; PALLADINO, 2012).



Temperaturas baixas facilitam o processo de absorção do gás carbônico pela água, que ocorre a aproximadamente 4 °C. Para que haja uma boa incorporação de CO<sub>2</sub> na bebida, é necessário que a água esteja desaerada, ou seja, não contenha quantidades significativas de oxigênio. Esse processo de desaeração pode ser realizado através de uma bomba à vácuo ou utilizando o próprio gás carbônico (PAGAMISSE; PALLADINO, 2012). Por fim, a água carbonatada é utilizada para diluir o mosto fermentado e concentrado através do carbonatador.

Além da carbonatação, o dióxido de carbono pode ser utilizado na indústria cervejeira em outros processos, como contrapressão em tanque de estocagem de cerveja, na inertização de tanques para recebimento da cerveja, em purgas de filtros e linhas de transferência, nas etapas de envase, para expulsar o oxigênio dos vasilhames, entre outros (OLIVEIRA, 2018). A Tabela 5 mostra a quantidade média de dióxido utilizada por atividade dentro da indústria.

Tabela 5 - Quantidade de CO<sub>2</sub> utilizado por atividade na indústria cervejeira.

Atividade	kg CO <sub>2</sub> /hl de cerveja produzida
Contrapressão em tanque de estocagem e para esvaziá-lo	0,35-0,50
Contrapressão no filtro de terra infusória e para esvaziá-lo	0,40-0,50
Pressurização de tanque	0,30-0,50
Contrapressão na enchedora de garrafas sem pré- evacuação	0,18-0,22
Contrapressão na enchedora de garrafas com pré- evacuação	0,35-0,40
Enchedora de barris com contrapressão	0,90-1,10
Enchedora de latas	0,60-0,80
Ajuste de carbonatação	0,10-0,20
Carbonatação total	0,50-0,70
Caminhão tanque	0,30-0,50
Dispensa (chopeiras)	0,20-0,50

Fonte: Kunze (2019).

Cabe ressaltar que as atividades descritas na Tabela 5 não acontecem de forma simultânea. Para produção de um determinado lote de cerveja, por exemplo, o CO<sub>2</sub> pode ser utilizado para contrapressão em tanque de estocagem e para esvaziá-lo, para a pressurização de tanques, na enchedora de latas e no ajuste de carbonatação, resultando em um consumo máximo de 2,0 kg de gás carbônico por hectolitro de cerveja produzida. Ou seja, as combinações dessas atividades irão depender do tipo de cerveja se deseja produzir.

Ademais, como informação relevante, a cervejaria em que foi feito este estudo é autossuficiente quando se trata do insumo CO<sub>2</sub>. Ela possui tanques de estocagem, nos quais o volume de CO<sub>2</sub> armazenado é controlado para que não haja interrupção em seu fornecimento para o processo e paradas de produção. No entanto, quando há necessidade, geralmente por falhas no controle do processo de recuperação, o volume de CO<sub>2</sub> é adquirido de fornecedores externos e repostos nesses tanques.

### 3 METODOLOGIA

Dada a importância do CO<sub>2</sub> na indústria cervejeira, setor que tem apresentado faturamento e competitividade crescentes, enxerga-se a necessidade de buscar formas de otimizar o processo de recuperação do gás. Uma das formas de aumentar a eficiência de sua recuperação é identificando pontos de melhoria nesse processo de beneficiamento.

Nesse trabalho, será avaliado o caso de uma indústria cervejeira de grande porte, em que há duas plantas de recuperação de dióxido de carbono, nas quais foram identificados pontos de melhoria na etapa de lavagem, após observar toda a participação do CO<sub>2</sub> no processo produtivo. Neste capítulo, será apresentada a forma como foram avaliadas as etapas da lavagem do CO<sub>2</sub>, com permanganato de potássio, demonstrando o caminho que foi traçado até chegar nas propostas de otimização realizadas nesse trabalho.

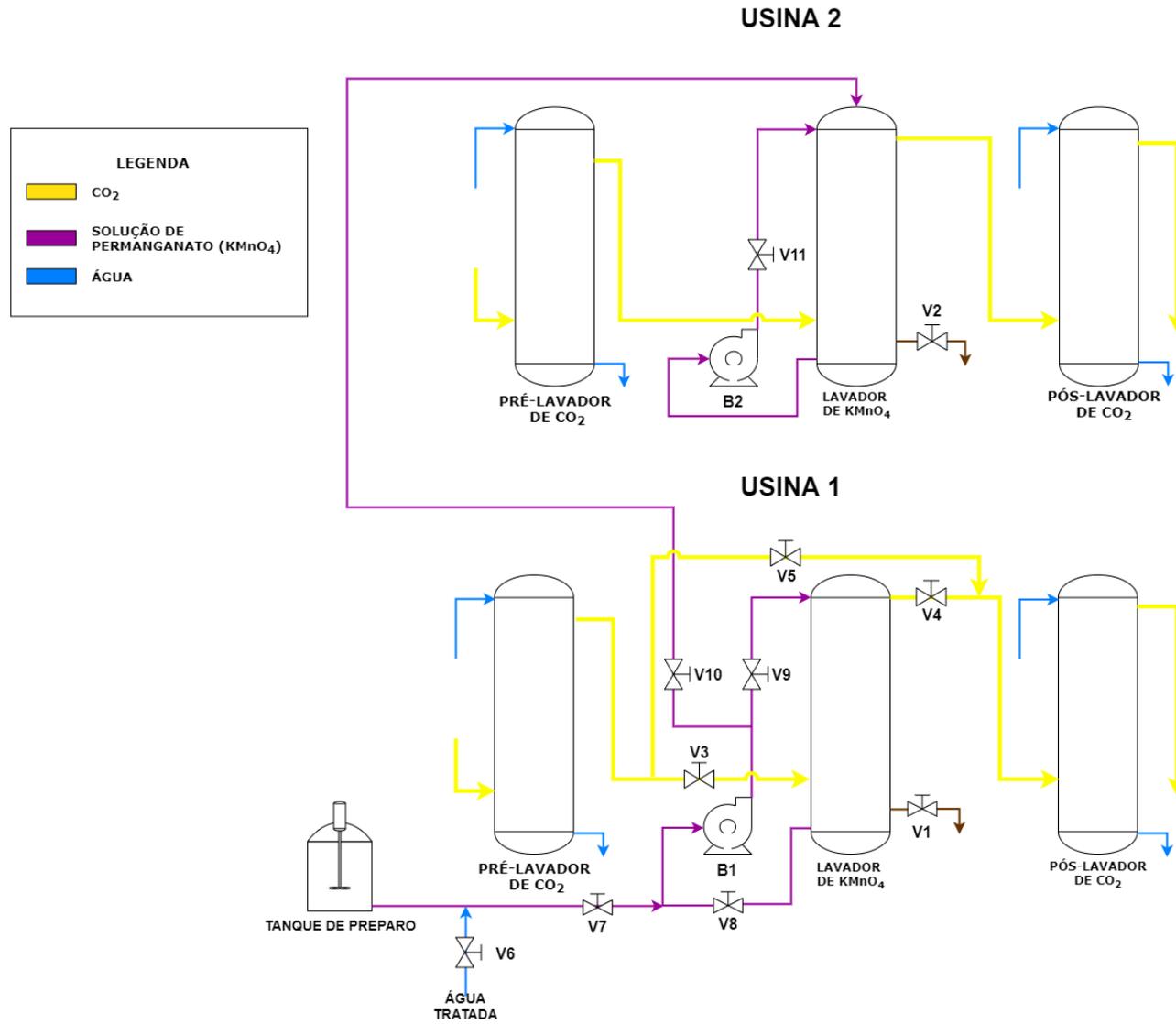
#### 3.1 Dosagem de KMnO<sub>4</sub> na lavagem do CO<sub>2</sub>

Para que pudessem ser propostas melhorias na recuperação do CO<sub>2</sub>, foi feita uma avaliação de forma detalhada do processo. A proposta de otimização foi realizada mais especificamente para a etapa de dosagem do KMnO<sub>4</sub>, pois foram identificadas oportunidades nesta etapa, de simples execução e impacto significativo. A seguir são descritas as atividades que compõe o processo de dosagem desse produto químico.

