

O Acordo

MERCOSUL UNIÃO EUROPEIA

Uma inserção internacional estratégica para o Brasil *por Denise Mazzaro Naranjo*

E MAIS

**CRISTALIZAÇÃO ASSISTIDA
POR DESTILAÇÃO COM
MEMBRANAS:**
Concepção, aplicações,
perspectivas e limitações

TRI-REFORMA:
Produção de hidrogênio e
gás de síntese a partir da
utilização de CO₂ oriundo de
gases de fontes fósseis

EVENTOS

O XXIII Congresso Brasileiro
de Engenharia Química -
COBEQ - será realizado em
Gramado/RS



A Associação Brasileira de Engenharia Química (ABEQ) é uma sociedade sem fins lucrativos que congrega pessoas e empresas interessadas no desenvolvimento da Engenharia Química no Brasil.

Há mais de quatro décadas a ABEQ desempenha importante papel na valorização dos profissionais e estudantes da engenharia química em nosso país, bem como na divulgação da engenharia química e de sua contribuição para a melhoria da qualidade de vida dos cidadãos.

A ABEQ oferece ainda uma variedade de serviços que ajudam a comunidade de engenharia química a melhor posicionar-se quanto aos desafios do presente e do futuro nas áreas tecnológica, científica e de ensino.

Nossos Serviços

CURSOS: ABEQ oferece diversos cursos de extensão.

CONGRESSOS: COBEQ - Congresso Brasileiro de Engenharia Química.

ENBEO - Encontro Brasileiro sobre o Ensino de Engenharia Química.

COBEQ-IC - Congresso Brasileiro em Iniciação Científica de Engenharia Química.

SINAFERM - SHEB - Simpósio Nacional de Bioprocessos e Seminário de Hidrólise Enzimática de Biomassa.

PRÊMIO: Prêmio Incentivo à Aprendizagem, dedicado aos melhores formandos dos cursos de Engenharia Química.

Publicações



Brazilian Journal of Chemical Engineering: periódico trimestral que publica artigos científicos em inglês.



Boletim Informativo: é uma edição mensal, buscando transmitir notícias relevantes sobre Engenharia Química no Brasil e Exterior.



Revista Brasileira de Engenharia Química: a publicação quadrienal promove o debate sobre questões relacionadas à engenharia química e suas relações com a sociedade.

REGIONAIS: Aqui você encontra informações sobre atividades das regionais da ABEQ.

REGIONAL BAHIA
regionalba@abeq.org.br

REGIONAL PARÁ
regionalpa@abeq.org.br

REGIONAL RIO DE JANEIRO
regionalrj@abeq.org.br

REGIONAL RIO GRANDE DO NORTE
regionalrn@abeq.org.br

REGIONAL RIO GRANDE DO SUL
regionalrs@abeq.org.br

REGIONAL SÃO PAULO
regionalsp@abeq.org.br

ASSOCIE-SE: Para associar-se à ABEQ basta indicar a uma das modalidades de sócio. Além da carteira de sócio o associado passa a usufruir de vantagens exclusivas da ABEQ. Como desconto em Cursos, Seminários e Congressos promovidos pela ABEQ. Convênios com Livrarias, Escolas de Idiomas, entre outros descontos que chegam até 20% na apresentação da carteirinha.

SÓCIOS COOPERADORES



SÓCIOS COLETIVOS



MENSAGEM DO PRESIDENTE

Caros Abequianos,

Este número da Rebeq traz três matérias que tratam de assuntos que de certa forma dizem respeito ao futuro.

A primeira matéria é sobre o acordo mercosul-união europeia. Nesta matéria faz-se um histórico da negociação deste acordo e discute-se sobre os próximos passos e como isso pode nos afetar. Já as outras duas matérias falam de processos, vamos dizer, intensificados, que permitem realizar melhor, de maneira mais econômica, o que seria realizado através de processos convencionais. Estes processos são a cristalização assistida por destilação por membranas e a tri-reforma. Convido todos a lerem estas matérias para ficar a par das vantagens e desvantagens destes processos em relação aos processos tradicionais, mostrando que existem sempre possibilidades de melhoria de processos. Todos as matérias foram escritas por especialistas reconhecidos nas suas respectivas áreas que nos mostram um futuro promissor.

Em tempos de futuro, vale informar também que a Abeq está mudando, e que a partir do mês do outubro voltará para a casa onde nasceu: a USP. Sendo assim, a Abeq encerrará o período em que viveu no Centro de São Paulo, convivendo de perto com o gabinete do prefeito, que ficava em frente ao nosso escritório.

Para falar ainda mais de futuro, aproveito para lembrar que em 2020 o nosso COBEQ será realizado em Gramado-RS, organizado pelo pessoal da Universidade Federal de Santa Maria sob a Presidência do Professor Guilherme Luiz Dotto. Reserve a data:

07 A 11 DE SETEMBRO DE 2020

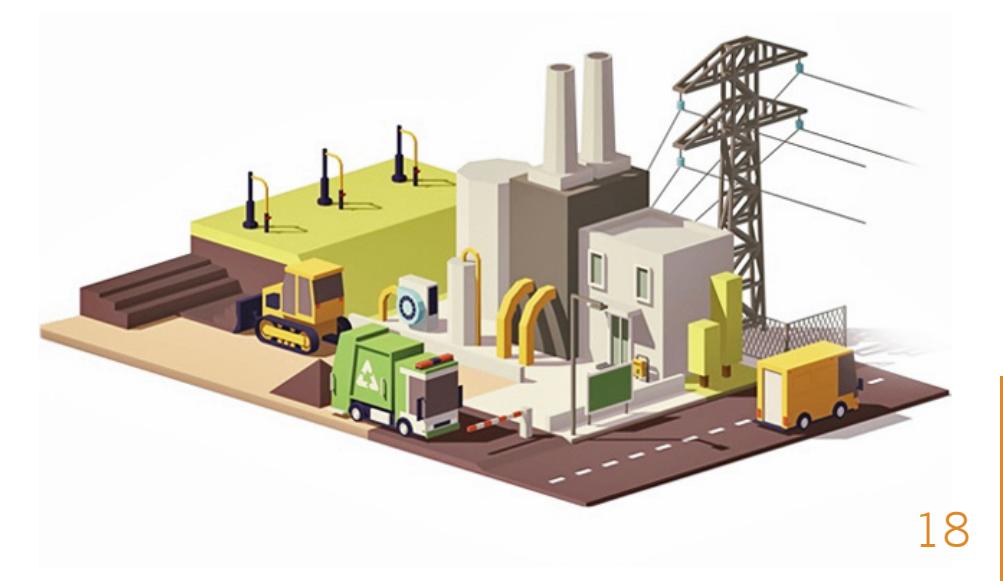
Vai ser muito bom!!!



Galo Antonio Carrillo Le Roux

Presidente da ABEQ

ÍNDICE



ARTIGOS

- 12** Acordo Mercosul - União Europeia, uma inserção internacional estratégica para o Brasil
- 7** Cristalização assistida por destilação com membranas: concepção, aplicações, perspectivas e limitações
- 18** Tri-reforma: produção de hidrogênio e gás de síntese a partir da utilização de CO₂ oriundo de gases de fontes fósseis

EVENTOS

- 17** COBEQ 2020

SOBRE A ABEQ

A ABEQ E VOCÊ

Associando-se à ABEQ você impulsiona sua carreira profissional e se posiciona melhor frente aos novos desafios que a sociedade impõe sobre a profissão.

A ABEQ lhe oferece múltiplas oportunidades de relacionamento a elite de profissionais da academia e da indústria. Também lhe dá acesso a informação científica e tecnológica de ponta e lhe oferece oportunidade de participação ativa na comunidade de engenharia química.

Confira:

- Oportunidades de contatos com colegas, associações, universidades, empresas e entidades governamentais.
- Organização de encontros nas áreas científica, tecnológica e de ensino que mobilizam cerca de 3000 profissionais.
- Organização de cursos de extensão e apoio a cursos de terceiros.
- Acesso a publicação científica trimestral com o respeitável índice de impacto 0,4 (Web of Knowledge), a revista técnico-comercial formato digital e um boletim eletrônico de notícias distribuído para mais de 110 mil contatos.
- Valorização do profissional através de prêmios para estudantes, formandos e pós-graduandos.



FALE CONOSCO

Tem alguma dúvida ou quer mais informações sobre a ABEQ?
Contribua com opiniões, ideias e depoimentos.

Telefone: (11) 3091-2246

2ª a 6ª feira das 9 às 17 horas.

E-mail: rebeq@abeq.org.br

Os artigos assinados, declarações dos entrevistados e publicidade não refletem necessariamente a opinião da ABEQ. É proibida a reprodução total ou parcial de textos e fotos sem prévia autorização. A Revista Brasileira de Engenharia Química é propriedade da ABEQ - Associação Brasileira de Engenharia Química, conforme certificado 1.231/0663-032 do INPI.

