

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**UNIDADE UNIVERSITÁRIA EM BENTO GONÇALVES**  
**CURSO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS E BIOTECNOLOGIA**

**ÍTALO LUIZ FLAMIA**

**ESTUDO PRELIMINAR DE VIABILIDADE TÉCNICA DE UMA PLANTA  
INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE ALFA TERPINEOL A PARTIR DA  
TEREBENTINA DE GOMA**

**BENTO GONÇALVES**

**2021**

**ÍTALO LUIZ FLAMIA**

**ESTUDO PRELIMINAR DE VIABILIDADE TÉCNICA DE UMA PLANTA  
INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE ALFA TERPINEOL A PARTIR DA  
TEREBENTINA DE GOMA**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)  
apresentado como requisito parcial de obtenção  
do título de Bacharel em Engenharia de  
Bioprocessos e Biotecnologia na Universidade  
Estadual do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Marlene Guevara Dos Santos

**BENTO GONÇALVES**

**2021**

Catálogo de publicação na fonte (CIP)

F579e	Flamia, Ítalo Luiz
	<p>Estudo preliminar de viabilidade técnica de uma planta industrial de produção de alfa terpineol a partir da terebentina de goma/ Ítalo Luiz Flamia. – Bento Gonçalves, 2021.</p>
	<p>46 f.</p>
	<p>Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Unidade em Bento Gonçalves, 2021.</p>
	<p>Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Me. Marlene Guevara dos Santos</p>
	<p>1. Dimensionamento. 2. Terebentina. 3. Terpineol. 4. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação). I. Santos, Marlene Guevara dos. II. Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Unidade em Bento Gonçalves, 2021. III. Título.</p>

**ÍTALO LUIZ FLAMIA**

**ESTUDO PRELIMINAR DE VIABILIDADE TÉCNICA DE UMA PLANTA  
INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE ALFA TERPINEOL A PARTIR DA  
TEREBENTINA DE GOMA**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)  
apresentado como requisito parcial de obtenção  
do título de Bacharel em Engenharia de  
Bioprocessos e Biotecnologia na Universidade  
Estadual do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Marlene Guevara Dos Santos

Aprovada em:

**BANCA EXAMINADORA**

---

Christa Korzenowski

Universidade Estadual do Rio Grande do Sul

---

Daiana Maffessoni

Universidade Estadual do Rio Grande do Sul

---

Rogério Luis Thum

Universidade Estadual do Rio Grande do Sul

**BENTO GONÇALVES**

**2021**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente gostaria de agradecer à minha família pelo suporte e apoio, pois sem isso nada teria sido possível, também a Deus por estar sempre comigo e me dar força para continuar progredindo.

Também meu agradecimento vai a todos os meus professores e integrantes da instituição, pela dedicação e esforço para o cumprimento da missão da faculdade de passar o conhecimento e formar profissionais capacitados.

E por fim aos amigos que fiz durante o curso, por todos os bons momentos compartilhados e dificuldades também, pela experiência que agreguei e que levarei comigo para a minha vida.

## RESUMO

Dentro do cenário industrial um dos terpenos mais utilizados é o terpineol, e como o Brasil não possui uma tecnologia muito desenvolvida para a síntese desse composto as empresas nacionais se veem obrigadas a importar esse componente de outros países como, por exemplo, a China. Nesse contexto o presente trabalho apresenta um levantamento da bibliografia sobre a síntese do composto, calcula diferentes condições de processamento da matéria prima que precede a reação, define o balanço de massa do processo, dimensiona os equipamentos e estabelece o custo prévio dos equipamentos para o dimensionamento de uma planta industrial de produção de terpineol a partir da terebentina de goma com capacidade de processamento de 5.000 toneladas de terebentina por ano.

**Palavras-chave:** Terebentina, terpineol, dimensionamento.

## ABSTRACT

Inside the industrial scene one of the most used terpenes is the terpineol, and because Brazil don't have a very developed technology for syntheses of this compounds, national companies are forced to import this component from other countries like China for example. In that context the present project features a survey of the bibliography behind synthesis of the compound, estimate different conditions for the raw material that precedes reaction, defines the process mass balance, scales the equipments and stablish the equipment's previous cost for an industrial plant scale with capacity to process 5.000 metric tons of gun turpentine to produce terpineol.