##### 1. Avaliação da qualidade da solução

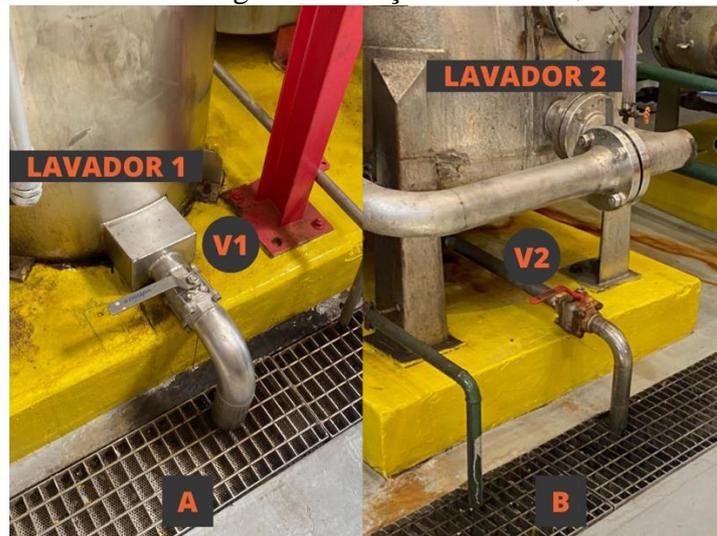
No processo de lavagem (ilustrado na Figura 16), deve-se garantir que a solução aquosa de permanganato de potássio preparada se encontra em condições ideais de qualidade, ou seja, com teor adequado para que a absorção de impurezas seja eficiente. Para isso, são realizadas análises do seu teor com uma frequência diária e, caso a concentração esteja fora do intervalo ideal para uma boa absorção, que, segundo Massaroti (2019), é o intervalo entre 0,3 e 4,0% p/v, é necessário realizar a troca da solução que circula em cada equipamento. Na indústria em questão, existem duas usinas de recuperação de CO<sub>2</sub> interdependentes, cada uma operando com seus processos de purificação, conforme ilustrado na Figura 17, sendo realizadas avaliações diárias das soluções de lavagem em ambas as usinas. O fluxograma da Figura 17 foi elaborado para uma melhor análise do sistema de lavagem (nele, tem-se um detalhamento dos lavadores apresentados na Figura 16).

Figura 17 - Fluxograma do sistema de lavagem de CO<sub>2</sub> da indústria em estudo.



Quando se torna necessária a troca da solução de  $\text{KMnO}_4$  em alguma dessas usinas (Figura 17), o fluido com teor inadequado, já saturado, deve ser retirado pelo dreno que se encontra na parte inferior dos lavadores. A Figura 18 mostra as válvulas V1 e V2 que devem ser abertas para a drenagem das soluções nas usinas 1 (A) e 2 (B), respectivamente, sendo direcionada à rede da estação de tratamento de efluentes da cervejaria.

Figura 18 - Sistema de drenagem da solução de  $\text{KMnO}_4$  dos lavadores de  $\text{CO}_2$ .



Fonte: Da autora (2021).

Na usina 1, deve ser desviado o fluxo do  $\text{CO}_2$  que chega do pré-lavador para que se possa iniciar os procedimentos de drenagem e inserção da nova solução absorvente e, portanto, devem ser abertas as válvulas do *by-pass*. Como pode ser observado na Figura 19, para desvio de fluxo, as válvulas V3 e V4 devem ser fechadas e a válvula V5 aberta.

Figura 19 - *By-pass* de CO<sub>2</sub> do lavador 1.



Fonte: Da autora (2021).

Já na usina 2, como mostra a Figura 17, não há *by-pass* para o fluxo de CO<sub>2</sub> no lavador de KMnO<sub>4</sub>. Portanto, para que sejam realizadas as atividades de drenagem de forma segura, a entrada de CO<sub>2</sub> nessa usina deve ser interrompida, assim como toda sua produção.

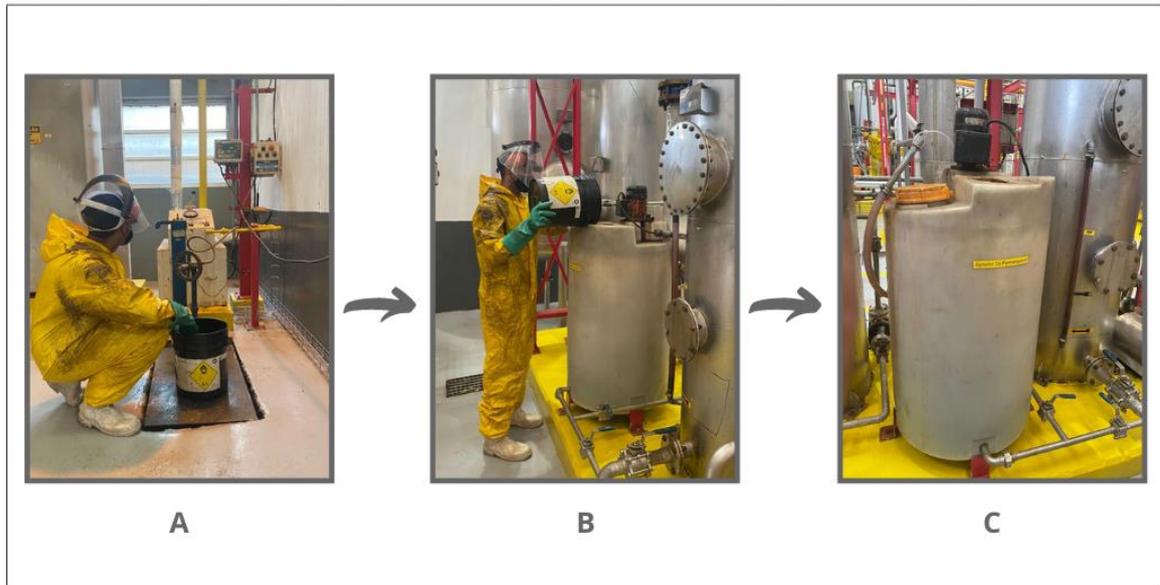
Após a drenagem, é realizado o processo de lavagem com água, retirando a solução residual e quaisquer impurezas que estejam presentes nos equipamentos e tubulações.

## 2. Pesagem e dissolução

O permanganato de potássio é fornecido para a indústria em estudo em recipientes de 25 kg, na sua forma em pó. Para que esse sólido atue como absorvente na lavagem do CO<sub>2</sub>, ele precisa ser diluído em água e inserido no sistema.

No processo de dosagem, inicialmente, são pesados de 8,0 a 9,0 kg de KMnO<sub>4</sub> em pó, com o auxílio de uma balança digital. Em seguida, são colocados aproximadamente 125 litros de água quente (60 a 80 °C) no tanque de preparo e o pó, anteriormente pesado, é também adicionado. O tanque de preparo é, então, completado com água quente até que se atinja um nível de 250 litros. Para que ocorra a dissolução completa do permanganato de potássio, é acionado um agitador que se encontra no fundo do tanque. A solução fica em agitação por aproximadamente 90 minutos ou até que ocorra a dissolução completa, que pode ser observada pela parte superior do tanque. A Figura 20 ilustra as atividades nessa etapa da dosagem. No passo A, é realizada a pesagem do KMnO<sub>4</sub>, com o auxílio da balança digital. Posteriormente, no passo B, ocorre a adição do KMnO<sub>4</sub> e água, de 60 a 80 °C, no tanque de dosagem. Por fim, no passo C, no tanque de preparo, ocorre a dissolução da solução com o auxílio do agitador interno.

Figura 20 - Etapa de pesagem (A), dissolução (B) e finalização (C) da solução de  $\text{KMnO}_4$ .



Fonte: Da autora (2021).

Após a dissolução, é preciso transferir a solução do tanque de preparo para o lavador em questão.

### 3. Transferência da solução para o lavador 1

Para iniciar a dosagem na usina 1, devem ser realizadas manobras de válvulas do sistema, ilustradas na Figura 21, de forma manual. Para iniciar a transferência da solução do tanque de preparo para o lavador, a válvula V7 deve ser aberta, enquanto que as válvulas V6 (entrada de água) e V8 (passagem da corrente de recirculação do lavador) devem permanecer fechadas.

Figura 21 - Válvulas de controle de fluxo da usina 1 para o lavador 1.



Fonte: Da autora (2021).

Após as manobras de abertura e fechamento de válvulas, a bomba B1 deve ser acionada para que a transferência da solução inicie. A etapa deve ser acompanhada visualmente, para que não haja menos solução que o nível mínimo no tanque de preparo, e a bomba deve ser desligada antes que não haja mais fluxo do produto, evitando assim sua cavitação.

Ao ser finalizada a transferência, a válvula V7 deve ser fechada e a V8 aberta, como ilustrado na Figura 21, ligando-se a bomba B1 novamente, para que o fluxo de recirculação no lavador seja iniciado. Por fim, as válvulas do *by-pass* V3 e V4 devem ser abertas e a V5 fechada (Figura 19), permitindo que o fluxo de CO<sub>2</sub> volte a passar pelo lavador.

Pelo visor de nível do lavador, deve-se garantir que a solução não esteja ultrapassando o limite superior e o inferior do lavador. Caso o nível esteja acima do permitido, é necessária a drenagem de parte da solução. Caso esteja abaixo, é necessário dosar mais solução para o equipamento até que se atinja o limite mínimo.

#### 4. Transferência para o lavador 2

Para iniciar o processo de dosagem no lavador da usina 2, sua produção já deve estar parada e sem fluxo de CO<sub>2</sub> passando pelos equipamentos. A bomba que envia a solução do tanque de dosagem para o lavador 2 é a mesma bomba B1, como mostrado na Figura 17, de modo que a recirculação do lavador 1 deve ser interrompida para abastecimento do lavador 2 com a solução de permanganato de potássio. Portanto, a válvula V8 deve ser fechada, parando assim a recirculação da solução no lavador 1, e a válvula V7 deve ser aberta (Figura 21), permitindo que a solução que se encontra no tanque de dosagem chegue até B1. Para

redirecionar o fluxo para o lavador 2, a válvula V9 (Figura 22), que leva a solução para o topo do lavador 1, deve ser fechada, e a válvula V10 (Figura 22), que permite a passagem do fluxo até o topo do lavador 2, deve ser aberta.