REVISTA BRASILEIRA DE ENGENHARIA QUÍMICA

Publicação da Associação Brasileira de Engenharia Química

Vol. 35 - n° 2 | 2019 - 3º quadrimestre | ISSN 0102-9843



Editor

Galo Carrillo Le Roux

Secretaria Executiva

Bernadete Aguilar Perez

Editor Associado

André Bernardo

Produção Editorial

BEESOFT - www.beesoft.com.br

Redação, Correspondência e Publicidade

Av. Prof. Luciano Gualberto, 380 - Cidade Universitária - CEP: 05508-010 - São Paulo - SP | Tel.: (11) 3091-2246

ABEQ - GESTÃO 2018-2020

CONSELHO SUPERIOR

Argimiro Resende Secchi, Gorete Ribeiro de Macedo, Hely de Andrade Júnior, Lincoln Fernando Lauschtenlager Moro, Marcelo Martins Seckler, Maria Cristina Silveira Nascimento, Mauro Ravagnani, Marcio Tavares Lauria, Ricardo de Andrade Medronho, Selene Maria de A.G.U. de Souza, Suzana Borschiver

DIRETORIA

Galo Antonio Carrillo Le Roux - Diretor Presidente

André Bernardo - Diretor Vice-Presidente

Guilherme Guedes Machado - Diretor Vice-Presidente

Ricardo da Silva Seabra - Diretor Vice-Presidente

José Ermírio de Moraes - Diretor Secretário

Bruno Faccini Santoro - Diretor Tesoureiro

REGIONAIS

Bahia

Luiz Antonio Magalhães Pontes - Diretor Presidente

Ana Cláudia Gondim de Medeiros - Diretora Vice-Presidente

Pará

Fernando Alberto Sousa Jatene - Diretor Presidente

Pedro Ubiratan de Oliveira Sabaa Sur - Diretor Vice-Presidente

Rio de Janeiro

Elcio Ribeiro Borges - Diretor Presidente

Claudinei de Souza Guimarães

- Diretor Vice-Presidente

Rio Grande do Norte

Everaldo Silvino dos Santos - Diretor Presidente

André Luis Lopes Moriyama - Diretor Vice-Presidente

Rio Grande do Sul

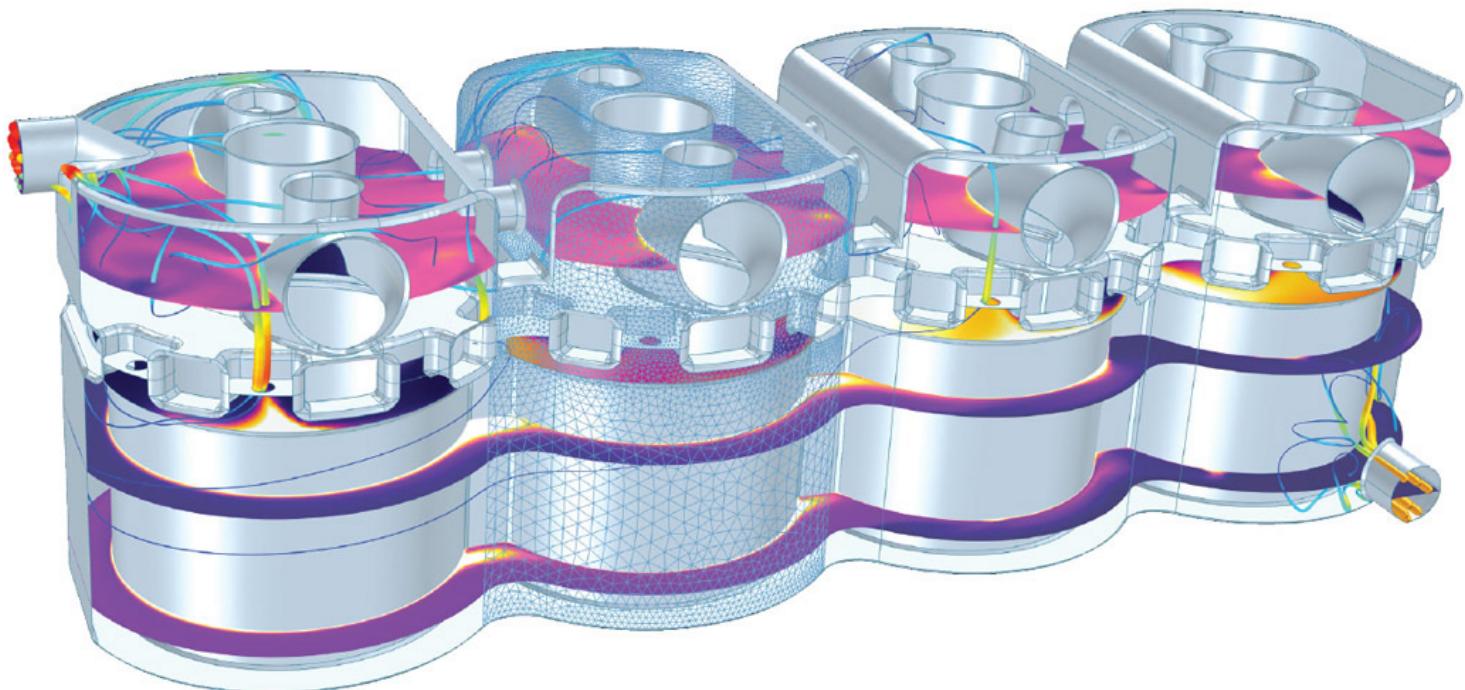
Jorge Otávio Trierweiler - Diretor Presidente

São Paulo

Carlos Calvo Sanz - Diretor Presidente

Denise Mazzaro Naranjo - Diretora Vice-Presidente

A Modelagem de fluidos acaba de ficar mais fácil.



Visualização da temperatura do fluido de arrefecimento e das linhas de fluxo nos canais de resfriamento do bloco de um motor com quatro cilindros.

Imagine poder usar modelos termodinâmicos de um banco de dados integrado em simulações de reações químicas, escoamentos, transporte de massa e calor e sistemas com múltiplas fases. Ao fazer isso, em alguns casos, o tempo de modelagem poderia ser reduzido de vários dias para apenas alguns minutos. No COMSOL Multiphysics®, isso é possível.

O software COMSOL Multiphysics® é usado para simular projetos, dispositivos e processos em todas as áreas da engenharia, manufatura e pesquisa científica. Veja como você pode aplicá-lo na modelagem de líquidos e gases.

br.comsol.com/c/6qm8

 COMSOL

CRISTALIZAÇÃO ASSISTIDA POR DESTILAÇÃO COM MEMBRANAS: CONCEPÇÃO, APLICAÇÕES, PERSPECTIVAS E LIMITAÇÕES

BREVE HISTÓRICO

Assim como diversos avanços científicos, o uso de membranas no campo da cristalização foi descoberto por acaso. O conceito geral de utilizar uma membrana entre duas fases (líquido-líquido ou gás-líquido) para produzir um sólido surgiu em 1917 quando Kober observou a nucleação espontânea em um experimento que tinha como objetivo evaporar solvente de soluções aquosas de sulfato de amônio e ácido clorídrico (KÖBER, 1995). A remoção de água provocou o aumento da concentração dos sais e subsequente supersaturação até a cristalização. Os mesmos resultados foram comprovados anos depois por Tauber e Kleiner, em 1932, usando membranas poliméricas de nitrocelulose (TAUBER; KLEINER, 1932). No entanto, a elevada espessura das membranas e o controle insuficiente das condições operacionais, levou este campo a permanecer inexplorado durante anos. Somente na década de 80 os estudos de cristalização por membranas foram retomados graças ao desenvolvimento de membranas específicas para o tratamento de água e a diversos trabalhos relatando problemas com incrustação (comumente conhecido pelo termo em inglês *fouling*). Esses problemas estão associados principalmente com a perda de permeabilidade do meio poroso pela precipitação indesejada de inorgânicos, como CaCO₃, CaSO₄, SiO₂, entre outros. Cabe salientar que estudos versando sobre fouling e sobre cristalização por membranas abordam os mesmos fenômenos, mas com focos distintos; enquanto os primeiros visam evitar, os segundos visam promover a cristalização (CHABANON; MANGIN; CHARCOSSET, 2016).

Dessa forma, por volta dos anos 2000 o termo cristalização assistida por destilação com membranas (em inglês, *Membrane Distillation Crystallization*, ou, simplesmente, MDC) foi então concebido para definir o conceito inovador pelo qual a nucleação e o crescimento de cristais são realizados de forma bem controlada, a partir de uma solução subsaturada, em que promove-se a supersaturação através da operação

de destilação com membranas (CURCIO; CRISCUOLI; DRIOLI, 2001b).

PRINCÍPIOS DE OPERAÇÃO

O processo de MDC consiste em uma extensão do conceito de destilação com membranas (*Membrane Distillation* ou MD). Na MD, uma membrana porosa com característica líquido repelente age como uma barreira física entre uma corrente de alimentação e outra de permeado. A imposição de um gradiente de pressão de vapor faz com que ocorra a evaporação do componente mais volátil do lado da alimentação e, posterior, transporte para o lado do permeado através dos poros da membrana.

Assim sendo, no caso de sistemas aquosos, membranas hidrofóbicas microporosas são tipicamente empregadas e, através do aquecimento da alimentação, promove-se um gradiente de pressão de vapor d'água em relação ao lado do permeado. Através dessa força motriz, ocorre a evaporação da água na interface líquido-vapor e, posterior difusão de vapor através dos poros da membrana. Vale destacar que somente vapor penetra nos poros da membrana, uma vez que o molhamento desses ocasionaria uma contaminação do permeado com a solução de alimentação. Dessa forma, o vapor difundido é coletado no lado do permeado em cinco configurações possíveis (**Figura 1**).

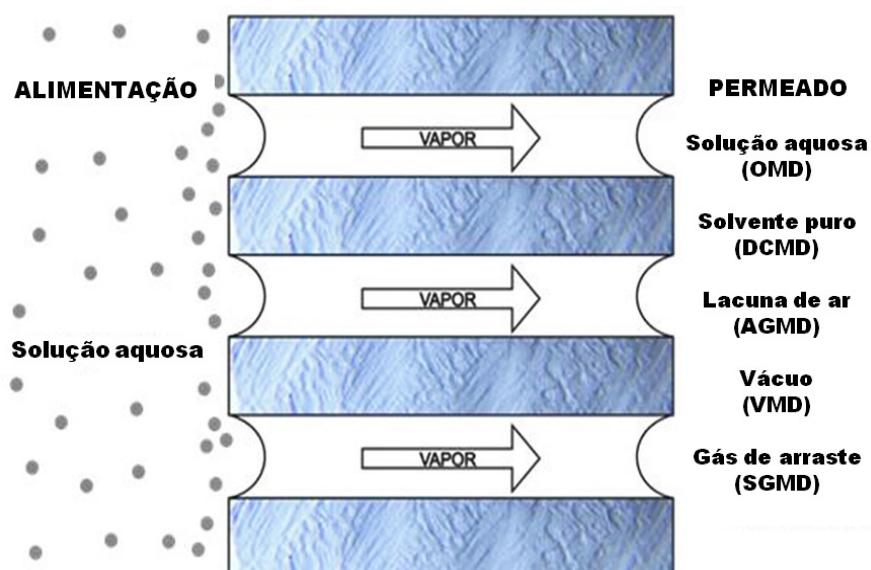


Figura 1. Esquema geral das configurações de MD
Fonte: adaptado de (CURCIO; DRIOLI, 2005)

A semelhança entre as configurações apresentadas é o contato direto entre a alimentação e a membrana. Já as diferenças consistem no método pelo qual o vapor d'água é recuperado no lado do permeado. Na DCMD (sigla do inglês *Direct Contact Membrane Distillation*), o vapor condensa diretamente na água pura que circula no lado do permeado; na OMD (*Osmotic Membrane Distillation*), o vapor condensa diretamente em uma solução aquosa, análogo à DCMD; na AGMD (*Air Gap Membrane Distillation*), uma lacuna de ar é introduzida para arrastar o vapor para um condensador externo; na VMD (*Vacuum Membrane Distillation*), vácuo é mantido no lado permeado para remover o vapor para um condensador externo; e, na SGMD (*Sweeping Gas Membrane Distillation*), utiliza-se um gás inerte para arrastar o vapor, análogo à AGMD. Independentemente da configuração, se a etapa de concentração na MD for estendida até concentrações elevadas, a saturação pode ser superada e a cristalização do soluto ocorrer, que é o princípio operacional da MDC (DRIOLI, E, 2018; GRYTA, 2005; RUIZ SALMÓN; LUIS, 2018).