**Keywords:** Gun turpentine, terpineol, scales.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rotas de hidratação do $\alpha$ -pineno por catalisador ácido .....	18
Figura 2 - Fluxograma dos principais equipamentos utilizados no processo .....	22
Figura 3 - Fluxograma da destilação (DWSIM).....	23
Figura 4 - Gráfico de estimativa de custo para colunas de destilação.....	24
Figura 5 - Custo estimado para trocador de calor tipo casco tubo .....	25
Figura 6 - Relação de temperatura dos fluidos para o condensador .....	26
Figura 7 - Tabela de coeficientes globais de troca térmica .....	26
Figura 8 - Gráfico de estimativa de custo para reatores agitados.....	27
Figura 9 - Gráfico de estimativa de custo para tanques de armazenamento.....	28
Figura 10: Cromatograma da amostra Terebentina goma .....	45
Figura 11: Cromatograma ampliado da amostra Terebentina goma .....	45



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de Destilação - DWSIM (Teste dos modelos termodinâmicos).....	31
Tabela 2 - Resultados das simulações utilizando os diferentes modelos termodinâmicos.....	32
Tabela 3 - Parâmetros de Destilação - DWSIM (Teste da taxa de refluxo) .....	33
Tabela 4 - Efeito da taxa de refluxo - DWSIM (Pacotes UNIFAC).....	34
Tabela 5 - Dimensionamento e Custo da Coluna de Destilação (Efeito da Taxa de Refluxo).	35
Tabela 6 - Parâmetros de Destilação - DWSIM (Teste do efeito da pressão) .....	37
Tabela 7 - Avaliação do efeito de alteração da pressão da coluna no dimensionamento - DWSIM (Pacote UNIFAC) .....	37
Tabela 8 - Dimensionamento e Custo da Coluna de Destilação (Efeito da Pressão) .....	38
Tabela 9 - Custo total de todos os principais equipamentos.....	41
Tabela 10 - Resultados de integração dos compostos identificados no cromatograma.....	45

## LISTA DE SIGLAS

A	Área
$A_1$	Área de troca térmica do equipamento 1
$A_2$	Área de troca térmica do equipamento 2
$C_1$	Custo do equipamento 1
$C_2$	Custo do equipamento 2
$C_p$	Capacidade Calorífica
C	Celsius
$Cl^-$	Íon de cloro
D	Diâmetro
ft	Pés
g	Gramas
$H_{tower}$	Altura da torre
h	Horas
J	Joule
K	Kelvin
k	Quilo
ln	Neperiano
M	Massa
m	Metros
$N_{actual}$	Número real de pratos
n	Expoente de capacidade
$OH^-$	Hidroxila
Pa	Pascal
pKa	Constante de dissociação ácida
Q	Capacidade Calorífica
$Q_v$	Taxa de escoamento de vapor
rpm	Rotações por minuto
s	Segundos

U	Coefficiente global de troca térmica
US\$	Dólar
W	Watts
$\alpha$	Alfa
$\beta$	Beta
$\Delta T$	Varição de temperatura
$\Delta T_1$	Varição de temperatura do fluido 1
$\Delta T_2$	Varição de temperatura do fluido 2
$\Delta T_{DTML}$	Diferença de temperatura média logarítmica
$\rho_V$	Densidade do vapor
$\rho_L$	Densidade do líquido

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	16
3.1 HIDRATAÇÃO DO $\alpha$ -PINENO E DA TEREBENTINA .....	16
3.2 DESTILAÇÃO DA TEREBENTINA DE GOMA .....	19
3.3 ÁCIDO CLOROACÉTICO.....	19
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	21
4.1 DESTILAÇÃO DA TEREBENTINA DE GOMA .....	22
4.1.1 Cálculo do Custo da Coluna .....	23
4.1.2 Cálculo do Custo do Refervedor e do Condensador da Coluna de Destilação .....	25
4.2 REAÇÃO HIDRATAÇÃO DO ALFA TERPINEOL EM REATOR BATELADA.....	27
4.2.1 Cálculo do Custo do Reator .....	27
4.2.2 Cálculo do Custo do Tanque de Armazenamento .....	28
4.3 CRISTALIZAÇÃO DO CATALISADOR E SEPARAÇÃO DOS PRODUTOS .....	28
4.3.1 Cálculo do Custo do Cristalizador .....	29
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	31
5.1 RESULTADOS DO DIMENSIONAMENTO E CUSTO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO .....	31
5.2 RESULTADOS DO DIMENSIONAMENTO E CUSTO DO TANQUE DE ARMAZENAMENTO .....	39
5.3 RESULTADOS DO DIMENSIONAMENTO E CUSTO DO REATOR .....	39
5.4 RESULTADOS DO DIMENSIONAMENTO E CUSTO DO CRISTALIZADOR.....	40
5.5 CUSTO TOTAL DOS EQUIPAMENTOS .....	40
5.6 ESTIMATIVA DO FATURAMENTO DO INVESTIMENTO .....	41
<b>6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b> .....	42
<b>ANEXO A</b> .....	45