Figura 22 - Válvulas para controle de fluxo da dosagem no lavador 2.



Fonte: Da autora (2021).

Ao ser transferida toda solução do tanque de preparo para o lavador 2, as válvulas ilustradas na Figura 22 devem voltar ao seu estado anterior, V10 fechada e V9 aberta. A recirculação da solução de  $\text{KMnO}_4$  com uma bomba B2 do próprio lavador 2 é iniciada e a recirculação no lavador 1 é reestabelecida.

Da mesma forma que na usina 1, deve ser observado o nível do lavador 2 pelo visor de nível, e ajustado caso esteja fora dos limites de operação.

A partir do fluxograma (Figura 17), foi realizada uma análise detalhada e cronometragem de cada etapa que compõe o processo de dosagem de  $\text{KMnO}_4$  e foram levantadas possíveis alterações para otimizá-lo.

### 3.2 Substituição da forma de obtenção do insumo utilizado no lavador de gás

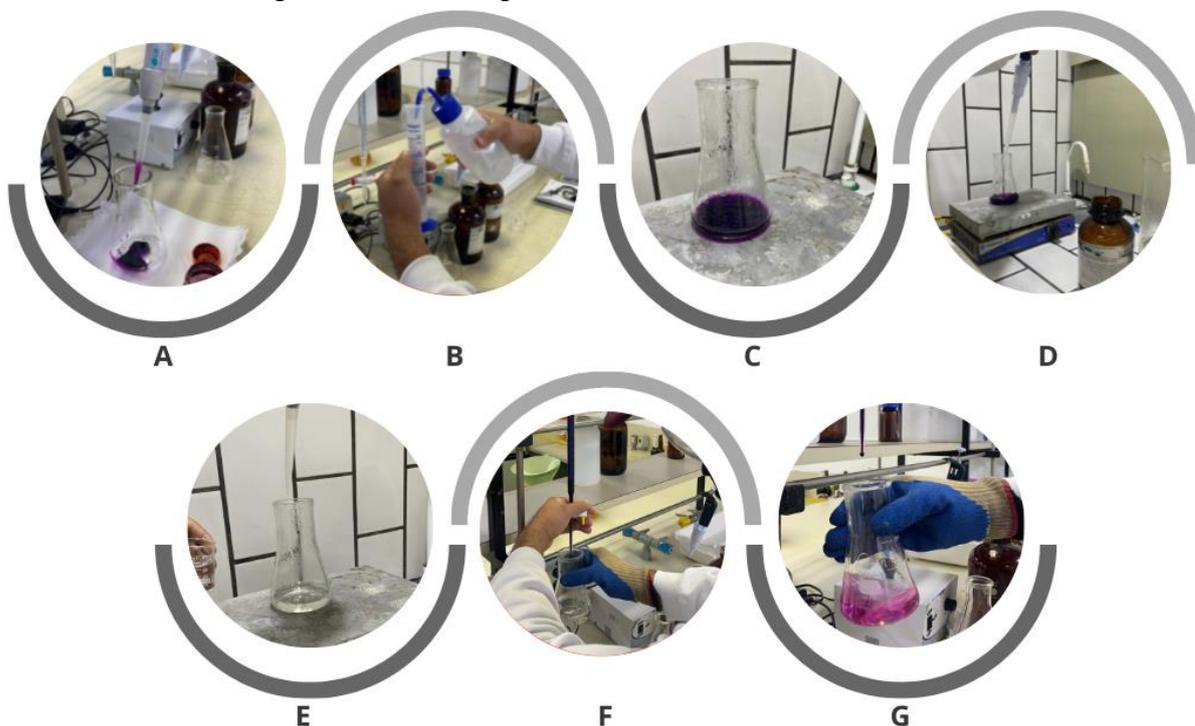
Para que o permanganato de potássio seja eficiente no processo a que se destina, é necessário que ele tenha um teor adequado, o qual deve ser monitorado, como mencionado no passo 1, do item 3.1. Por se tratar de um composto altamente reativo, ele pode oxidar uma grande variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas, passando pela redução à  $MnO_2$ ,  $Mn_4^+$  e  $Mn^{2+}$  e perdendo, portanto, capacidade de absorção. Essas mudanças deverão ser acompanhadas ao longo do procedimento de lavagem do  $CO_2$ , servindo de parâmetro para verificar se a substituição do insumo da forma sólida para líquida, uma das oportunidades encontradas na avaliação descrita anteriormente, não favorece a redução do manganês e perda de eficiência na lavagem. Assim, foram realizadas análises quantitativas do teor de permanganato ao longo do tempo para as soluções preparadas da forma atual, com o produto em pó, e para a solução já diluída, preparada pelo fornecedor, permitindo uma comparação e validação da troca.

As análises foram realizadas por meio de titulação oxirredução. O permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ) é um oxidante forte de cor violeta intensa e, em soluções fortemente ácidas ( $pH \leq 2$ ), ele é reduzido a  $Mn^{2+}$  incolor, de acordo com a Equação 10 (BACCAN et al., 2004).



Assim, para titulações em solução fortemente ácida, o  $KMnO_4$  serve como seu próprio indicador, já que o produto  $Mn^{2+}$  é incolor. O ponto final é considerado a primeira aparição persistente da cor rosa-pálida do  $MnO_4^-$ .

Inicialmente, foi pipetado 1 ml da solução de  $KMnO_4$  em uso, a qual se desejava conhecer a concentração, para um erlenmeyer de 250 ml (etapa A). Com o auxílio de uma proveta, foram adicionados 30 ml de água destilada e foi realizada a homogeneização da mistura (etapa B). A solução foi então aquecida em uma placa de aquecimento até entrar em ebulição (etapa C). Para que a titulação ocorresse em meio ácido, foram adicionados, com o auxílio de uma pipeta, 10 ml de ácido sulfúrico 25%, homogeneizando novamente a solução do erlenmeyer (etapa D). Utilizando a pipeta, adicionou-se 15 ml de uma solução de oxalato de sódio 0,1 N como padrão primário (etapa E). Por fim, a solução foi retirada do aquecimento e foi realizada a titulação, em temperatura de aproximadamente 60 °C, com uma solução de  $KMnO_4$  0,1 N previamente padronizada (etapa F). O ponto de viragem foi observado com o aparecimento de uma coloração rósea que persistisse por mais de 30 segundos (etapa G). A Figura 23 mostra o passo a passo descrito, de como foram realizadas as análises.

Figura 23 - Passo a passo da análise do teor de  $\text{KMnO}_4$ .

Fonte: Da autora (2021).

Segundo Lopes (2017), a concentração de  $\text{KMnO}_4$  da amostra analisada pelo procedimento descrito e ilustrado na Figura 23, pode ser calculada através da Equação 11.

$$\text{Teor } \text{KMnO}_4 \left( \% \frac{p}{v} \right) = [(V_1 * f_1) - (V_2 * f_2)] * E * 0,1 * 100 \quad (11)$$

Em que:

$V_1$  = volume de oxalato de sódio 0,1 N (ml);

$f_1$  = fator do oxalato de sódio 0,1 N (por ser padrão primário, esse fator é 1,0);

$V_2$  = volume gasto na titulação de  $\text{KMnO}_4$  0,1 N (ml);

$f_2$  = fator de correção  $\text{KMnO}_4$  igual a 0,1 N;

0,1 = normalidade da solução de permanganato de potássio;

E = equivalente-grama do  $\text{KMnO}_4$ , ao atuar como oxidante em meio ácido (g);

100 = fator de conversão para resultados em porcentagem.

O fator equivalente-grama do permanganato de potássio representa a relação entre 1 mol da substância oxidante e o número total de elétrons dados ou recebidos. Sabendo-se que a massa molar do  $\text{KMnO}_4$  é 158,034 g/mol, e que ele recebe 5 elétrons na reação, tem-se que o valor de E é igual a 31,6 g.

Esse procedimento foi realizado em triplicata para cada amostra analisada. As amostras foram coletadas diariamente, para cada modo de insumo fornecido, até que atingisse valores fora do padrão de qualidade (faixa de concentração de 0,3 a 4,0% p/v).

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após o acompanhamento de todo o processo de recuperação do CO<sub>2</sub>, na indústria cervejeira em estudo, observou-se que a etapa de lavagem do gás com KMnO<sub>4</sub> pareceu ter oportunidades de melhorias viáveis. Para a análise detalhada do processo de dosagem do permanganato de potássio, foram cronometrados os tempos de cada macro etapa, os quais estão apresentados na Tabela 6. Para a elaboração da Tabela 6, foi considerado o tempo de deslocamento para a requisição do insumo (KMnO<sub>4</sub> em pó) no almoxarifado da indústria e a frequência considerada para a troca da solução foi estimada de acordo com o histórico de um ano de requisição do insumo no almoxarifado.

Tabela 6 - Tempo gasto para cada etapa da dosagem de KMnO<sub>4</sub>.