Dessa maneira, as características das membranas são cruciais para uma operação eficaz do processo MDC. Assim, os parâmetros de projeto das membranas exercem forte influência nos fenômenos de transporte associados. Portanto, é desejável que as membranas apresentem baixa resistência à transferência de massa para facilitar o transporte de vapor; baixa condutividade térmica para reduzir a perda de força motriz; boa estabilidade térmica em temperaturas extremas, se a aplicação exigir; e alta resistência a produtos químicos, como ácidos e bases, se a aplicação exigir (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012). Enquanto o módulo de membranas é responsável por remover solvente da solução e entregar uma

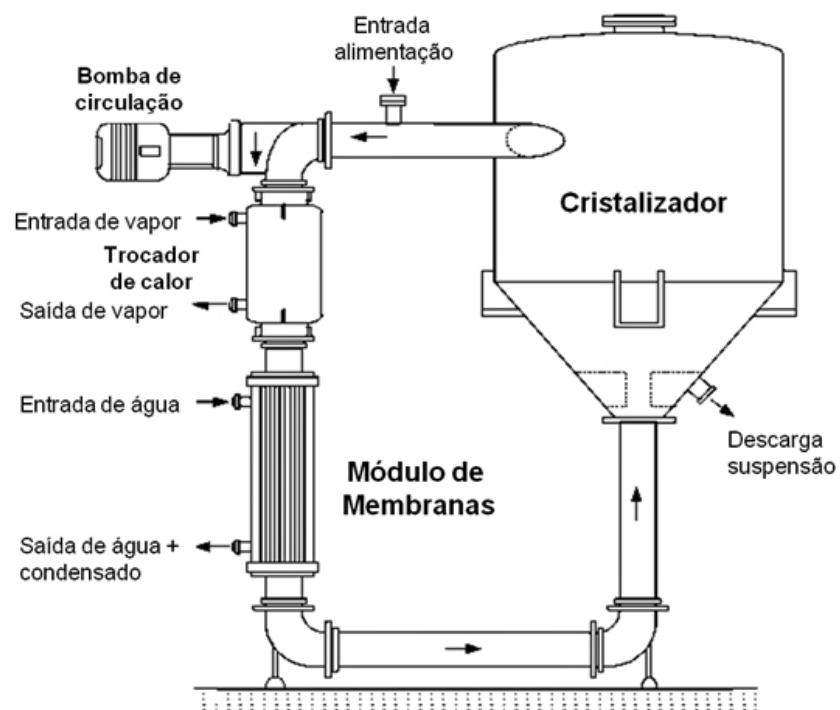


Figura 2. Representação esquemática de um processo MDC.

Fonte: adaptado de (CURCIO; CRISCUOLI; DRIOLI, 2001a)

solução supersaturada, o cristalizador integrado em série atua como um vaso de equilíbrio que tem o papel de “dessupersaturar” a solução, através da transferência de massa de soluto para uma fase sólida, e entregar uma solução saturada, fechando o ciclo (Figura 2).

APLICAÇÕES PROMISSORAS

A combinação da cristalização com a operação de destilação com membranas oferece perspectivas promissoras, como a capacidade de operação contínua, uso de fontes de energia de baixa entalpia e facilidade de expansão de capacidade para uma ampla gama de processos industriais.

Na indústria farmacêutica, por exemplo, o processo MDC foi empregado com sucesso para separar dois polimorfos de paracetamol (I e II), glicina (α e β) e ácido glutâmico (α and β), através da variação de parâmetros operacionais do processo (DI PROFIO et al., 2007b, a, 2009).

Em trabalhos na área bioquímica, pode se citar o uso de membranas na

cristalização de moléculas biológicas como a lisozima e a tripsina. Estas pesquisas reportam que as forças atrativas entre o material polimérico das membranas e a lisozima influenciam na aglomeração da proteína na superfície da membrana, que atua ao mesmo tempo na formação de *fouling* e na redução do tempo de indução, já que a membrana funciona como superfície ativa para a nucleação heterogênea, além de efetuar a remoção do solvente para geração de supersaturação (DI PROFIO et al., 2003; GUGLIUZZA; ACETO; DRIOLI, 2009; ZHANG et al., 2008).

Já no processo de recuperação de água a partir de salmouras marinhas e efluentes salinos visando o descarte zero de líquido, a integração da cristalização com a destilação com membranas foi estudada por diversos autores para promover a recuperação tanto de minerais com valor econômico quanto da água para reuso. Os

resultados reportados relatam uma recuperação satisfatória do cloreto de sódio, carbonato de cálcio, sais de epsom e cloreto de lítio (CURCIO; CRISCUOLI; DRIOLI, 2001a; EDWIE; CHUNG, 2013; QUIST-JENSEN; MACEDONIO; DRIOLI, 2016; VAN DER BRUGGEN, 2013).

PERSPECTIVAS E LIMITAÇÕES

A MDC possui diversas vantagens em relação à cristalização evaporativa convencional (*Evaporative Crystallization* ou EC), sua principal concorrente. No que diz respeito à energia, enquanto os evaporadores convencionais operam com uma ampla gama de altas temperaturas e/ou pressões reduzidas para evaporar água a partir de soluções, na maioria dos processos MD as temperaturas empregadas são menores, em torno de 40 a 50 °C, com pressões próximas à atmosférica. Dessa maneira, a cristalização via MD pode ainda ser adaptada a diferentes cenários em relação à disponibilidade de energia, tais como fontes de energia de baixa entalpia (solar, geotérmica, entre outras) e fontes residuais na indústria através de integração energética (DRIOLI, Enrico; ALI; MACEDONIO, 2015). Ainda, a evaporação na EC é limitada pela área de troca térmica disponível (interface líquido-vapor) que impacta diretamente no tamanho dos equipamentos, enquanto na MD

o módulo de membranas, além de ter como característica uma elevada área específica, resultando em equipamentos compactos, possui certa facilidade para incrementos de área sem comprometer o seu tamanho (ANISI; THOMAS; KRAMER, 2017).

No que tange aplicações em escala industrial, foi demonstrado que o uso da MD pode levar a um melhor desempenho do cristalizador no que diz respeito a um rendimento prolongado - limitado apenas pelas impurezas no sistema - e a incorporação de recursos adicionais, tais como maior flexibilidade, maior sustentabilidade e melhor controle do processo de cristalização (DRIOLI, Enrico; DI PROFIO;

nucleação heterogênea (**Figura 3**). A redução da barreira energética para nucleação é confirmada pelo menor tempo de indução para o aparecimento de cristais em comparação com outras técnicas de cristalização (DRIOLI, Enrico; STANKIEWICZ; MACEDONIO, 2011).

Embora integrar um módulo de membranas a um cristalizador seja um conceito promissor, o processo possui algumas limitações. A redução da força motriz através da membrana pode ser experimentada devido a um gradiente térmico no fluido, fenômeno conhecido como polarização de temperatura. Diferenças de concentração ao longo da membrana também

podem ocorrer. Esse fenômeno é conhecido como polarização de concentração. Ambas polarizações podem ser mensuradas através de seus respectivos coeficientes, o coeficiente de polarização de temperatura (TPC, do inglês *Temperature Polarization Coefficient*) e o coeficiente de polarização de concentração (CPC, do inglês *Concentration*

Polarization Coefficient) (KHAYET; GODINO; MENGUAL, 2002). Valores destes coeficientes próximos à unidade indicam baixa resistência imposta pelas camadas-limite, enquanto valores próximos de zero são indicativos de resistência excessiva.

Nos processos de MDC, a etapa de geração de supersaturação é des-

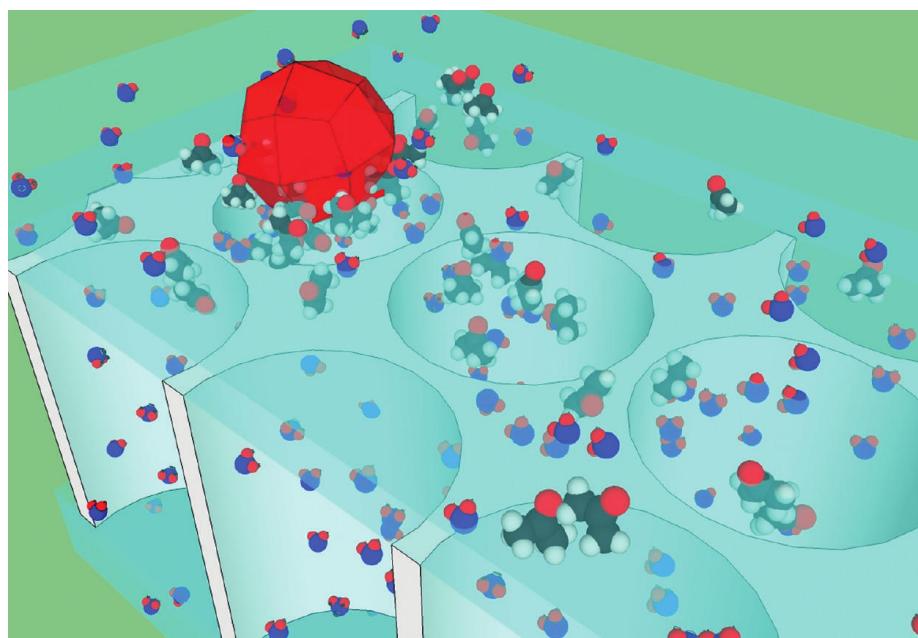


Figura 3. Representação do transporte de moléculas de solvente na fase vapor através dos poros de uma membrana em processo de MD, propiciando a cristalização através da nucleação heterogênea suportada do soluto.