## 1 INTRODUÇÃO

Terebentina é a denominação atribuída ao óleo volátil presente em plantas coníferas, este óleo é composto por uma série de terpenos que são indispensáveis para a saúde da planta. Sendo tóxica para insetos e micróbios, como também apresentando funções de proteção contra a perda de água, controle de temperatura, inibição da germinação de outras plantas, dessa forma diminuindo a competitividade do solo por nutrientes. E caso a árvore sofra um ferimento a terebentina em contato com a atmosfera volatiliza seus componentes leves, formando uma barreira semicristalina de âmbar que sela o ferimento.

A terebentina pode ser obtida através de diferentes processos, a terebentina de goma ou resina é extraída de forma semelhante ao látex da *Hevea brasiliensis* e devido ao seu alto custo de extração consequentemente é a mais cara. A terebentina destilada a vapor é obtida a partir da destilação por arraste de vapor da madeira picada. A terebentina sulfito é oriunda da produção de papel pelo processo sulfito. E a terebentina Kraft é obtida como subproduto na produção de papel pelo processo Kraft, porém as terebentinas sulfito e sulfato (kraft) contém impurezas de enxofre provenientes do processo, o que torna inviável o seu uso bruto, sendo necessária a desodorização e purificação, dessa forma gerando a terebentina desodorizada ou refinada. (SANTOS, 2005).

A terebentina, composta por terpenos, principalmente o alfa e beta pineno, é matéria-prima base para a síntese de outros compostos terpênicos de grande interesse comercial. O terpineol é um dos principais produtos obtidos a partir da terebentina e possui uma grande importância no mercado devido a sua ampla aplicação industrial. É sintetizado principalmente a partir da hidratação do  $\alpha$ -pineno catalisada por um ácido, que por sua vez consiste de um hidrocarboneto monoterpênico presente na terebentina que representa cerca de 50-60% da sua composição. Dentre as aplicações do terpineol estão: solvente químico, formulação de resinas, ingrediente em tintas, produção industrial de fragrâncias, perfumes, flavorizantes, produtos farmacêuticos, intermediários sintéticos, produtos de limpeza, flotante mineral, entre outros. (ZINKEL; RUSSEL, 1989, apud BUDIMAN et al., 2015; SANTOS, 2005).

O terpineol pode ser sintetizado a partir de procedimentos de reação cujos métodos podem ser divididos em duas categorias: método de duas etapas e de uma etapa. No método de duas etapas o terpineol é obtido a partir da terebentina ou  $\alpha$ -pineno ou  $\beta$ -pineno por uma reação de hidratação seguida por uma de desidratação utilizando um catalisador ácido, as vantagens

desse método são a obtenção do terpineol com aroma e pureza mais estável e menos investimento em tecnologia uma vez que se trata de um método simples, entretanto apresenta desvantagens como: um longo ciclo de produção, alto consumo de energia, corrosão do equipamento e formação de outros produtos que competem com o terpineol, assim diminuindo o rendimento. Enquanto no método de uma etapa consiste em uma reação de hidratação a partir da terebentina ou  $\alpha$ -pineno ou  $\beta$ -pineno usando um catalisador ácido essa metodologia resulta em um ciclo de produção mais curto, menos equipamentos necessários e menor consumo de energia, porém o terpineol obtido tem aroma e pureza inferiores ao outro método e também gera água e ácidos residuais. (GU et al., 2013).