<b>Atividade</b>	<b>Tempo gasto (min)</b>	<b>Frequência</b>	<b>Tempo semanal gasto (min)</b>
Requisição do insumo no almoxarifado	47	Semanal	47
Pesagem e preparo da solução	90	2x por semana	180
Transferência para a usina 1	16	Semanal	16
Transferência para a usina 2	10	Semanal	10
Coleta da solução para análise do teor de KMnO <sub>4</sub>	11	Diária	77
Análise do teor de KMnO <sub>4</sub>	42	Diária	294

Fonte: Da autora (2021).

A partir dos tempos cronometrados e apresentados na Tabela 6, pode-se observar que o processo e manutenção da solução de permanganato de potássio na concentração adequada para lavagem de CO<sub>2</sub> é bem moroso. No total, são 624 minutos por semana, aproximadamente 10 horas semanais, que o operador da usina de recuperação de CO<sub>2</sub> leva para realizar todas as etapas.

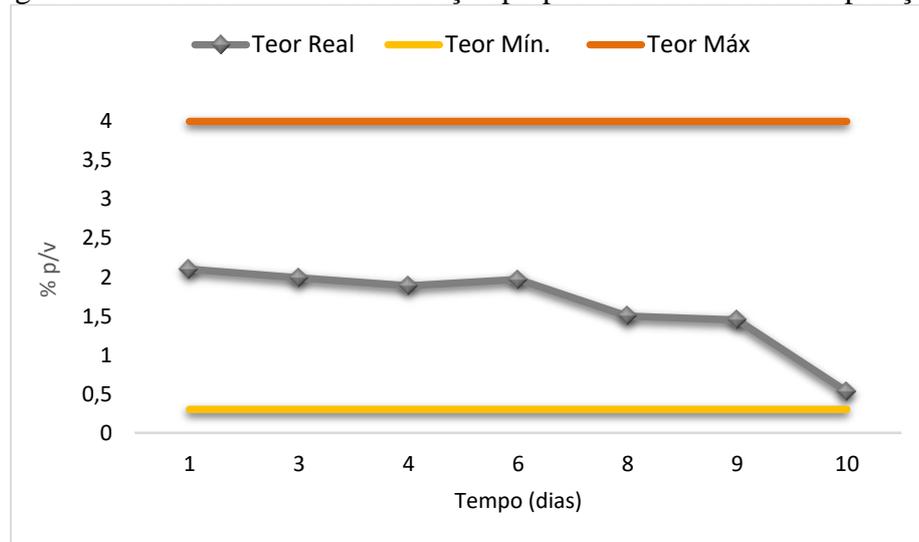
Analisando o mapeamento de tempos realizado (Tabela 6), observa-se que a etapa de pesagem e preparo da solução, como descrito no passo 2 do item 3.1, é uma das mais longas. Sendo assim, com o objetivo de reduzir o tempo de preparo da solução, melhorar a forma de dosagem e evitar o contato direto com um produto químico disperso (em pó), foi avaliada a possibilidade de troca do modo de fornecimento do insumo, como será descrito na seção seguinte.

#### 4.1 Validação da substituição da forma de obtenção do insumo

A empresa de produtos químicos responsável por fornecer o  $\text{KMnO}_4$  em pó realizou o preparo da solução com procedimentos internos e abasteceu a cervejaria com a solução já pronta. A solução foi fornecida, já com o teor adequado de  $\text{KMnO}_4$ , em um reservatório de 1000 L e foram realizados testes de qualidade para a validação do produto.

As análises para o teor de permanganato de potássio, realizadas por meio de titulação oxirredução, foram acompanhadas diariamente, como na rotina mencionada no passo 1 do item 3.1, para que se obtivesse uma curva quantitativa para a concentração da solução. Foram feitos os testes para a solução preparada na usina de recuperação (modo convencional, com o insumo em pó) e para a solução preparada pelo fornecedor. Os dados foram coletados para o lavador da usina 1. A Figura 24 traz os valores encontrados para a primeira situação.

Figura 24 - Teor de  $\text{KMnO}_4$  da solução preparada na usina de recuperação.



Fonte: Da autora (2021).

A partir dos dados apresentados na Figura 24, é possível constatar que após dez dias a solução apresentou alterações consideráveis devido à absorção de impurezas e outros fatores, como oxidação do  $\text{KMnO}_4$ , sendo necessária a troca do fluido absorvente. É importante evitar que o teor ultrapasse o limite mínimo, para que haja uma garantia da eficiência de lavagem. Sendo assim, a troca é realizada quando os valores encontrados na análise se aproximam de 0,30% p/v, tendo neste caso alcançado o valor de 0,53% p/v após 10 dias de uso da solução. Além disso, observa-se pela Figura 24 que a concentração inicial da solução preparada pelos operadores do sistema não se aproximou muito do limite superior, sendo seu valor inicial 2,10%

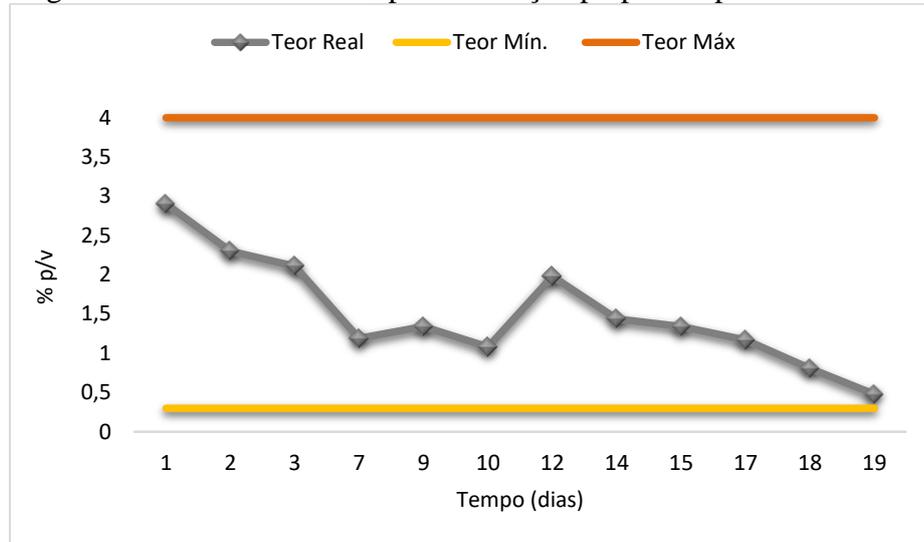
p/v. Esse teor inicial da solução está sujeito a uma grande variabilidade, devido às condições atuais de preparo da solução, como balança sem grande precisão, perdas do produto químico em pó no momento da transferência do balde para o tanque de dosagem, volume impreciso de água e mistura não perfeita que pode deixar resíduo concentrado no fundo do tanque, que, além do desperdício, sobrecarrega sua lavagem posterior.

Pela análise dos dados, verificou-se que do quarto ao sexto dia houve um pequeno aumento do teor de  $\text{KMnO}_4$ . Isso pode ser explicado pela reposição da solução durante a rotina de operação do sistema. Essa reposição é realizada quando o nível da solução no equipamento fica abaixo do mínimo estipulado como ideal para sua operação. Quando o nível abaixa desse limite, podem ocorrer problemas, como a cavitação na bomba de recirculação do sistema, devendo, portanto, ser evitado.

Mesmo que haja uma verificação diária no nível dos lavadores, o sistema está sujeito a problemas como o descrito anteriormente, visto que não há um monitoramento na maior parte do tempo de operação. Este problema poderia ser facilmente resolvido com a implementação de um sistema de monitoramento e controle automáticos. Um controle poderia ser implementado para que os transmissores de nível mandassem um comando de reposição automática assim que a solução atingisse o nível mínimo. Com a implementação desse controle *feedback*, que faz o ajuste de realimentação após o distúrbio na variável nível ocorrer, a confiabilidade da operação aumentaria, evitando-se possíveis avarias nas bombas e problemas de qualidade na lavagem de  $\text{CO}_2$ .

Para fins de comparação e validação da mudança no fornecimento da solução de  $\text{KMnO}_4$ , a Figura 25 traz os dados encontrados para a solução preparada pelo fornecedor e fornecidas em tanques de 1000 L.

Figura 25 - Teor de  $\text{KMnO}_4$  para a solução preparada pelo fornecedor.



Fonte: Da autora (2021).

O teor inicial da solução de  $\text{KMnO}_4$  da curva, apresentada na Figura 25, foi medido no tanque de abastecimento, logo antes de ser iniciado o processo de transferência da solução aquosa para o lavador, a qual já estava pronta para a dosagem. Portanto, pode ser constatado que a solução fornecida não estava no teor nominal máximo permitido. Esse valor inicial foi comparado ao teor no ponto de coleta da solução no lavador, no primeiro dia de recirculação da solução, sendo os teores de  $\text{KMnO}_4$  compatíveis para os dois casos.

Pelo comportamento da curva do teor real na Figura 25, correspondente aos resultados encontrados para a solução de  $\text{KMnO}_4$  preparada pelo fornecedor, também se observam pontos de crescimento do teor real nos dias 9 e 12. A mesma explicação pode ser dada para este caso, tendo sido realizada a reposição de  $\text{KMnO}_4$  devido ao controle de nível do lavador.