Fonte: (DI PROFIO; CURCIO; DRIOLI, 2010)

CURCIO, 2012). Essas melhorias estão de acordo com os princípios de intensificação de processos a serem aplicados nos domínios de energia, sinergia e tempo (DRIOLI, Enrico; DI PROFIO; CURCIO, 2012; KRAMER et al., 2017). Cabe salientar que as membranas não fornecem apenas suporte para a evaporação do solvente, mas também podem induzir a

vinculada da etapa de cristalização principal, uma vez que o módulo de membranas opera fisicamente separado do cristalizador. Assim, destaca-se a necessidade de um sincronismo entre as operações de MD e de cristalização, a fim de se projetar um processo MDC integrado onde a supersaturação necessária seja adequadamente fornecida, mitigando riscos de cristalização precoce na membrana (*fouling*) e reduzindo os efeitos de polarização (KRAMER et al., 2017).

Outro importante fator a ser considerado é o comportamento de solubilidade do soluto. Compostos com solubilidade positiva com a temperatura possuem uma grande tendência de nuclear e cristalizar na região próxima dos poros da membrana (*fouling*) - nessa região, a solubilidade do soluto é menor devido à polarização de temperatura e a concentração é maior devido à polarização de concentração. Como alternativa a esses inconvenientes de polarizações, diversos autores propuseram a submersão de membranas diretamente no vaso de alimentação e, assim, este passaria a funcionar em modo intensificado (ou seja, combinando as operações de armazenamento, evaporação e condensação em um único equipamento), reduzindo, dessa forma, o espaço físico ocupado, a troca de calor com o ambiente e a quantidade de linhas de recirculação. O uso do módulo de membranas submerso (SMD, do inglês *Submerged Membrane Distillation*) é um sistema tecnicamente mais simples quando comparado a um sistema de MD convencional.

Um dos primeiros estudos publicados com o uso do módulo de membranas submerso foi o apresentado por Francis (FRANCIS et al., 2015). Nesse, o processo foi investigado em configurações de escoamento corrente e contracorrente para a ali-

mentação e o permeado, variando a alocação da alimentação (lado interno e externo da membrana). Os fluxos obtidos nos dois sentidos de escoamento foram semelhantes, independente do lado da alimentação. Já Meng et. al. (2015) investigaram a viabilidade técnica do uso de vácuo no lado do permeado (MENG et al., 2015). Os fluxos obtidos foram similares aos obtidos em sistemas convencionais, sem membranas submersas.

De modo geral, os estudos com membranas submersas até então não englobavam o processo de cristalização. O uso do módulo de membranas submerso com o intuito de conceber um processo de cristalização aliado a um processo SMD foi proposto inicialmente por Nariyoshi et al., em 2016 (NARIYOSHI; PANTOJA; SECKLER, 2016). Conceitualmente, a ideia da proposta consiste em manter os cristais em suspensão próximos a interface líquido-vapor nos poros da membrana visando reduzir a supersaturação local e, consequentemente, reduzir a formação de *fouling* por cristalização nas membranas.

Apesar do interesse crescente da comunidade científica no uso da destilação com membranas submersas em processos de cristalização, é notório que até o presente nenhuma pesquisa explorou profundamente os aspectos fundamentais da cristalização para mitigação de *fouling*. Técnicas consolidadas em processos convencionais de cristalização, tais como a semeadura, não são comumente investigadas, apesar da possibilidade de efeitos positivos. Nesse sentido, ainda há muito para ser investigado nesse campo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALKHUDHIRI, A.; DARWISH, N.; HILAL, N. Membrane distil-

ation: A comprehensive review. *Desalination*, v. 287, p. 2-18, fev. 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916411007284>>. Acesso em: 29 mar. 2012.

ANISI, F.; THOMAS, K. M.; KRAMER, H. J. M. Membrane-assisted crystallization: Membrane characterization, modelling and experiments. v. 158, p. 277-286, 2017.

CHABANON, E.; MANGIN, D.; CHARCOSSET, C. Membranes and crystallization processes: State of the art and prospects. *Journal of Membrane Science*, v. 509, p. 57-67, 2016.

CURCIO, E.; CRISCUOLI, A.; DRIOLI, E. Membrane crystallizers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 40, n. 12, p. 2679-2684, 2001a.

_____. Membrane Crystallizers. Society, p. 2679-2684, 2001b.

CURCIO, E.; DRIOLI, E. Membrane distillation and related operations - A review. *Separation and Purification Reviews*, v. 34, n. 1, p. 35-86, 2005.

DI PROFIO, G. Di et al. Membrane crystallization of lysozyme: Kinetic aspects. *Journal of Crystal Growth*, v. 257, n. 3-4, p. 359-369, 2003.

DI PROFIO, G. et al. Controlling Polymorphism with Membrane-Based Crystallizers: Application to Form I and II of Paracetamol. *Chemistry of Materials*, v. 19, n. 10, p. 2386-2388, 2007a.

_____. Effect of supersaturation control and heterogeneous nucleation on porous membrane surfaces in the crystallization of L-glutamic acid polymorphs. *Crystal Growth*

- and Design, v. 9, n. 5, p. 2179–2186, 2009.
- _____. Selective glycine polymorph crystallization by using microporous membranes. *Crystal Growth and Design*, v. 7, n. 3, p. 526–530, 2007b.
- DI PROFIO, G.; CURCIO, E.; DRIOLI, E. Supersaturation control and heterogeneous nucleation in membrane crystallizers: Facts and perspectives. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 23, p. 11878–11889, 2010.
- DRIOLI, E. *Membrane Distillation*. [S.I.]: MDPI AG, 2018.
- DRIOLI, Enrico; ALI, A.; MACEDONIO, F. Membrane distillation: Recent developments and perspectives. *Desalination*. [S.I: s.n.], 2015.
- DRIOLI, Enrico; DI PROFIO, G.; CURCIO, E. Progress in membrane crystallization. *Current Opinion in Chemical Engineering*, v. 1, n. 2, p. 178–182, 2012.
- DRIOLI, Enrico; STANKIEWICZ, A. I.; MACEDONIO, F. Membrane engineering in process intensification—An overview. *Journal of Membrane Science*, v. 380, n. 1, p. 1–8, 2011.
- EDWIE, F.; CHUNG, T.-S. Development of simultaneous membrane distillation–crystallization (SMDC) technology for treatment of saturated brine. v. 98, p. 160–172, 2013.
- FRANCIS, L. et al. Submerged membrane distillation for seawater desalination. *Desalination and Water Treatment*, v. 55, n. 10, p. 2741–2746, 2015.
- GRYTA, M. Osmotic MD and other membrane distillation variants. *Journal of Membrane Science*, v. 246, n. 2, p. 145–156, 2005.
- GUGLIUZZA, A.; ACETO, M. C.; DRIOLI, E. Interactive functional poly(vinylidene fluoride) membranes with modulated lysozyme affinity: A promising class of new interfaces for contactor crystallizers. *Polymer International*, v. 58, n. 12, p. 1452–1464, 2009.
- KHAYET, M.; GODINO, M. P.; MENGUAL, J. I. Thermal boundary layers in sweeping gas membrane distillation processes. *AIChE Journal*, v. 48, n. 7, p. 1488–1497, 2002.
- KOBER, P. A. Pervaporation, perstillation and percrystallization. *Journal of Membrane Science*, v. 100, n. 1, p. 61–64, mar. 1995.
- KRAMER, H. J. M. et al. 4.1 Membrane Crystallization Technology and Process Intensification. *Compr. Membr. Sci. Eng.* (Second Ed. Oxford: Elsevier, 2017. p. 1–7.
- MENG, S. et al. Submerged membrane distillation for inland desalination applications. *Desalination*, v. 361, p. 72–80, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2015.01.038>>.
- NARIYOSHI, Y. N.; PANTOJA, C. E.; SECKLER, M. M. Evaluation of sodium chloride crystallization in membrane distillation crystallization applied to water desalination. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 33, n. 3, 2016.
- QUIST-JENSEN, C. A.; MACEDONIO, F.; DRIOLI, E. Membrane crystallization for salts recovery from brine—an experimental and theoretical analysis. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 16, p. 7593–7603, abr. 2016.
- RUIZ SALMÓN, I.; LUIS, P. Membrane crystallization via membrane distillation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 123, p. 258–271, 2018.
- TAUBER, H.; KLEINER, I. S. NeedleShaped crystals of sodium chloride obtained by percrystallization. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 54, p. 2392–2393, 1932.
- VAN DER BRUGGEN, B. Integrated membrane separation processes for recycling of valuable wastewater streams: Nanofiltration, membrane distillation, and membrane crystallizers revisited. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 31, p. 10335–10341, 2013.
- ZHANG, X. et al. The study of continuous membrane crystallization on lysozyme. *Desalination*, v. 219, n. 1–3, p. 101–117, jan. 2008.

AUTORES

*Yuri Nascimento Nariyoshi¹,
Frederico Marques Penha²,
Ligia Carradori Zacharias³
Carlos Eduardo Pantoja³,
Marcelo Martins Seckler³*

¹ Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Engenharias e Tecnologia.

² Delft University of Technology, Process and Energy Department.

³ Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química.

MERCOSUL



Uma inserção internacional

Por Denise Mazzarco

UM POUCO DE HISTÓRIA

As negociações com a União Europeia tiveram início em 1999, em um claro movimento de reação ao movimento da ALCA (Acordo de Livre Comercio das Américas), acordo este que nunca se concretizou.