Atualmente para a produção em larga escala o terpineol é sintetizado a partir do óleo bruto de pinho (terebentina) ou  $\alpha$ -pineno isolado do mesmo, pois mesmo havendo outras fontes oleaginosas estas apresentam uma disponibilidade muito baixa, como por exemplo o óleo de cajuput e petitgrain, tornando-as assim inviáveis para aplicação industrial. Normalmente a síntese do terpineol é realizada através do fracionamento do óleo bruto de pinho seguida pela hidratação do  $\alpha$ -pineno fracionado. A preferência dessa via se deve ao fato de que o rendimento de terpineol é superior à da via de síntese do óleo de pinho, suspeita-se que a presença de outras substâncias monoterpênicas inibe a produção do terpineol. A hidratação do  $\alpha$ -pineno é mais comumente realizada pelo mecanismo de duas etapas em condição ácida, como já foi mencionado as desvantagens tornam o processo menos rentável e o processo de fracionamento do  $\alpha$ -pineno é dos principais fatores do alto consumo de energia do processo. Neste contexto a síntese direta do terpineol a partir do óleo bruto de pinho se apresenta como a via mais promissora para a produção de terpineol. (PRAKOSO et al., 2017).

Tendo em vista a demanda do mercado interno de terpineol pela indústria devido a sua ampla utilidade, também com o fato da tecnologia de processamento da terebentina de goma no Brasil não estar muito desenvolvida mesmo com o país sendo um grande produtor dessa matéria-prima. Grande parte do terpineol utilizado é importado de outros países como por exemplo a China que atualmente é o maior produtor de terpineol sintético. Considerando esse cenário o presente trabalho apresenta a estimativa inicial de implementação de uma indústria para a produção de terpineol sintético a partir da terebentina de goma. (GU et al., 2013; SANTOS, 2005).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este estudo tem como objetivo realizar um estudo prévio do custo dos equipamentos associados a uma planta de escala industrial de produção de alfa terpineol a partir da terebentina de goma, com capacidade de processamento de 5.000 toneladas por ano.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Definir o fluxograma de processo;
- b) Dimensionar uma coluna de destilação para purificação do alfa pineno a partir de terebentina de goma;
- c) Analisar condições de projeto da coluna de destilação através de simulação computacional;
- d) Dimensionar o reator de síntese de terpineol;
- e) Dimensionar o Cristalizador de recuperação de ácido;
- f) Estimar os custos dos equipamentos principais de processo.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 HIDRATAÇÃO DO $\alpha$ -PINENO E DA TERESENTINA

O primeiro estudo de hidratação do  $\alpha$ -pineno para produção de terpineol em estágio único foi visto em um estudo realizado por Sheffield (1936), até então o terpineol era produzido através de um processo de duas etapas que utilizava como catalisador uma mistura de ácido fórmico anidro e ácido sulfúrico, seguido pela hidrólise por tratamento com água ou uma solução alcoólica cáustica, este método era economicamente inviável devido aos subprodutos gerados serem de difícil tratamento e o ácido usado como catalisador do processo ter uma baixa porcentagem de recuperação. No estudo é descrito um processo de uma etapa que utiliza uma mistura de ácido fórmico e ácido fosfórico como catalisador com a temperatura de reação na faixa de 45°C por oito horas, como resultados descreve uma produção de terpineol de 25-55% e uma recuperação de 70% do catalisador.

Posteriormente foram realizadas pesquisas focadas no uso de diferentes catalisadores ácidos, bem como a temperatura e tempo de reação. Estes são parâmetros fundamentais para a reação e influenciam diretamente no rendimento do terpineol obtido.

Em Sheffield (1939), foram realizados testes com misturas ácidas em diferentes condições visando a produção do terpineol a partir da terebentina e do  $\alpha$ -pineno. A partir da hidratação da terebentina catalisada por uma mistura de ácido sulfúrico e acetona na temperatura média de 40°C por nove horas foi obtido um rendimento de terpineol de 62%. Outro teste desta vez utilizando o  $\alpha$ -pineno como partida catalisado também por ácido sulfúrico e acetona na faixa de 40°C por 6 horas o rendimento obtido para terpineol foi de 43%. Utilizando uma mistura de ácido benzenossulfônico e acetona na hidratação da terebentina na faixa de 45°C por um período de nove horas o rendimento de terpineol foi de 42%. E por fim testou uma mistura de ácido sulfúrico e dioxan como catalisadores do  $\alpha$ -pineno na temperatura de 40°C por duas horas apresentando um rendimento de 49% para terpineol.