Um ponto a ser destacado é o teor inicial da solução, tendo como resultado analítico 2,9% p/v. Esse valor apresenta vantagens quando comparado com o teor inicial para a primeira situação, sendo a solução preparada na planta de recuperação de 2,1% p/v. As vantagens se baseiam no fato de que espera-se que uma solução com teor inicial maior terá uma vida útil proporcionalmente maior. Essa melhora na vida útil da solução é claramente observada na Figura 25, quando comparada à primeira situação (Figura 24), na qual ela foi de 10 dias, com relação à segunda situação, em que levaram-se 19 dias para que a reposição fosse necessária.

No preparo da solução na indústria, poderiam ser buscados maiores teores iniciais, porém se torna difícil essa padronização de forma precisa, devido às condições do sistema de preparo, como já citado anteriormente. Além disso, essa rotina pode ser interposta com outras

atividades no dia a dia do operador, havendo a possibilidade de uma menor atenção na padronização do preparo. Por outro lado, exigências no fornecimento da solução diluída pelo fornecedor, com relação ao teor inicial, podem ser colocadas, sendo estabelecida a necessidade de fornecimento da solução em seu teor nominal (4,0% p/v de  $\text{KMnO}_4$ ), o que poderia aumentar mais ainda sua vida útil. Apesar da possibilidade apresentada possuir acréscimos de custos com transporte, necessidade de um espaço maior e adequado para armazenagem e diminuição no tempo de estocagem do insumo, seria possível um melhor controle e padronização, favorecendo a operação das usinas de recuperação de  $\text{CO}_2$ .

Para avaliar o impacto financeiro que essa mudança implicaria, foi construída a Tabela 7. Os custos de cada tipo de insumo foram avaliados de acordo com o histórico de compra, fazendo aproximações. Os cálculos foram feitos de acordo com o teor nominal da solução, considerando a utilização de 9 kg de  $\text{KMnO}_4$  em pó por dosagem, em cada lavador, e 285 L por dosagem no caso da solução produzida pelo fornecedor. O número de dosagens no ano foi baseado na frequência de troca observada nos testes de qualidade para o teor, ou seja, troca da solução preparada na própria usina de recuperação a cada 10 dias (Figura 24), e troca da solução preparada pelo fornecedor a cada 19 dias (Figura 25).

Tabela 7 – Análise comparativa de custos do  $\text{KMnO}_4$ .

<b>Tipo de insumo fornecido</b>	<b>Preço aproximado</b>	<b>Quantidade necessária por dosagem</b>	<b>Nº de dosagens por ano</b>	<b>Valor anual gasto</b>
KMnO <sub>4</sub> em pó	R\$ 23,8/kg	18 kg	36,50	R\$ 15.636,60
KMnO <sub>4</sub> em solução	R\$ 2,13/L	570 L	19,21	R\$ 23.322,86

Fonte: Da autora (2021).

Considerando os 570 L por dosagem, da solução de  $\text{KMnO}_4$  preparada pelo fornecedor, e a periodicidade de 19 dias entre as dosagens, a reposição do tanque de abastecimento deve ser feita a cada 19 dias para que se mantenha um volume mínimo de 570 L, no caso do reservatório de 1000 L. A transição de um reservatório de 1000 L para outro, deve ser feita ao atingir um nível mínimo, durante uma das dosagens, que não permita a cavitação da bomba de transferência.

Pela Tabela 7, pode ser observado que a substituição da compra do permanganato em pó para a solução aquosa implicaria em gastos maiores com o insumo, tendo um aumento de 49% nesse custo, uma diferença de R\$ 7.686,26 por ano. Contextualizando essa diferença com

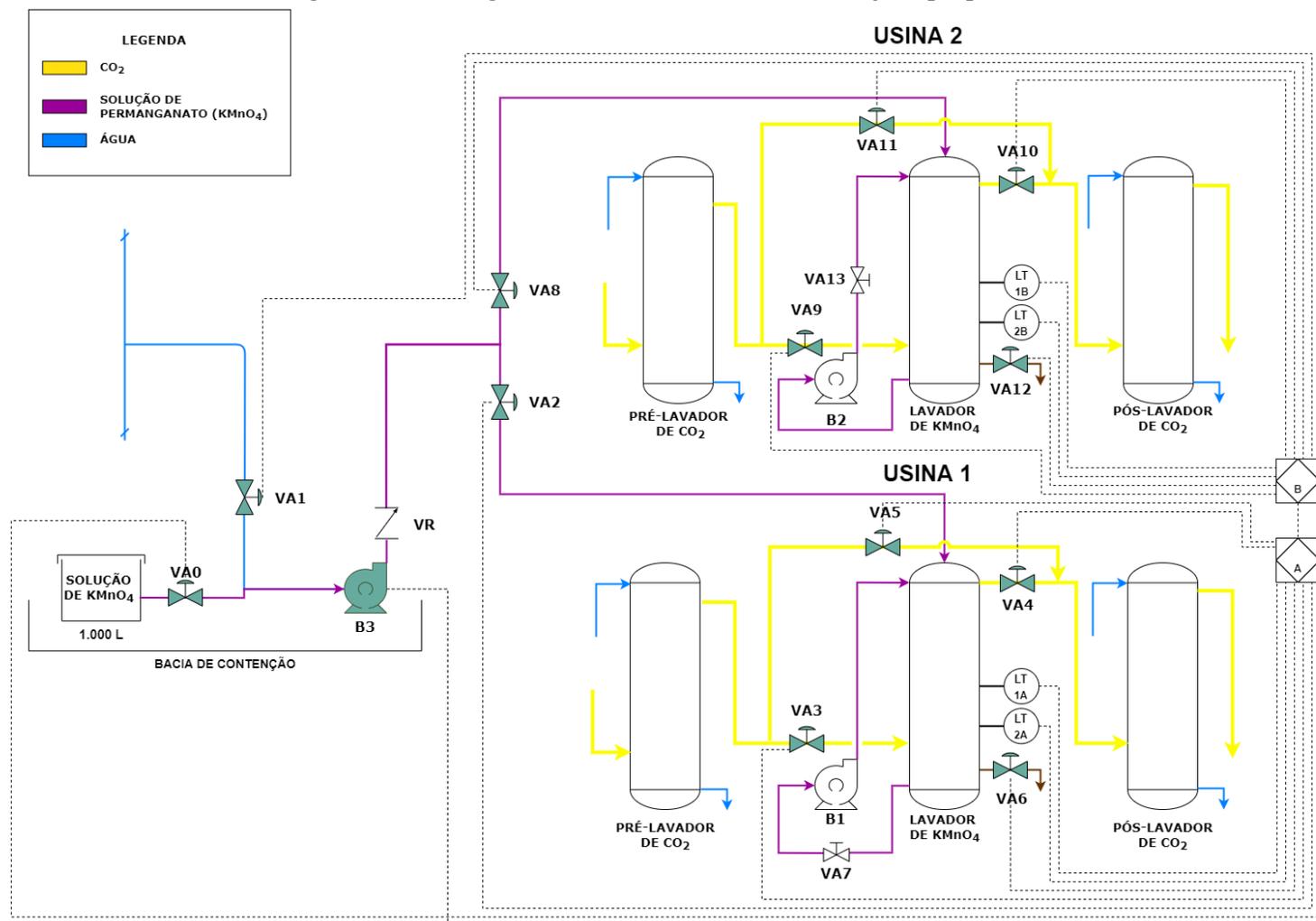
o faturamento anual da indústria em questão, que gira na casa dos milhões de reais, os valores mencionados do custo do insumo representam um impacto financeiro muito ínfimo para a empresa como um todo.

Assim, visando o aumento da produtividade, a melhoria da qualidade, pela redução da variabilidade do teor, e a otimização do uso de insumos e da mão de obra, além da troca do modo de fornecimento do insumo utilizado, aqui identificada como válida, propõe-se neste trabalho a automação da etapa e transferência da solução de  $\text{KMnO}_4$  para os lavadores de  $\text{CO}_2$ , juntamente com adaptações estruturais necessárias para essa melhoria.

#### **4.2 Automação do processo de dosagem**

A partir da visualização do fluxograma atual do processo, Figura 17, foram propostas modificações estruturais e de controle que otimizem a disposição espacial e possibilitem o monitoramento e controle automáticos das usinas de recuperação de  $\text{CO}_2$ , as quais estão descritas abaixo. A Figura 26 apresenta o fluxograma do processo com as modificações propostas.

Figura 26 - Fluxograma do sistema com as otimizações propostas.



Fonte: Da autora (2021).

Com relação às modificações estruturais propostas e apresentadas na Figura 26, primeiro, para a automação do sistema é necessária a troca das válvulas manuais (V) para onze válvulas pilotadas (VA), das treze no total, com atuadores que recebam sinais de comando, representados pelas linhas tracejadas da Figura 26, dos controladores lógicos programáveis (CLP A e B). Essas válvulas podem ser do tipo *on-off* com atuadores pneumáticos, como a demonstrada na Figura 27.

Figura 27 - Válvula borboleta *on-off* com atuador pneumático.



Fonte: Festo (2021).