Até fins de 2003, as negociações entre os dois blocos se desenvolveram bem, muito além das expectativas. Nesse ano estavam praticamente concluídos os textos legais do acordo, definidas as desgravações tarifárias dos itens não agrícolas bem como estabelecidas as regras de origem.

Em 2004, a política externa adotada pelo governo petista se impunha de forma a privilegiar o multilateralismo a os acordos entre blocos econômicos. Dessa forma, até praticamente o fim da gestão Lula, o País se dedicou a negociar somente no âmbito da OMC (Organização Mundial do Comércio) e praticamente abandonou as negociações da ALCA e congelou as com a União Europeia.

Em novembro de 2012, o governo da então Presidente Dilma Rousseff decidiu retomar as negociações com a União Europeia. Foi feita consulta pública para atualização das ofertas e das sensibilidades, como também das regras de origem. Cabe comentar que as negociações recomeçaram timidamente.

No fim do governo de Michel Temer, o acordo avançou em todos os temas de sua agenda, mas somente no atual governo do Presidente Bolsonaro é que se concretizou.

O Ministro Paulo Guedes, que notadamente é a favor de uma maior inserção internacional do País, incentiva o Brasil a concluir acordos cujas negociações se encontram estagnadas, como também promove novas frentes de negociação, como é o caso das negociações com o Canadá

UNIÃO EUROPEIA

Acordo estratégico para o Brasil

Por Naranjo (Abiquim)

e com a Coreia do Sul.

Este histórico de negociação trata do ponto de vista somente do Brasil, mas há de se considerar que a negociação com a União Europeia se deu no âmbito do Mercosul, tendo havido, durante os mais de 20 anos de negociação, etapas internas de negociação entre os quatro países do Bloco (Argentina, Brasil, Paraguai e Uruguai).

O ACORDO

No dia 28 de junho de 2019, os comitês negociadores do Mercosul e da União Europeia (UE) divulgaram em Bruxelas, Bélgica, a conclusão das negociações do capítulo comercial do Acordo de Associação entre os dois blocos.

A associação formará uma das maiores zonas de livre-comércio do mundo, somando um PIB de cerca de US\$ 20 trilhões, 25% da economia mundial, um mercado de 780 milhões de pessoas, e uma corrente de comércio birregional de mais de US\$ 90 bilhões em 2018. O Brasil registrou, em 2018, comércio de US\$ 76 bilhões com a UE e superávit de US\$ 7 bilhões (exportou US\$ 42,1 bilhões e importou US\$ 34,7 bilhões).

Maior investidor estrangeiro no Mercosul, em 2017 o estoque de investimentos da UE nos países do bloco sul-americano foi de mais de US\$ 430 bilhões, principalmente nas áreas de tecnologia, telecomunicações, serviços empresariais, financeiros e de transporte.

O principal e maior destino do Investimento Estrangeiro Direto (IED) dos países da UE na América Latina tem sido para o Brasil.

O Acordo de Associação entre Mercosul e União Europeia contempla três pilares: diálogo político, cooperação e livre



comércio. O acordo cobre temas, tanto tarifários quanto de natureza regulatória, como serviços, compras governamentais, facilitação de comércio, barreiras técnicas, medidas sanitárias e fitossanitárias e propriedade intelectual. Compõe-se por capítulos dos seguintes 21 temas:

- 1 Acesso tarifário ao mercado de bens (compromissos de desgravação tarifária);
- 2 Regras de origem;
- 3 Medidas sanitárias e fitossanitárias;
- 4 Barreiras técnicas ao comércio (anexo automotivo);
- 5 Defesa comercial;
- 6 Salvaguardas bilaterais;
- 7 Defesa da concorrência;
- Facilitação de comércio e cooperação aduaneira
- 8 (protocolo de assistência mútua e cláusula anti-fraude);
- 9 Serviços e estabelecimento (compromissos em matéria de acesso);
- 10 Compras governamentais (compromissos em matéria de acesso);
- 11 Propriedade intelectual (indicações geográficas);
- 12 Integração regional;
- 13 Diálogos;
- 14 Empresas estatais;
- 15 Subsídios;
- 16 Pequenas e médias empresas;
- 17 Comércio e desenvolvimento sustentável;
- 18 Anexo de vinhos e destilados;
- 19 Transparência;
- 20 Temas institucionais, legais e horizontais; e
- 21 Solução de controvérsias.

COMÉRCIO DE BENS

As ofertas de abertura, contidas nos capítulos ‘acesso tarifário ao mercado de bens’, ‘serviços’ e ‘compras governamentais’ não foram ainda divulgadas pelos governos dos dois blocos.

Pelo que se tem de informação, até o presente, a oferta de bens industriais, pela União Europeia, se dará em até 10 anos, dividida em cestas de desgravação tarifária de 0, 4, 7 e 10 anos.

A oferta do Mercosul ao bloco europeu de bens industriais apresenta uma abertura concentrada em prazos de 10 e 15 anos, com cestas de desgravação do Mercosul divididas em 0, 4, 8, 10 e 15 anos.

A oferta dos europeus de bens agrícolas está centrada em quotas ou livre-mercado para os seguintes produtos do Mercosul: carne bovina, suína, aves, mel, açúcar, etanol, arroz e ovos, suco de laranja, melões, melancias, laranja, limões, café solúvel, peixes, crustáceos, óleos vegetais e nozes e castanhas.

TEMAS NÃO TARIFÁRIOS

No comércio de **serviços**, foram negociadas seções com disciplinas regulatórias para setores específicos, como telecomunicações (acordadas diretrizes comuns para garantir ambiente competitivo); serviços postais (distinção entre os serviços públicos e entrega expressa); e serviços financeiros (adotadas regras gerais sobre transferência de informação financeira, atuação de entidades autorreguladas e acesso a sistemas de compensação); comércio eletrônico (modelos específicos de assinatura digital); e investimentos (consolidará marcos regulatórios vigentes, conferindo maior segurança e previsibilidade jurídica aos investidores europeus no Brasil e aos brasileiros na UE).

Em **facilitação de comércio**, os compromissos assumidos vão agilizar e reduzir os custos dos trâmites de importação, exportação e trânsito de bens, promovendo o uso e intercâmbio de documentos em formato eletrônico. O acordo também abre espaço para a cooperação em áreas como interoperabilidade de portais únicos de comércio exterior e reconhecimento mútuo dos programas de Operadores Econômicos Autorizados (OEA). O acordo contém dispositivos sólidos de assistência administrativa em matéria aduaneira, por meio dos quais as autoridades competentes poderão trabalhar em conjunto para prevenir, investigar e combater ilícitos nessa área.

Em **regras de origem**, os compromissos contribuirão para desburocratizar e reduzir custos no comércio birregional, com a troca eletrônica de dados entre aduanas e a autocertificação de origem baseada em declaração do próprio exportador. Foram negociados requisitos específicos de origem para todos os produtos, com o objetivo de garantir que os ganhos do acordo sejam usufruídos pelos operadores econômicos do Mercosul e da UE.

Em **medidas sanitárias e fitossanitárias (SPS)**, as disciplinas acordadas propiciarão a remoção de entraves ao comércio e desencorajarão a adoção de barreiras injustificadas. O acordo ampliará as oportunidades de cooperação entre Mercosul e UE em temas importantes para o Brasil, como biotecnologia, bem-estar animal, resistência aos antimicrobianos e limites máximos de resíduos.

Em **barreiras técnicas ao comércio (TBT)**, por meio das “Iniciativas Facilitadoras de Comércio” poderão ser identificados temas e setores em que haja interesse birregional para aprofundar a convergência, a harmonização ou o reconhecimento de exigências técnicas.

Em **propriedade intelectual**, destacam-se os compromissos logrados em indicações geográficas que beneficiam produtores e consumidores da UE e do Mercosul. As indicações geográficas de produtos agrícolas brasileiros, como as de cachaça, vinho e café, serão reconhecidas e protegidas no território europeu. Compromissos logrados nas áreas de patentes, marcas, desenho industrial e direitos autorais apoiarão o processo de modernização do marco jurídico brasileiro de propriedade intelectual, com ganhos em cooperação internacional, coordenação de políticas públicas, troca de informações entre autoridades nacionais e comunitárias, bem como o estabelecimento de ambiente mais favorável à atração de investimentos, ao crescimento do fluxo comercial e à difusão de tecnologias, conhecimento e cultura.

Em **defesa comercial**, o acordo garantirá maior transparência e previsibilidade na utilização dos instrumentos previstos na OMC (medidas antidumping, medidas compensatórias e salvaguardas globais). Permitirá o uso de salvaguardas bilaterais para todo o universo tarifário, para evitar danos à indústria doméstica em caso de surto derivado de importações preferenciais. O acordo não autoriza o uso de salvaguardas agrícolas especiais, o que preserva os interesses dos produtores brasileiros.

Em **concorrência**, Mercosul e União Europeia reafirmam seu compromisso de combater práticas anticompetitivas (como a formação de cartéis), sempre respeitando o devido processo legal. O acordo prevê a cooperação birregional, o que con-

tribuirá para fortalecer as instituições dedicadas à defesa da concorrência no Brasil.

O moderno sistema de **solução de controvérsias** do acordo contribuirá para a solução pacífica de conflitos comerciais por meio de um processo ágil, técnico e imparcial de análise e julgamento de medidas incompatíveis com os termos negociados. Deverá evitar o transbordamento de desavenças econômicas para a esfera política. A efetividade do sistema se dará pela possibilidade de suspensão de concessões comerciais em caso de descumprimento das decisões dos painéis arbitrais.

O acordo conta com capítulo específico sobre o tema de **comércio e desenvolvimento sustentável**, em que as Partes reiteram seus compromissos em relação aos acordos multilaterais ambientais, incluindo os da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima e Acordo de Paris, e a outros objetivos em matéria de conservação e uso sustentável da biodiversidade e das florestas, respeito aos direitos trabalhistas e proteção dos direitos das populações indígenas.