Em Pakdel et al. (2001), os experimentos compararam a hidratação do  $\alpha$ -pineno e da terebentina bruta, ambos foram catalisados com ácido sulfúrico com excesso de acetona em refluxo com agitação em banho de óleo a 80-85°C. A mistura foi monitorada tendo amostras coletadas a cada 30 minutos e neutralizada para pH 7 com solução aquosa de hidróxido de sódio. Um dos testes foi conduzido com a temperatura do banho em 70-75°C e taxa de hidrólise



foi significativamente menor, e também quando as amostras não eram neutralizadas a análise do produto revelava uma redução de 6 a 10% no rendimento do terpineol. O monitoramento evidenciou que o terpineol atinge seu pico de rendimento em 4 horas de reação, a partir disso este começa a ser convertido em outros compostos. A terebentina utilizada apresentava 52% de  $\alpha$ -pineno em sua composição e após a reação a taxa de terpineol obtida foi em média 76,2%, em relação a massa de  $\alpha$ -pineno, enquanto a partir do  $\alpha$ -pineno a média de terpineol produzida foi de 67,1%. Outro teste adicionou emulsificante a mistura na expectativa de alterar a homogeneidade da solução e conseqüentemente aumentar o rendimento de terpineol, porém os rendimentos não foram melhores.

Em Aguirre et al. (2001) foram utilizados diferentes ácidos em condições distintas de temperatura e tempo de reação para catalisar a hidratação do  $\alpha$ -pineno, as concentrações dos ácidos foram testadas e determinadas a fim de obter as maiores taxas de conversão do  $\alpha$ -pineno, bem como alta seletividade para o terpineol. Utilizando o ácido clorídrico, o  $\alpha$ -pineno foi totalmente consumido, entretanto a seletividade para o terpineol foi baixa, cerca de 10%, para o ácido acético não foi identificado tanto consumo do  $\alpha$ -pineno como formação de terpineol, o ácido oxálico demonstrou 53% de conversão e 64% de seletividade e nos testes com ácido cloroacético que foram obtidos os melhores resultados com 100% de consumo do  $\alpha$ -pineno e 70% de seletividade para o terpineol. Também foi empregado em um dos testes uma resina de troca iônica (Amberlyst 35) como co-catalisador do ácido cloroacético, entretanto os resultados não foram melhores.

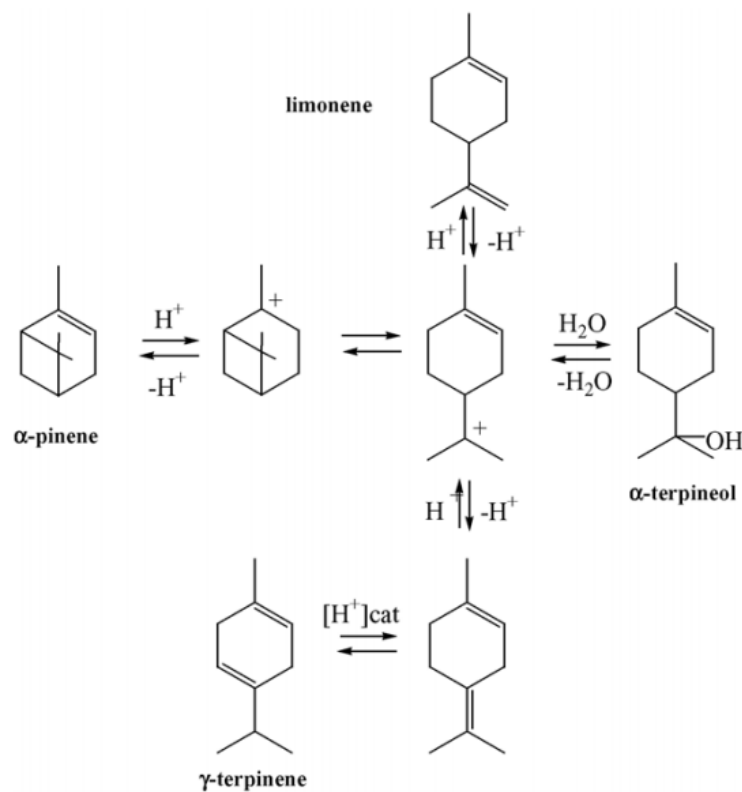
Utami et al. (2010) estudaram a conversão da terebentina em terpineol por hidratação em reator batelada, neste estudo compararam dois catalisadores sendo estes o ácido sulfúrico e o ácido cloroacético. Também definiram as condições onde a conversão de terpineol fosse favorecida. O ácido cloroacético apresentou os melhores resultados como catalisador para produção de terpineol a partir da terebentina bruta, e a melhor condição de hidratação foi obtida à temperatura de 80°C, com um tempo de reação de 240 minutos, a razão molar de catalisador para  $\alpha$ -pineno presente na terebentina sendo de 2,4/1 e taxa de agitação de 546 rpm. A conversão de terpineol alcançada foi de 54,13%.