Outro elemento de controle necessário são os transmissores de nível para os lavadores 1 e 2. Além disso, propõe-se que seja inserida uma terceira bomba, que seja exclusiva para a transferência da solução de  $\text{KMnO}_4$  do tanque de abastecimento para os lavadores. Assim, o sistema de dosagem para uma usina não irá interferir no funcionamento da outra e isso otimiza a operação de ambas, por eliminar o tempo de espera.

A abertura do sistema *by-pass* nos lavadores é um requisito para que a usina de recuperação não tenha que parar sua operação ao ser abastecida com a solução de  $\text{KMnO}_4$ , já que para a troca da solução ser realizada no lavador, o fluxo de  $\text{CO}_2$  deve ser interrompido dentro do equipamento. Ou seja, com o *by-pass*, o fluxo de  $\text{CO}_2$  pode ser apenas desviado e seguir para as outras etapas da recuperação. Portanto, é importante que na usina 2, a qual não possui esse desvio, seja implementado o sistema, permitindo assim uma maior produtividade da planta. Para isso, é necessário a instalação das válvulas VA9, VA10 e VA11, além da interligação de uma nova tubulação para a passagem do gás.

Vale ressaltar que para que sejam realizadas essas modificações, são necessárias alterações de *layout* do trecho do tanque de abastecimento até a entrada dos sistemas de lavagem, sendo feita a extensão do trecho que precisará ser complementada com tubulações de aço inoxidável. Além disso, deve ser feita a alteração da posição do tanque de preparo para um espaço maior, sendo necessária a construção de uma bacia de contenção (Figura 26) que suporte o tanque de abastecimento de 1000 L, que tomará lugar do tanque de preparo. Não se considera aqui efeitos de decantação da solução no tanque de abastecimento, podendo ser evitado por meio da utilização do agitador da solução. Dentro da própria bacia de contenção é possível construir a base que suportará a instalação da nova bomba de transferência B3. Por fim, é necessária uma infraestrutura elétrica de cabeamento, que faça a comunicação das válvulas, instrumentos de controle e bombas com os CLP.

Após as modificações estruturais apresentadas na Figura 26, a proposta é que a automação do sistema seja feita para que ele opere como descrito a seguir.

#### 1. Avaliação da qualidade e quantidade da solução de $\text{KMnO}_4$

A etapa de pesagem e dissolução pode ser eliminada ao trocar o modo de fornecimento do permanganato de potássio, mudando de pó para a compra de um reservatório de 1000 L com a solução já preparada pelo fornecedor, como avaliado anteriormente.

As análises de qualidade da solução nos lavadores continuarão sendo realizadas pelo mesmo procedimento, descrito no subcapítulo 3.2, e com a mesma periodicidade, sendo feitas análises diárias do teor de  $\text{KMnO}_4$ . O operador informará os resultados da titulação no sistema e, havendo a necessidade de troca da solução (teor  $< 0,30\%$  p/v), são disparadas, de forma automática, os comandos para a troca, também automática, da solução  $\text{KMnO}_4$ .

O CLP A (ou B para a usina 2) receberá o comando e mandará um sinal de abertura para as válvulas do sistema de *by-pass*, sendo que VA3 e VA4 (ou VA9 e VA10 para a usina 2) devem ser fechadas e a válvula VA5 (ou VA11) deve ser aberta, para a passagem contínua do gás. Com o bloqueio da corrente gasosa, pode se dar início ao processo de drenagem ao abrir a válvula VA6 (ou VA12).

Ao atingir o nível baixo, o transmissor de nível (LT 2A ou LT 2B) mandará um sinal para o CLP correspondente, retornando um sinal para que as válvulas VA1 e VA2 (ou VA8) abram e a bomba B3 seja acionada, permitindo o enxague do lavador em questão com a entrada de água. Sendo bombeada para os lavadores pela mesma tubulação em que é feita a dosagem da solução de  $\text{KMnO}_4$ , a água limpará os resquícios de  $\text{KMnO}_4$  presentes nas tubulações, conexões e válvulas. Após um tempo pré-determinado, que deverá ser estipulado com testes de

avaliação do tempo necessário para uma boa lavagem, todas as válvulas seriam automaticamente fechadas para que seja iniciada a próxima etapa.

## 2. Transferência da solução de $\text{KMnO}_4$ para o sistema de lavagem 1

Caso o processo de dosagem esteja sendo feito para o lavador 1, a transferência para o sistema de lavagem 1 iniciará logo após a finalização da etapa de lavagem com água. O CLP A mandará sinais para a abertura das válvulas VA0 e VA2, acionando também a bomba B3. A bomba deverá permanecer em operação até o transmissor de nível alto (LT 1A) ser acionado. Ao chegar no nível alto, a bomba deve parar a sua operação imediatamente e as válvulas VA0 e VA2 também devem ser fechadas. O nível alto, além de ser o sinal para o fim da dosagem, impede que haja transbordo da solução, evitando desperdícios do insumo e arraste para os equipamentos seguintes do processo, condição que pode causar danos aos compressores, por exemplo, os quais não podem operar com umidade muito alta.

Para o retorno da operação do equipamento, a bomba B1 deve ser ligada. Na sequência, o *by-pass* deve ser fechado ao abrir as válvulas VA3 e VA4 e fechar a válvula VA5, permitindo assim que o fluxo de  $\text{CO}_2$  volte a recircular pelo lavador 1. Vale ressaltar que nenhuma modificação deve ser feita na válvula VA7, permanecendo aberta durante todo o processo.

A utilização do sistema de *by-pass*, para que a usina de recuperação não pare sua produção, permite que parte do fluxo de  $\text{CO}_2$  seja beneficiado sem essa etapa de lavagem. No entanto, a proporção de gás que ficará sem essa purificação é muito pequena quando comparada a produção diária, sendo essa proporção diluída pela quantidade estocada de dióxido de carbono. Ao mesmo tempo, ao aumentar a eficiência do processo de dosagem, o *by-pass* ficará aberto por um tempo menor, melhorando a eficiência de todo o processo.

## 3. Transferência da solução de $\text{KMnO}_4$ para o sistema de lavagem 2

De forma similar, caso o processo de dosagem esteja sendo feito para o lavador 2, a transferência para o sistema de lavagem 2 também iniciará logo após a finalização da etapa de lavagem com água. O CLP B mandará sinais para a abertura das válvulas VA0 e VA8, acionando também a bomba B3. A bomba deverá permanecer em operação até o transmissor de nível alto (LT 1B) ser acionado. Ao chegar no nível alto, a bomba deve parar a sua operação imediatamente e as válvulas VA0 e VA8 também devem ser fechadas.

Para o retorno da operação do equipamento, a bomba B1 deve ser ligada. Na sequência, o *by-pass* deve ser fechado ao abrir as válvulas VA9 e VA10 e fechar a válvula VA11, permitindo assim que o fluxo de  $\text{CO}_2$  volte a recircular pelo lavador 2.

### 4.3 Melhorias na usina de recuperação de CO<sub>2</sub>

Com a validação da troca do modo de fornecimento do insumo, para a solução aquosa de KMnO<sub>4</sub> já padronizada, e com a automação do processo de lavagem do CO<sub>2</sub> nas usinas de recuperação do gás, espera-se obter seguintes vantagens:

- Redução do contato direto do operador do sistema com o produto químico;
- Eliminação dos riscos ergonômicos do preparo de solução de KMnO<sub>4</sub> e dosagem nos lavadores;
- Otimização de uma rotina semanal de 253 minutos, desconsiderando 371 minutos, dos 624 min totais mapeados na Tabela 6, referentes à coleta da solução e da análise de qualidade que se manteriam os mesmos, para aproximadamente 10 minutos. Esse tempo otimizado consistiria na informação dos resultados da titulação diária no sistema e da verificação do nível do reservatório de 1000 L, visto que o reservatório será móvel e não há a possibilidade de inserir um sensor de nível fixo;

Considerando essa otimização da rotina semanal de 253 minutos para 10 minutos, é possível observar uma economia com relação à mão de obra. Para cálculos da economia, considera-se o tempo anual gasto de um operador, que é de 11.836,43 min, sendo 227 min por semana para mobilização do insumo (que agora seria feito por meio de empilhadeiras), pesagem e preparo da solução. Ou seja, aproximadamente 197,3 horas anuais que seriam economizadas com a troca do modo de fornecimento do insumo. Considerando um salário-base médio dos operadores em questão de R\$ 3.577,20, o custo por hora da mão de obra seria de R\$ 18,97. A economia anual com mão de obra pode ser observada na Tabela 8, juntamente com os outros ganhos e acréscimos financeiros que o projeto implicaria, parcialmente apresentados na Tabela 7.

Outro ganho, apresentado na Tabela 8, é com a economia anual com o gasto de água necessário para cada preparo de solução a partir de KMnO<sub>4</sub> em pó. O cálculo foi baseado no volume gasto de água para cada dosagem, o número de dosagens no ano e o custo atual do m<sup>3</sup> de água para o município no qual se encontra a indústria cervejeira (R\$ 22,08/m<sup>3</sup> de água consumida).

Tabela 8 - Impactos financeiros da implementação do projeto.

<b>Fator de impacto</b>	<b>Impacto financeiro (R\$)</b>
Alteração do modo de fornecimento do insumo	+ 7.686,26
Otimização da mão de obra	- 3.742,78
Economia de água no processo de dosagem	- 254,49

Fonte: Da autora (2021).