PRÓXIMOS PASSOS

Após o anúncio político, está sendo realizada revisão técnica e jurídica do acordo como também a tradução do texto nas línguas oficiais das Partes. No caso da UE, o texto estará disponível em 23 idiomas. No Brasil, o Ministério das Relações Exteriores realizará também a revisão dos aspectos jurídicos e formais.

Quando o texto do acordo estiver devidamente revisado e traduzido, ele estará pronto para assinatura. A Comissão Europeia encaminha o acordo ao Conselho da UE, que decide sobre a assinatura formal. É definida, então, uma data com o Mercosul para a assinatura do acordo.

Após a assinatura, a Presidência da República encaminha o acordo para o Congresso Nacional, para apreciação pela Câmara dos Deputados e pelo Senado Federal. Se aprovado, o Senado autoriza o Poder Executivo a ratificar o acordo. No que se refere à UE, o acordo é encaminhado para votação no Parlamento Europeu.

A parte econômica do acordo poderá entrar em vigor provisoriamente após a aprovação pelo Parlamento Europeu e a ratificação pelos países do Mercosul. A parte política dependerá, ainda, da ratificação do texto pelos Estados-Parte da UE.

Cada Estado-Parte do Mercosul deverá concluir seus respectivos processos internos para a ratificação do acordo. Uma vez ratificado, ele poderá entrar em vigência no plano internacional.

O COMÉRCIO DE PRODUTOS QUÍMICOS COM A UNIÃO EUROPEIA

A União Europeia é a principal origem das importações brasileiras de produtos químicos, com participação de 27% (Importação brasileira de produtos químicos vindos da União Europeia em 2018 foi de US\$ 11,5 bilhões). A UE é também o terceiro maior destino das exportações, com participação de 16% (Exportação brasileira de produtos químicos com destino à União Europeia em 2018 foi de US\$ 2,2 bilhões). O Brasil é deficitário na relação com a UE. Em 2018, o saldo da Balança Comercial Brasileira de químicos foi favorável ao lado europeu em US\$ 9,3 bilhões.

CONCLUSÃO

O acordo é, sem dúvida, um marco histórico no relacionamento entre o Mercosul e a União Europeia. Mostra o compromisso dos dois blocos com a abertura econômica inteligente e o fortalecimento das condições de competitividade. Deverá aumentar a competitividade da economia brasileira ao garantir acesso a insumos de elevado teor tecnológico. Trará redução de barreiras e maior segurança jurídica além de transparência de regras, que seguramente irão facilitar a inserção do Brasil nas cadeias globais de valor, com geração de mais investimentos, emprego e renda.

Segundo estimativas do Ministério

da Economia, o acordo Mercosul-UE representará um incremento do PIB brasileiro de US\$ 87,5 bilhões em 15 anos, podendo chegar a US\$ 125 bilhões se consideradas a redução das barreiras não-tarifárias e o incremento esperado na produtividade total dos fatores de produção. Com relação ao comércio bilateral, as exportações brasileiras para a UE deverão apresentar quase US\$ 100 bilhões de ganhos até 2035.

Para o Mercosul, representa o fim de uma política comercial isolacionista que já durava mais de 20 anos sem a assinatura de acordos comerciais relevantes, inserindo o País na relevância política interna concedida pelos governos.

BIBLIOGRAFIA

Acordo Mercosul – União Europeia
Uma primeira análise; Departamento de Relações Internacionais e Comércio Exterior – FIESP; São Paulo, 03 de agosto de 2019

Acordo de Associação Mercosul – União Europeia; Resumo informativo elaborado pelo governo brasileiro; 4 de julho de 2019

Acordo de Associação Mercosul – União Europeia; Equipe de Assuntos de Comércio Exterior da Abiquim, Julho/2019

Relatório de Estatísticas de Comércio Exterior (RECE) Dezembro 2018; Abiquim, Janeiro 2019

AUTORA

Denise Mazzaro Naranjo

A engenheira química Denise Mazzaro Naranjo trabalha na ABIQUIM há 33 anos e é responsável pela área de Assuntos de Comércio Exterior da Entidade, desde janeiro de 2011. Ela é formada em engenharia química pela Fundação Armando Álvares Penteado, com pós-graduação em Economia Internacional e MBA em Gestão Empresarial para a Indústria Química. Denise é, desde 2014, Vice-Diretora Presidente da Regional São Paulo da Associação Brasileira de Engenharia Química (ABEQ). É também Conselheira da Associação de Comércio Exterior do Brasil (AEB), do Conselho Superior de Comércio Exterior da FIESP e do Conselho Temático de Integração Internacional da Confederação Nacional da Indústria (COINTER). É membro ativo da Coalizão Empresarial Brasileira desde sua criação em 1996. Denise vem representando o setor empresarial da indústria química brasileiro nas negociações dos acordos da ALADI, na formação do Mercosul e no acordo de associação com a União Europeia.



XXIII COBEQ 2020

O grande evento da Engenharia Química de 2020 já está com local e data marcada!

XXIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Local: Gramado - RS

Datas: 07/09/20 a 11/09/20

+ INFORMAÇÕES NO SITE: www.abeq.org.br



www.unipam.edu.br

ENGENHARIA QUÍMICA-UNIPAM

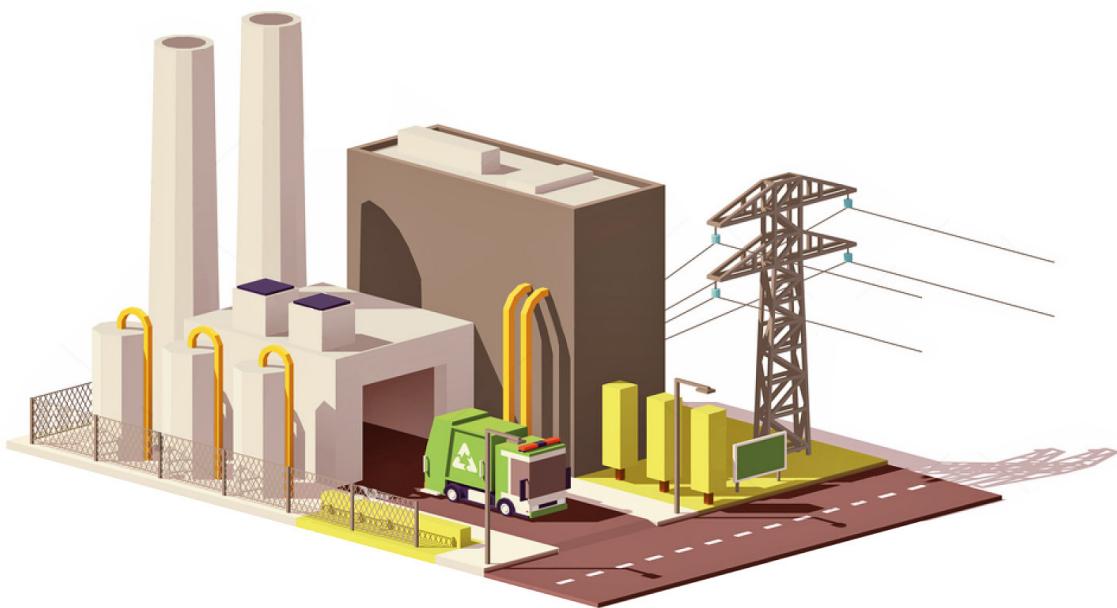
O curso de **Engenharia Química do Centro Universitário de Patos de Minas** possui caráter multidisciplinar e fornece ao futuro engenheiro uma visão sistêmica, possibilitando ao egresso amplo campo de trabalho. Seu colegiado possui corpo docente altamente qualificado, constituído por **06 professores doutores e 18 mestres**.

Possui Laboratórios de Ensino que permitem a realização de experimentos referentes aos conteúdos das disciplinas básicas e profissionalizantes e a **Central Analítica** que permite desenvolver projetos de TCC, PI e PIBIC.

Possui ainda o **Laboratório de Engenharia Química**, destinado às práticas acadêmicas e pesquisas científicas, constituído por equipamentos de operações da indústria química e uma micro cervejaria destinada à aprendizagem contextualizada por meio da produção da cerveja. Na grade curricular do curso encontra-se a disciplina **Projetos Integradores**, de caráter interdisciplinar, que possibilita aplicar os conhecimentos teóricos em situações práticas relacionadas às áreas de: cosmetologia, biodiesel, nanotecnologia, secagem, bromatologia e empreendedorismo.



TRI- REFORMA



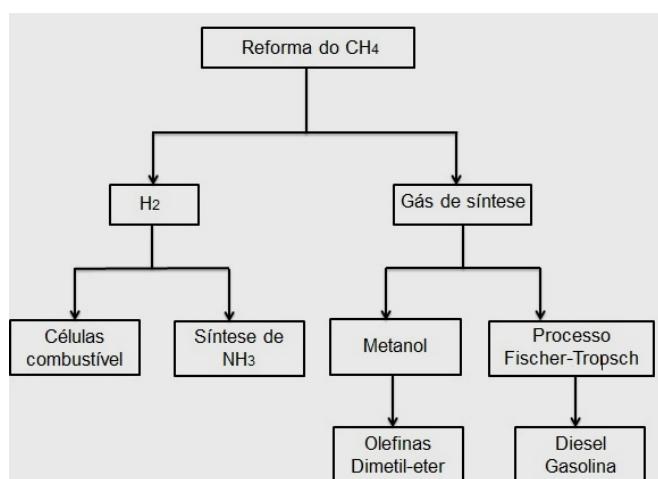
Produção de hidrogênio e gás de síntese a partir da utilização de CO_2 oriundo de gases de fontes fósseis

INTRODUÇÃO

A Energia é um dos temas mais importantes para a humanidade, e sempre terá relevância acadêmica e industrial. Atualmente, existe uma crescente necessidade de busca por rotas sustentáveis e readequação de processos industriais devido às exigências mundiais com o meio ambiente. Diante disso, energias limpas e reduções de impactos ambientais estão ganhando atenção industrial, com o intuito de reduzir as emissões de gases do efeito estufa.