Prakoso et al. (2017) realizaram experimentos visando a hidratação do  $\alpha$ -pineno para produção de terpineol através do uso de catalisadores de baixo custo a fim de melhorar a viabilidade econômica do processo. Os testes foram realizados na temperatura de 75°C por um tempo de hidratação de 8 horas. Foram utilizados ácido acético, ácido fórmico e ácido p-toluenossulfônico (PTSA), dentre eles o PTSA que apresentou os melhores resultados com 55%

de conversão e 62% de seletividade. Também foi realizada uma mistura de ácido fosfórico e ácido acético como catalisador na proporção de 1:3 e foram obtidos bons resultados com 60% de conversão e 78% de seletividade. Esses testes foram conduzidos em reações de um e dois estágios e usando o mesmo catalisador os resultados obtidos não foram alterados significativamente. Dessa forma é possível concluir que a escolha adequada dos catalisadores, bem como, sua concentração é um fator mais relevante no alto rendimento do produto em vez do mecanismo de reação.

O mecanismo da reação de hidratação do  $\alpha$ -pineno por catalisador ácido é exibido na figura 1, e demonstra os principais produtos obtidos: limoneno,  $\gamma$ -terpineno e  $\alpha$ -terpineol. São as condições de reação e o catalisador escolhido que favorecem a formação de um produto específico.

Figura 1 - Rotas de hidratação do  $\alpha$ -pineno por catalisador ácido



Fonte: AGUIRRE et al. (2001)

### 3.2 DESTILAÇÃO DA TERESENTINA DE GOMA

A destilação é uma operação unitária utilizada a muito tempo, sendo um método de separação primário em diversos processos. Do ponto de vista cinético a transferência de massa só é limitada pelas resistências de difusão entre as interfaces líquido-vapor em fase turbulenta, portanto apresenta potencial para uma elevada transferência de massa. (SARWAR, 2012).

Os principais métodos de produção do alfa terpineol são realizados a partir do alfa pineno, logo quando a utilização da terebentina de goma é considerada para o processo é necessário que haja a separação do  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno para aumentar o rendimento da produção de terpineol. Devido a isso, há a necessidade de destilar a terebentina de goma com o intuito de obtenção do  $\alpha$ -pineno em uma forma mais pura, para que o mesmo possa ser utilizado no processo. Entretanto devido ao alfa e beta pineno serem enantiômeros, sua volatilidade relativa é muito próxima, demandando uma coluna de destilação com um grande número de estágios (pratos), logo para obter a separação desses componentes a torre de destilação precisa ser muito alta o que conseqüentemente encarece o equipamento. (SARWAR, 2012).

### 3.3 ÁCIDO CLOROACÉTICO

O catalisador escolhido para embasar o presente trabalho foi o ácido cloroacético, devido ao fato de apresentar características que favorecem a formação do terpineol como foi demonstrado em Aguirre et al. (2001). Nesse estudo foi realizada uma comparação entre o ácido clorídrico, o ácido acético, o ácido oxálico e o ácido cloroacético. Nos resultados o ácido cloroacético apresentou o consumo total do  $\alpha$ -pineno e também um bom rendimento de produção de terpineol (70% de seletividade para este produto), isso é atribuído ao fato do ácido apresentar uma solubilidade e miscibilidade completa tanto em fase oleosa e aquosa na temperatura de reação (70°C), dessa forma quando o carbocátion é formado há o favorecimento da transferência do grupo  $\text{OH}^-$  para a fase orgânica dessa forma há uma maior interação dos reagentes favorecendo a formação do produto de interesse.