Ademais, com relação a impactos financeiros da implementação deste projeto proposto, além de economias mencionadas, devem ser considerados outros fatores. As alterações propostas gerariam economias com manutenções de bombas devido à nível baixo, redução do consumo de energia elétrica por não utilizar o motor do agitador da solução, redução da perda de insumo particulado nas transferências de recipiente, nas etapas de preparo da solução, e principalmente, ganhos com segurança e aumento de produtividade da planta.

Outro ganho de relevância a ser mencionado é a eliminação da geração de resíduos plásticos, provindos das embalagens dos insumos. Anualmente, são consumidos em média 657 kg do insumo em pó, gerando 27 embalagens residuais que quando não reciclados, são descartadas no meio ambiente. Com o fornecimento da solução de  $\text{KMnO}_4$  já preparada pelo fornecedor, as embalagens agora seriam reservatórios de 1000 L retornáveis. Essa modificação significa um ganho ambiental, de grande importância para a empresa, que possui metas de sustentabilidade. Esse, assim como todos os ganhos mencionados anteriormente, são potencializados quando se considera a possibilidade de implementação do projeto nas 30 unidades da indústria cervejeira, que existem no país.

Além dos aspectos já mencionados, devem ser levados em consideração os acréscimos no custo de transporte e de armazenamento do insumo, os custos de implementação do projeto (materiais, mão de obra especializada para corte e solda das tubulações e mão de obra para a automação e instalação elétrica), custos de depreciação e de manutenção, entre outros. Assim, para a avaliação consolidada da viabilidade do projeto é necessária uma análise econômica mais aprofundada, a qual é apontada como sugestão para trabalhos futuros.

Por fim, o projeto poderia ser implementado em etapas, sendo realizada primeiro a troca do fornecimento do insumo e, posteriormente, as alterações estruturais e de automação. Dessa forma, a implementação do projeto geraria menos impacto a curto prazo, tanto estrutural quanto financeiro, e bons resultados já viriam logo na primeira fase.

As propostas estruturadas através deste trabalho são claros exemplos de implementação da indústria 4.0, a qual é de extrema importância em meio ao mercado competitivo, que se

mantém em constante evolução, na qual está inserida a cervejaria que foi objeto deste estudo. Com a implementação deste projeto, objetivos fundamentais da indústria 4.0 são alcançados, como o aumento de eficiência e produtividade, através da automação de etapas envolvidas nos processos da usina de recuperação de CO<sub>2</sub>, o que impacta na cervejaria como um todo. Ademais, é atingida a simplificação de processos e a otimização da linha de produção e das rotinas de manutenção, além de contribuir para um desenvolvimento ambiental sustentável, ao potencializar a neutralização de um gás de efeito estufa. Ademais, cabe ressaltar que as ideias aqui apresentadas se estendem para outros setores, além das indústrias de cerveja, dada a variabilidade de aplicações do CO<sub>2</sub> (e outros gases) em diferentes processos industriais.

## 5 CONCLUSÃO

A partir do acompanhamento dos processos presentes em uma planta de recuperação de CO<sub>2</sub> da indústria cervejeira em estudo, foram propostas alterações para uma das etapas de lavagem desse gás. Com uma avaliação detalhada do processo de dosagem de permanganato de potássio, utilizado na lavagem do gás, foram encontradas oportunidades de otimização. Foi proposta a alteração do modo de fornecimento do insumo, da forma em pó para a compra do produto químico já diluído, sendo a alteração validada, e um projeto para a automação desse procedimento.

Com a implementação do projeto proposto, haverá uma redução do contato direto do operador com o produto químico, reduzindo riscos à saúde dos funcionários, além de haver eliminar os riscos ergonômicos relativos ao preparo de solução de KMnO<sub>4</sub> e dosagem nos lavadores. Ademais, haverá a otimização de uma rotina semanal de 253 minutos para aproximadamente 10 minutos, gerando um aumento considerável de produtividade de mão de obra. Além disso, com a implementação do sistema de dosagem proposto, haverá um controle automático de nível, importante para que não haja problemas de cavitação nas bombas, evitando manutenções e substituições por deterioração forçada, e de transbordamento dos lavadores, evitando desperdício da solução e seu arraste para os equipamentos seguintes. Por fim, o projeto contribui para o aumento da segurança e da eficiência operacional, além de favorecer um melhor controle de qualidade e resultar em um processo ambientalmente mais sustentável, pela redução de resíduos plásticos e da emissão de um gás de efeito estufa na atmosfera.

Foi realizado também um levantamento inicial de custos para a alteração do modo de fornecimento do permanganato de potássio. No entanto, para a validação consolidada da viabilidade do projeto, é necessária uma análise econômica mais aprofundada, visto que há diversos outros fatores a serem levados em consideração, sendo sugerida como tema para um trabalho futuro.

Em conclusão, os objetivos propostos neste trabalho de conclusão de curso foram cumpridos. Além da proposta de otimização do processo em uma usina de recuperação de CO<sub>2</sub> da indústria cervejeira, foi estruturada uma revisão teórica sobre o tema. De modo que este texto pode auxiliar futuros pesquisadores, tendo em vista a pouca quantidade de literatura técnica sobre este assunto.

## REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Gases medicinais** – Informações gerais. 18 nov. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/medicamentos/gases-medicinais/informacoes-gerais>. Acesso em: 12 ago. 2021.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Gases medicinais** - resolução nº 70, de 1 de outubro de 2008. Disponível em: [https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2008/res0070\\_01\\_10\\_2008.html](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2008/res0070_01_10_2008.html). Acesso em: 14 ago. 2021.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Resolução ANP nº 16, de 17 de junho de 2008**. Disponível em <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=109588>. Acesso em: 23 set. 2021.
- AGÊNCIA PAULISTA DE PROMOÇÃO DE INVESTIMENTOS E COMPETITIVIDADE (INVESTSP). **White Martins inaugura em São Paulo maior planta de produção de gases da América do Sul**. São Paulo, 07 jan. 2021. Disponível em: <https://www.investe.sp.gov.br/noticia/white-martins-inaugura-em-sao-paulo-maior-planta-de-producao-de-gases-da-america-do-sul/>. Acesso em: 16 ago. 2021.
- AGNESINI, M. V. **Estudo da neutralização da emissão de gases do efeito estufa na escola de engenharia de Lorena**. 2012. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.
- ALEXANDRE, A. F. F. **Projecto de recuperação CO<sub>2</sub> a partir das unidades de Steam Methane Reforming da refinaria de Sines**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Superior Técnico de Lisboa, Lisboa, 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA CERVEJA (CERVBRASIL). **Dados estatísticos do mercado cervejeiro**. 2018. Disponível em: [http://www.cervbrasil.org.br/novo\\_site/mercado-cervejeiro/](http://www.cervbrasil.org.br/novo_site/mercado-cervejeiro/). Acesso em: 29 ago. 2021.
- ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 7. ed. Porto Alegre: Bookman, 2018. 830 p.
- BACCAN, N. et al., **Química analítica quantitativa elementar**. 3. ed. São Paulo: Edgar Blucher, 2004. 324 p.
- BANDEIRA, R. A. D. M.; MAÇADA, A. C. G. Tecnologia da informação na gestão da cadeia de suprimentos: o caso da indústria gases. **Produção**, Porto Alegre, v. 18, n. 2, p. 287-301, dez. 2008.
- BARBOSA, M. **Produção brasileira de cerveja sobe 2,9 pontos em 2020 e retoma patamar de 2014**. 22 ago. 2021. Disponível em: <https://www.poder360.com.br/economia/producao-brasileira-de-cerveja-sobe-29-pontos-em-2020-e-retoma-patamar-de-2014/>. Acesso em: 21 out. 2021.

BARBOSA, R. C. **Estudo do aproveitamento de resíduo de mineração rico em calcário para produção de cal e captura de dióxido de carbono**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

BEISE, M. **Automação industrial aliada à produção enxuta**: Caminhos para melhoria e otimização de processos. Dissertação (Mestrado em Sistemas e Processos Industriais) - Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2016.

BERNARDES, G. C.; FRANÇA, M. F. B. **Controle de temperatura na produção de cerveja artesanal**. 2017. Disponível em: <https://repositorio.uniube.br/bitstream/123456789/564/1/Monique%20Francine%20Balduino%20Fran%C3%A7a%20e%20Gustavo%20Caetano%20Bernardes.pdf>. Acesso em: 12 nov. 2021.

BIZZO, W. A. **Geração, distribuição e utilização de vapor**. Apostila de Curso - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003. Disponível em: <http://www.fem.unicamp.br/~em672/GERVAP0.pdf>. Acesso em: 29 set. 2021.

BLOM, T. J.; INGRATTA, W. S. F.; KHOSLA, S. Carbon dioxide in Greenhouses. **Factsheet**, OMAFRA, v. 290, n. 27, p. 1-16, fev. 2012. Disponível em: <http://www.omafra.gov.on.ca/english/crops/facts/00-077.htm>. Acesso em: 29 set. 2021.