Pesquisas envolvendo a obtenção de “green fuels” vêm sendo reportadas extensivamente nas últimas décadas, visando a substituição do óleo diesel e da gasolina, produzidos a partir do refino de petróleo. O gás metano pode ser interpretado como o predecessor da matéria-prima para a síntese de combustíveis sintéticos e ambientalmente corretos, obtidos a partir dos processos Fischer-Tropsch (FT). Neste caso, o CH_4 é utilizado de forma indireta na geração destes combustíveis, sendo primeiramente convertido a gás de síntese ou *syngas*, uma mistura constituída por H_2 e CO , a partir da reforma do CH_4 . Com proporções H_2/CO adequadas (~ 2), o gás de síntese é utilizado para produzir metanol, dimetil éter (DME) e hidrocarbonetos líquidos¹.

A reforma como fonte de H_2 merece destaque, uma vez que este é considerado uma fonte de energia limpa, aplicado em células combustível. Já os hidrocarbonetos sintéticos obtidos via Fischer-Tropsch são alternativas promissoras à gasolina convencional e ao diesel, e considerados “green fuels”, pois são livres de enxofre e apresentam baixo teor de substâncias aromáticas e de compostos nitrogenados^{2,3}. O **Esquema 1** resume as principais formas de aproveitamento do H_2 e do *syngas* produzido a partir do CH_4 :



Esquema 1. Aplicações do H_2 e do gás de síntese obtidos através da reforma do CH_4

PRODUÇÃO DE H₂ E GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DA REFORMA DO METANO

As principais formas de obtenção do H₂ e gás de síntese são: a Reforma a Vapor do Metano (RVM, Equação (1)), a Reforma Seca do Metano (RSM, Equação (2)) e a Oxidação Parcial do Metano (OPM, Equação 3).

Uma limitação da RVM é a alta demanda energética em função do excesso de vapor de água necessário para produzir o gás de síntese⁴; já a RSM apresenta como característica a necessidade de uso de uma corrente de CO₂ puro, onde o processo de purificação de CO₂ pode apresentar um custo de até 20% do processo⁴⁻⁶. Além disso, ocorre a deposição de carbono na superfície do catalisador, desativando-o⁵. A OPM por sua vez apresenta a desvantagem da necessidade de misturar o CH₄ e o O₂ previamente, formando uma mistura inflamável e explosiva. Como consequência dessa atmosfera reacional, são formados pontos de aquecimento no leito catalítico, levando também à desativação do catalisador por sinterização⁷.

Song e Pan⁶ estudaram um processo envolvendo a reforma do gás metano, que poderia minimizar as principais dificuldades comentadas anteriormente. Dessa forma, um gás de combustão, composto por CH₄, CO₂, vapor d'água e ar seria destinado à produção de gás de síntese. Neste processo, que foi denominado Tri-Reforma do Metano (TRM), a RVM é combinada com a RSM, sendo ambas acopladas à OPM.

Fatores críticos, como a formação de coque devido à decomposição direta do metano (Equação (5)) e à reação de Boudouard (Equação (6))⁸ estão presentes nestes processos de

Reação	$\Delta H^\circ \text{ a } 25^\circ\text{C}$		
	kJmol ⁻¹		
Reforma a vapor	CH ₄ (g) + H ₂ O(g) \leftrightarrow CO(g) + 3H ₂ (g)	206,3	(1)
Reforma a seco	CH ₄ (g) + CO ₂ (g) \leftrightarrow 2CO(g) + 2H ₂ (g)	247,3	(2)
Oxidação parcial	CH ₄ (g) + $\frac{1}{2}$ O ₂ (g) \leftrightarrow CO(g) + 2H ₂ (g)	-35,6	(3)
Oxidação completa	CH ₄ (g) + O ₂ (g) \leftrightarrow CO ₂ (g) + 2H ₂ (g)	-880	(4)
Decomposição do metano	CH ₄ (g) \leftrightarrow C(s) + 2H ₂ (g)	74,9	(5)
Reação de Boudouard	2CO(g) \leftrightarrow C(s) + CO ₂ (g)	-172,2	(6)
Oxidação do carbono pela H ₂ O	C(s) + H ₂ O(g) \leftrightarrow CO(g) + H ₂ (g)	131,4	(7)
Oxidação do carbono pelo O ₂	C(s) + O ₂ (g) \leftrightarrow CO ₂ (g)	-393,7	(8)
Reação de deslocamento gás-água	CO(g) + H ₂ O(g) \leftrightarrow CO ₂ (g) + H ₂ (g)	-41	(9)
Combinação (1) e (8)	CH ₄ (g) + 2H ₂ O(g) \leftrightarrow CO ₂ (g) + 4H ₂ (g)	165	(10)

Tabela 1. Reações envolvidas na produção de H₂ e gás de síntese

reforma. Porém, em condições de TRM, ocorrem as reações de oxidação do carbono a partir do O₂ e da H₂O (Equações (7) e (8)), uma vez que são utilizados três reagentes capazes de eliminar os depósitos de carbono. Assim, pode-se reduzir o acúmulo de coque e aumentar o tempo de vida útil do catalisador.

Na **Tabela 1** são apresentadas as equações que descrevem as reações envolvidas na produção de H₂ e gás de síntese.

O caráter altamente endotérmico das RSM e RVM pode ser amenizado na presença de O₂, pois ocorre geração de calor durante a TRM (geração *in situ*), devido à reação exotérmica OPM, o que pode eventualmente aumentar a eficiência energética do

processo. Ao manipular as proporções dos reagentes alimentados, é possível obter composições distintas do gás de síntese gerado, que pode ser otimizada para produção de H₂ ou ser direcionada para produção de metanol, dimetil éter e hidrocarbonetos líquidos, como substitutos da gasolina e do diesel de petróleo^{2,6,9}. Ressalta-se que dependendo das proporções dos gases de alimentação, a oxidação total do metano (Equação (4)), a reação de deslocamento gás-água (Equação (9)) bem como a combinação da mesma com a RVM (Equação (10)) podem ocorrer.

Além de um gás de combustão, conforme proposto por Song e Pan⁶, outras fontes podem ser utilizadas para a tri-reforma, como o gás associado ou não associado ao petróleo, cujas com-

Componente	Associado	Não associado
Metano	45-92%	70-98%
Nitrogênio	traços-10%	traços-15%
Dióxido de carbono	traços-4%	traços-5%
Gás sulfídrico	traços-6%	traços-3%
Hélio	0	traços-5%
Etano	4-21%	1-10%
Propano	1-15%	traços-5%
Butano	0,5-2%	traços-2%
Pentano	traços-3%	traços-1%
Hexano	traços-2%	traços-0,5%
Heptano e C ₈₊	traços-1,5%	traços-0,5%

Fonte: DNM¹⁰

Tabela 2. Componentes do gás natural

posições volumétricas médias são apresentadas na **Tabela 2**.

Vita e colaboradores¹¹, por sua vez, simularam a tri-reforma do metano proveniente de um biogás, o qual foi enriquecido em CO₂ (composição média volumétrica 60% CH₄, 40 % CO₂). Em algumas jazidas do pré-sal, o conteúdo de CO₂ varia de 8 a 12 % v/v; algumas localidades, como no Campo de Libra, a concentração volumétrica de CO₂ no gás natural chega a 40%¹².

O elevado teor de CO₂ diminui a capacidade calorífica do gás natural que, em geral, é empregado como fonte de energia na plataforma. Uma das alternativas envolve a purificação da mistura e o armazenamento do CO₂, com intuito de evitar e/ou minimizar a emissão desse contaminante para a atmosfera e também para poder dispor do gás natural para produção de energia, após sua purificação. No que tange à utilização do CO₂, a tri-reforma do metano pode ser encarada como uma via de mitigação do CO₂, ao utilizar o gás natural de uma jazida de pré-sal como fonte de CH₄.

CATALISADORES UTILIZADOS NA TRI-REFORMA DO METANO

Um bom catalisador destinado à TRM deve apresentar estabilidade térmica, uma vez que a reação ocorre em altas temperaturas, ser resistente à atmosfera oxidante do meio reacional, possuir elevada capacidade de armazenamento de oxigênio, ser resistente à formação de coque e apresentar baixo custo¹³⁻¹⁵. Os materiais com propriedades básicas e alta capacidade de estocagem de oxigênio tendem a promover a adsorção do CO₂, e assim podem incrementar a conversão deste gás^{6,16}.

O níquel tem apresentado resultados favoráveis para as reações de reforma do metano, além de ser de custo mais baixo quando comparado aos metais nobres. Possui a desvantagem de ser suscetível à formação de coque, porém as características químicas dos suportes podem minimizar essa desativação¹⁷. Os catalisadores avaliados para as reformas de metano são os de níquel suportados em diversos materiais como a alumina (Al₂O₃), zircônia (ZrO₂), céria (CeO₂), sílica (SiO₂), titânia (TiO₂), dentre outros¹³.

Em seus estudos, Solov'ev e colaboradores¹⁵ verificaram que o catalisador Ni/Al₂O₃ apresentou 100% de conversão de CH₄ durante a RSM acoplada à RVM. Entretanto, quando

exposto ao O₂, ou seja, na condição de tri-reforma, a conversão de CH₄ não ultrapassou 20%. Segundo eles, o catalisador Ni/Al₂O₃ mostrou baixa conversão de CH₄ devido à transformação do Ni⁰, que é a fase ativa do processo, a óxido de níquel (NiO) pelo próprio O₂ presente na alimentação. Já os catalisadores cujos suportes foram modificados com óxidos de lantâno e cério mostraram-se ativos na TRM, levando a conversões de CH₄ próximas a 100% em temperaturas superiores a 650°C. Isso porque a presença destes aditivos promove a mobilidade do O₂ no suporte, controlando sua concentração sobre o mesmo graças à capacidade desses óxidos em acumular O₂. Além disso, diminuem a interação entre o precursor da fase ativa, NiO, e o suporte Al₂O₃, facilitando a redução do NiO a Ni⁰ na etapa de ativação catalítica que antecede a TRM, resultando assim em elevada atividade.