Outro fator que favorece o ácido cloroacético para essa reação é o seu pKa, isso é observado pelo comparativo com os demais ácidos. Enquanto o ácido clorídrico consumiu todo o  $\alpha$ -pineno em poucos minutos de reação, e por se tratar de um ácido muito forte o halogênio formado ( $\text{Cl}^-$ ) competia com o grupo  $\text{OH}^-$  pelo carbocátion, logo o principal produto formado

foi o cloreto de bornila e o rendimento do terpineol foi extremamente baixo. Já o ácido acético por ser muito fraco não forma o carbocátion dessa forma não havendo nem o consumo do  $\alpha$ -pineno e nem a formação de terpineol.

## 4 METODOLOGIA

A planta será projetada para processar um volume mássico de 5.000 toneladas por ano de terebentina, operando 24 horas por dia e 350 dias por ano. A hidratação do alfa pineno é a etapa que fundamenta todo o processo, utilizando como base o trabalho de Aguirre et al. (2001), onde é demonstrado a hidratação do alfa pineno utilizando o ácido cloroacético como catalisador.

A terebentina de goma proposta como matéria-prima nesse estudo apresenta uma composição majoritária de  $\alpha$ -pineno (42,34%) e  $\beta$ -pineno (38,78%), como é possível observar pelos resultados do cromatograma presente nos anexos. A amostra para análise e a meta de volume de processamento foram oferecidas por uma indústria de produção de terebentina, que tem interesse no desenvolvimento do processo.

O estudo de Aguirre et al. (2001) utilizou o alfa pineno 92% como matéria-prima, por isso será necessário determinar um processo de destilação para concentrar o  $\alpha$ -pineno antecedendo a reação, realizada por destilação.

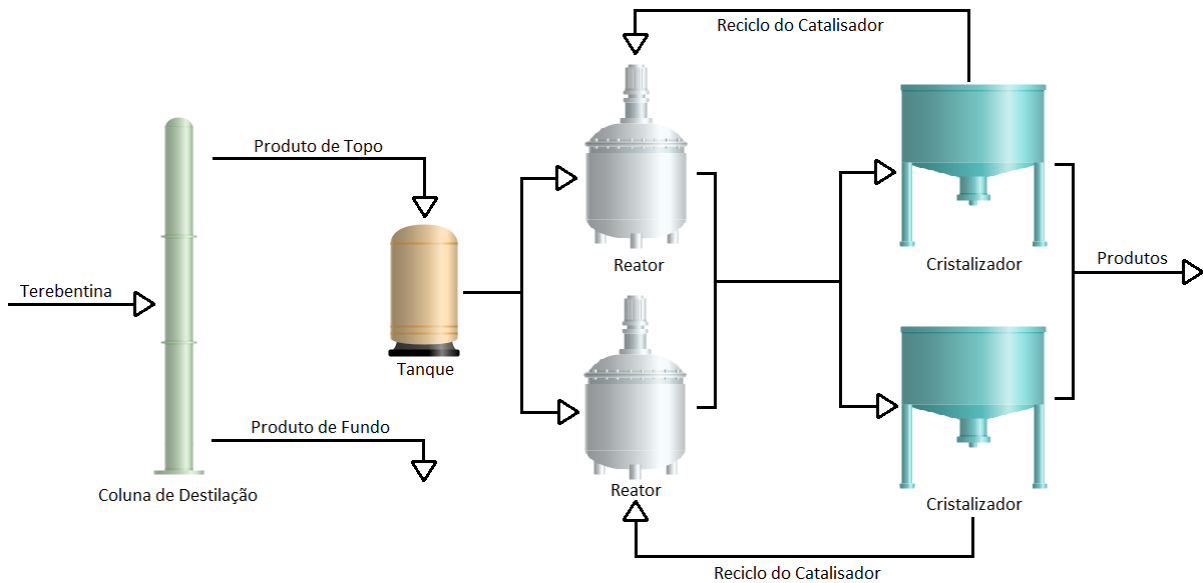
Visando a otimização do tempo a planta contará com dois reatores batelada que irão operar alternadamente, enquanto um está operando o outro está sendo carregado, e assim subsequentemente. Também será necessária a presença de um tanque de armazenamento entre a coluna de destilação e os reatores, para que haja um volume de segurança para que a planta possa continuar operando mesmo com eventuais incidentes.