CERQUEIRA, B. C. et al. Oxigênio no contexto da covid-19: o que sabemos sobre a molécula que respiramos e o papel central da química. **Química Nova**, Salvador, v. 5, n. 1, p. 1-11, jun. 2021.

CIANI, M.; BECO, L.; COMITINI, F. Fermentation behaviour and metabolic interactions of multistarter wine yeast fermentations. **International Journal of Food Microbiology**, Ancona, v. 108, n. 2, p. 239-245, fev. 2006.

DALMORO, M.; FELL, G. Dimensões artesanal e massificada na construção do mercado cervejeiro. **Revista de Administração de Empresas**, Lajeado, v. 60, n. 1, p. 47-58, fev. 2020.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Demanda de gás natural nos mercados nacional e internacional**: Horizonte 2020-2030. Dez. 2020. Disponível em: <https://bitly.com/NxliNF>. Acesso em: 21 out. 2021.

EXPERT MARKET RESEARCH (EMR). **Global industrial gases market outlook**. Sheridan, 2021. Disponível em: <https://www.expertmarketresearch.com/reports/industrial-gases-market>. Acesso em: 17 ago. 2021.

FERREIRA, G. A. L.; MÓL, G. D. S.; SILVA, R. R. D. Criogenia e supercondutividade. **Química Nova na Escola**, Brasília, v. 1, n. 3, p. 1-3, mai. 1996.

FESTO. **Válvula borboleta KVZA**. 2021. Disponível em: <https://bitly.com/XGi76I>. Acesso em: 05 nov. 2021.

FREITAS, A. C. D. **Análise termodinâmica de processos de reforma do metano e da síntese Fischer-Tropsch**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

FREITAS, A. G. D. Relevância do mercado cervejeiro brasileiro: Avaliação e perspectivas e a busca de uma Agenda de Regulação. **Pensamento e Realidade**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 22-33, jan. 2015.

GUIMARÃES, M. A. D. **Aplicação do modelo para SCM de Aragão nas cadeias de suprimentos de um fabricante de gases industriais**. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Industrial) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Indústrias de transformação**: fabricação de classes industriais. 2021. Disponível em: <https://bityli.com/Hcspvp>. Acesso em: 11 ago. 2021.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Carbon dioxide capture and storage**. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 442 p.

KIMBALL, B. A. Carbon dioxide and agricultural yield: an assemblage and analysis of 430 prior observation. **Agronomy Journal**, [s. l.], v. 75, n. 5, p. 779-788, 1993.

KIMBALL, B. A. et al. Effects of free air CO<sub>2</sub> enrichment on energy balance and evapotranspiration of cotton. **Agricultural Forest and Meteorology**, [s. l.], v. 70, n. 1/4, p. 259-278, 1994.

KIRIN HOLDINGS. **Kirin Beer University Report Global Beer Production by Country in 2018**. 3 out. 2019. Disponível em: [https://www.kirinholdings.com/en/newsroom/release/2019/1003\\_01.html](https://www.kirinholdings.com/en/newsroom/release/2019/1003_01.html). Acesso em: 21 out. 2021.

KRAUSE, P. B. **Estudo de alternativa de transporte de CO<sub>2</sub> em dutos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

KUNZE, W. **Technology brewing and malting**. 6th ed. Berlin: VLB, 2019. 948 p.

LIDE, D. R. **Handbook of chemistry and physics**. 84th ed. Florida: CRC Press, 2004. 2475 p.

LOPES, M. F. **Metodologia analítica físico-química**: análises de permanganato de potássio. Padrão Técnico. Ambev, 2017.

MADDOX, R. N.; MORGAN, D. J. **Gas conditioning and gas treating**. Campbell Petroleum Series, USA, v. 4, 498 p. 1998.

- MAIA, J. L. P. **Separação e captura do dióxido de carbono em instalações marítimas de produção de petróleo**. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Sanitária) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- MASSAROTI, A. **Reposição de permanganato potássio**. Treinamento Operacional. Ambev, 2019.
- MELLO, L. **Seis sigma**: análise metodológica de implantação em uma empresa industrial. Niterói: Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2003.
- MERRIAM-WEBSTER; INC. **Merriam Webster Thesaurus**. 1. ed. Springfield: Merriam-Webster Inc., 2006. 800 p.
- MILLER, G. T.; SPOOLMAN, S. E. **Ciência ambiental**. Tradução All Tasks. 2. ed. Boston: Cengage Learning, 2015. 576 p.
- MONDAL, M. K.; BALSORA, H. K.; VARSHNEY, P. Progress and trends in CO<sub>2</sub> capture/separation technologies: A review. **Energy**, Aalborg, v. 46, n. 2012, p. 431-441, ago. 2012.
- MORO, D. B. **Captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>**. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- OLAJIRE, A. A. CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications: A review. **Energy**, Aalborg, v. 35, n. 6, p. 2610-2628, jun. 2010.
- OLIVEIRA, R. **Introdução ao gás carbônico (CO<sub>2</sub>)**. Treinamento Operacional. Ambev, 2018.
- OLIVIER J.; MAENHOUT J. G.; PETERS J. **Trends in global CO<sub>2</sub> emissions**. PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, 2012.
- PACHECO, F. G. **Estudo da captura de dióxido de carbono por misturas de hidróxido de cálcio e óxido de magnésio em baixas temperaturas**. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- PACHIONE, R. Especialização é a tática da moda do setor. **Química e Derivados On. Line**, [s. l.], v. 420, 2003.
- PAGAMISSE, F. A.; PALLADINO, M. F. CO<sub>2</sub> e sua contribuição para o grande desenvolvimento das indústrias de bebidas carbonatadas e suas principais aplicações nas indústrias brasileiras. **Revista Engenho**, Jundiaí, v. 6, n. 1, p. 1-19, set. 2012.
- PINO, J. C.; KRÜGER, V.; FERREIRA, M. **Poluição do ar**. Apostila de Curso - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.
- PINTO, J. M.; BOTREL, T. A.; MACHADO, E. C. Uso de dióxido de carbono na agricultura. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 30, n. 4, p. 919-925, jan. 2000.

PIRES, B. P. **Redução do impacto de efeitos termodinâmicos na elevação da pressão interna e nas perdas de gás de um tanque criogênico**. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

RAVAGNANI, A. T. F. S. G; LIGERO, E. L.; SUSLICK, S. B. CO<sub>2</sub> sequestration through enhanced oil recovery in a mature oil field. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Campinas, v. 65, n. 4, p. 129-138, jan. 2009.

SANTIN, M. F. C. de L; ALVIM, A. M. Os impactos do crescimento econômico sobre o aquecimento terrestre: a contribuição dos países em desenvolvimento. **CEPE Econômica**, Santa Cruz do Sul, v. 1, n. 1, p. 1-6, jan. 2007.

SANTOS, D. S. **Análise comparativa de tecnologias de separação de CO<sub>2</sub> no processamento de gás natural**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SANTOS, R. N. **O setor de gases industriais não é para incautos, viu?** E-Gases, São Paulo, 29 ago. 2019. Disponível em: <http://rssantosconsultoria.com.br/e-gases/o-setor-de-gases-industriais-nao-e-para-incautos-viu>. Acesso em: 17 ago. 2021.

SHREVE, R. N.; BRINK JUNIOR, J. A. **Indústrias de processos químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S. A., 1980. 717 p.

SILVA, C. D. S. P. et al. Gases industriais: transporte, manuseio, cuidados e análise de risco. **Pesquisa e Ação**, São Paulo, v. 5, n. 2, p. 1-26, jun. 2019.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DA CERVEJA (SINDICERV). **O setor em números**. Disponível em: <https://www.sindicerv.com.br/o-setor-em-numeros/>. Acesso em: 1 out. 2021.

SLOTTE M.; ROMÃO I.; ZEVENHOVEN R. Integration of a pilot-scale serpentinite carbonation process with an industrial lime kiln. **Energy**, Finlândia, v. 62, p. 142-149, 2013.

SONGOLZADEH, M. et al. Carbon dioxide separation from flue gases: a technological review emphasizing reduction in greenhouse gas emissions. **The Scientific World Journal**, Iran, v. 2014, n. 1, p. 1-34, fev. 2014.

SPIGARELLI, B. P.; KAWATR, S. K. Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, Minnessota, v. 1, n. 2013, p. 69-87, jan. 2013.

VANRELL, E. H. S. **Aquecimento global: Estudo bibliográfico das tecnologias de captura de CO<sub>2</sub>**. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

WHITE MARTINS a. **Suprimento e logística**. 2021 a. Disponível em: <https://www.praxair.com.br/services/industrial-gas-supply-and-management>. Acesso em: 16 ago. 2021.

WHITE MARTINS b. **Dióxido de carbono**. 2021 b. Disponível em: <https://www.praxair.com.br/gases/buy-liquid-or-compressed-carbon-dioxide-gas/?tab=mercados-atendidos>. Acesso em: 28 set. 2021.

YU, C. H.; HUANG, C. H.; TAN, C. S. A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption and adsorption. **Aerosol and Air Quality Research**, [s. l.], v. 12, n. 5, p. 745–769, 2012.

ZUCATELLI, P. J. et al. **Simulação do sequestro geológico do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)**. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis. Anais [...]. Florianópolis, p. 1-8, 2014.