Jiang e colaboradores¹⁸ estudaram catalisadores de níquel suportados em MgO, TiO₂ e óxidos mistos formados por MgO e TiO₂ em diversas composições aplicados à reforma tripla do metano. Eles sugeriram que os catalisadores devem apresentar um bom ciclo de redutibilidade, com intuito de manter a fase ativa sempre disponível na forma metálica, uma vez que o Ni⁰ tende a ser reoxidado a NiO em virtude da exposição aos agentes oxidantes, especialmente O₂ e H₂O. Uma vez oxidado, o níquel se infiltra na rede do MgO, o que é propiciado pela alta temperatura de reação, levando à desativação do catalisador pela dificuldade em retornar ao estado metálico, devido à forte interação entre NiO e MgO.

Os pesquisadores Song e Pan⁶, estudaram catalisadores de Ni com diferentes suportes (MgO, CeZrO, ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂) e concluíram que os catalisadores que os que apre-

sentaram maior afinidade pelo CO₂ (maior basicidade) e consequentemente convertem mais CO₂ foram os que possuíam mais sítios de caráter básico. Neste caso, destacaram-se Ni/MgO, Ni/CeZrO e Ni/MgO-CeZrO.

Lino e colaboradores¹⁹ utilizaram alumínato de magnésio (MgAl₂O₄) como suporte para o catalisador de níquel e obtiveram gás de síntese com razão H₂/CO próxima a 2. Além disso, constataram que a adição de ZrO₂ ao MgAl₂O₄ elevou as conversões de CH₄ e de CO₂ a valores próximos de 72% e 39%, respectivamente, na temperatura de 750°C e sob as condições de alimentação de 3 CH₄: 1 CO₂: 1,4 H₂O: 0,5 O₂ (proporções molares), sendo constatado pouca formação de carbono (0,001 gC.g_{cat}^{-1.h⁻¹}). Ao utilizarem a razão de alimentação CH₄: CO₂: H₂O: O₂ = 3: 1,5: 1,4: 0,25 e o catalisador Ni/MgAl₂O₄ promovido com CeO₂ e ZrO₂ na razão molar Ce/Zr = 4, foi possível manter a conversão de CO₂ próxima a 60% com razão H₂/CO por volta de 1,75, ainda adequada à síntese de Fischer-Tropsch²⁰. Além disso, não foi constatada formação de carbono na superfície do catalisador, o que pode ser associado à melhora da dispersão da fase ativa sobre o suporte proporcionada pela adição dos promotores, bem como à natureza dos sítios de caráter básico (de força fraca a moderada), que parecem contribuir para minimizar o acúmulo de depósitos de carbono.

Anchieta e colaboradores⁹ empregaram diferentes rotas na síntese do suporte de Ni/ZrO₂. Os estudos foram concentrados na verificação dos efeitos da temperatura (TRM, 700 a 850°C) e da razão molar da alimentação (Biogás, CH₄: CO₂: H₂O: O₂ = 1:0,5:0,5:0,16 a 45000 mL (gh)⁻¹ e TRM estequiométrica, CH₄: CO₂: H₂O: O₂ = 1:0,33:0,33:0,16 a 48000 mL (gh)⁻¹). Constataram que com a alter-

ação da alimentação de CO₂ e H₂O foi possível alterar a razão molar de gás de síntese produzida proporcionado possibilidades de ajuste desta razão de acordo com a aplicação industrial requerida. Definiram a melhor temperatura de reação como 800°C quando em condições estequiométricas da TRM, obtendo razão H₂/CO igual a 2. Além disso, afirmam que as propriedades físico-químicas tem influência nos catalisadores Ni/ZrO₂ e que o tamanho da partícula de Ni desempenha um importante papel na conversão de metano e CO₂. Os autores não detectaram formação de carbono em um intervalo de 5 horas de reação.

A importância da combinação destas três reações para ajuste da composição de gás de síntese em sistemas de operação estáveis é confirmada por Pakhare e Spivey (2014)²¹, segundo os quais a razão molar H₂/CO do gás de síntese gerado na RVM (~3) é considerada muito alta para a produção de hidrocarbonetos de elevada cadeia carbônica. Apesar de a OPM gerar gás de síntese cuja proporção H₂/CO é próxima a 2, sua operação não é considerada segura devido ao caráter exotérmico da reação. Por outro lado, durante a RSM, a razão H₂/CO ~1 é considerada baixa, sendo necessário um ajuste desta proporção ao valor desejado através da utilização de um reator de *shift* gás-água anterior ao processo²⁰, o que encareceria o processo como um todo.

CONCLUSÃO

O intuito deste artigo é divulgar a reforma tripla ou tri-reforma do gás metano como via de transformação deste insumo em produtos com maior valor agregado (H₂ e *syngas*), e também como forma de reduzir as emissões de CO₂ na atmosfera, ao consumi-lo durante o processo de

reforma. Além disso, abordou-se o emprego de diferentes catalisadores no processo e futuras perspectivas. Deve-se ressaltar que ainda existe a necessidade de aprimoramento de catalisadores de Ni²².

REFERÊNCIAS

¹ Ra, M. H., Jakobsen, H. A., Schmid, R. & Hustad, J. E. Experimental studies and modeling of a fixed bed reactor for Fischer – Tropsch synthesis using biosyngas. **92**, 893–907 (2011).

² García-Vargas, J. M., Valverde, J. L., Dorado, F. & Sánchez, P. Influence of the support on the catalytic behaviour of Ni catalysts for the dry reforming reaction and the tri-reforming process. *J. Mol. Catal. A Chem.* **395**, 108–116 (2014).

³ Jun, K., Roh, H., Kim, K., Ryu, J. & Lee, K. Catalytic investigation for Fischer – Tropsch synthesis from bio-mass derived syngas. **259**, 221–226 (2004).

⁴ Toulouse, D., Albi, I. M. T. M., Cnrs, U. M. R., Rapsodee, C. & Jarlard, C. *Hydrogen Production From Biogas Reforming : An Overview of Steam Reforming , Dry Reforming, Dual Reforming , and Tri-Reforming of Methane. Hydrogen Supply Chain: Design, Deployment and Operation* (Elsevier Ltd., 2018). doi:10.1016/B978-0-12-811197-0.00004-X

⁵ Pan, W., Zheng, J. & Song, C. Catalytic Tri-reforming of Methane Using Flue Gas from Fossil Fuel-based Power Plants. *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.* **47**, 262–263 (2002).

⁶ Song, C. & Pan, W. Tri-reforming of methane: A novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios. *Catal. Today* **98**, 463–484 (2004).

⁷ Napolitano, M. N. Estudo da oxidação parcial do metano a gás de síntese usando catalisadores de platina suportada. (Universidade Federal de Uberlandia, 2005).

⁸ Izquierdo, U. *et al.* Tri-reforming: A new biogas process for synthesis gas and hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 7623–7631 (2013).

⁹ Ancheta, C. G., Assaf, E. M. & Assaf, J. M. Effect of ionic liquid in Ni/ZrO₂ catalysts applied to syngas production by methane tri-reforming. *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 9316–9327 (2019).

¹⁰ Departamento Nacional da Mineração(DNM)(2008). Disponível em: https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3969. Acesso em: maio de 2019.

¹¹ Vita, A., Pino, L., Cipitì, F., Laganà, M. & Recupero, V. Biogas as renewable raw material for syngas production by tri-reforming process over NiCeO₂ catalysts: Optimal operative condition and effect of nickel content. *Fuel Process. Technol.* **127**, 47–58 (2014).

¹² SIQUEIRA, C. *Os planos para Libra*. Brasil Energia Petróleo & Gás, Rio de Janeiro (2014).

¹³ Majewski, A. J. & Wood, J. Tri-reforming of methane over Ni@SiO₂ catalyst. *Int. J. Energy* **39**, 12578–12585 (2014).

¹⁴ García-vargas, J. M. *et al.* Precursor influence and catalytic behaviour of Ni / CeO₂ and Ni / SiC catalysts for the tri-reforming process. *“Applied Catal. A, Gen.”* **431–432**, 49–56 (2012).

¹⁵ Solov'ev, S. A., Gubarenii, Y. V.,



Kurilets, Y. P. & Orlik, S. N. Tri-reforming of methane on structured Ni-containing catalysts. *Theor. Exp. Chem.* **48**, 199–205 (2012).

¹⁶ Walker, D. M., Pettit, S. L., Wolan, J. T. & Kuhn, J. N. Synthesis gas production to desired hydrogen to carbon monoxide ratios by tri-reforming of methane using Ni – MgO – (Ce , Zr) O 2 catalysts. *“Applied Catal. A, Gen.”* **445–446**, 61–68 (2012).

¹⁷ Zhao, X. *et al.* NiMg/Ceria-Zirconia Cylindrical Pellet Catalysts for Tri-reforming of Surrogate Biogas. *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 845–855 (2018).

¹⁸ Jiang, H., Li, H., Xu, H. & Zhang, Y. Preparation of Ni/MgxTi1 - xO catalysts and investigation on their stability in tri-reforming of methane.

Fuel Process. Technol. **88**, 988–995 (2007).

¹⁹ Lino, A. V. P., Calderon, Y. N. C., Mastelaro, V. R., Assaf, E. M. & Assaf, J. M. Syngas for Fischer-Tropsch synthesis by methane tri-reforming using nickel supported on MgAl₂O₄ promoted with Zr, Ce and Ce-Zr. *Appl. Surf. Sci.* **481**, 747–760 (2019).

²⁰ Chiodini, A. *et al.* Biomass and Bioenergy Enhancements in Biomass-to-Liquid processes : Gasification aiming at high hydrogen/carbon monoxide ratios for direct Fischer-Tropsch synthesis applications. *Biomass and Bioenergy* **106**, 104–114 (2017).

²¹ Pakhare, D. & Spive, J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chem.*

Soc. Rev. **43**, 7813 –7837 (2014).

²² Schmal, M., Toniolo, F. S. & Kozonoe, C. E. Perspective of catalysts for (Tri) reforming of natural gas and flue gas rich in CO₂. *Appl. Catal. A Gen.* **568**, 23–42 (2018).

AUTORES

Chayene Gonçalves
Anchieta,
Ananda Vallezi Paladino
Lino,
Eduarda Caixeta Dias,
José Mansur Assaf
(UFSCar)