Após o tempo de reação, o volume do reator será transferido para um cristalizador, onde o volume será resfriado, ocorrendo a cristalização parcial do ácido cloroacético permitido a sua recuperação e consequentemente reaproveitamento no processo. Também com a redução na concentração do ácido cloroacético na fase aquosa, ocorrerá a perda da miscibilidade dos terpenos formados na solução, formando duas fases, permitindo a recuperação de maneira simples por decantação dos produtos formados que se apresentam como fase oleosa e da solução ácida utilizada, que também será reciclada no processo. Será considerado o uso de dois cristalizadores de mesmo volume que os reatores, uma vez que o volume que precisa ser processado é o mesmo do reator. A figura 2 apresenta o fluxograma completo do processo.

Como as fontes utilizadas para realizar as estimativas de custo já são datadas, para uma aproximação mais precisa os valores de custo foram atualizados seguindo a taxa de inflação do

dólar desde o ano da publicação utilizada até o ano de 2020, os dados utilizados foram do site [inflation.eu](http://inflation.eu), worldwide inflation data.

Figura 2 - Fluxograma dos principais equipamentos utilizados no processo



Fonte: Autor (2021)

#### 4.1 DESTILAÇÃO DA TEREBENTINA DE GOMA

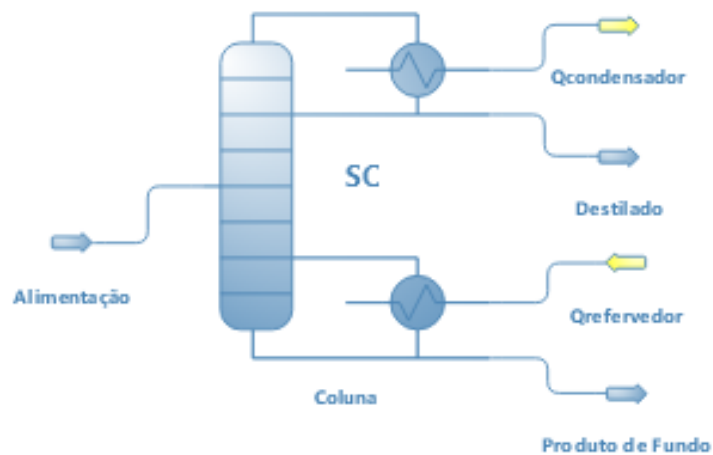
A coluna de destilação foi dimensionada utilizando o software open source DWSIM, seu fluxograma pode é apresentado na figura 3, e o intuito é concentrar o alfa pineno de 42,34%, concentração inicial presente na matéria-prima, para 92% para que possa ser utilizado na reação de hidratação conforme o estudo de AGUIRRE et al. (2001).

Para as simulações a terebentina de goma foi considerada uma mistura binária de  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno para possibilitar a realização das simulações. Uma vez que seriam necessários todos os parâmetros de interação entre os diversos componentes presentes na terebentina e os dados relacionados a esse tema na literatura são escassos. Porém devido ao fato desses dois componentes corresponderem a aproximadamente 80% dos terpenos que compõe a terebentina utilizada no estudo é possível considera-la com sendo uma mistura binária, preservando o valor do alfa pineno, por ser o produto de interesse da destilação e o restante será considerado como beta pineno. Também é possível considerar que pela massa molar dos terpenos ser semelhante é possível prever que o resultado da simulação não será muito destoante de uma destilação real.

Devido ao banco de propriedades original do software não possuir os pinenos, realizou-se o cadastro dos mesmos, utilizando informações de propriedades encontrados em publicações científicas. Os registros do alfa e beta pineno no software DWSIM foram realizados baseado nos dados do site Cheméo e nos parâmetros de interação binária do alfa e beta pineno descritos em BERNARDO-GIL e BARREIROS (1994).

Primeiramente foi realizado um comparativo entre os diferentes modelos termodinâmicos disponíveis no software, a fim de evidenciar as diferenças nos resultados provenientes desses métodos, em seguida foram realizadas novas simulações alterando parâmetros de configuração da coluna, com isso será possível estipular diferentes custos de coluna e definir uma que o custo seja mais economicamente viável.

Figura 3 - Fluxograma da destilação (DWSIM)



Fonte: Autor (2021)

#### 4.1.1 Cálculo do Custo da Coluna

Para a realização do cálculo do custo da coluna de destilação, primeiramente é necessário dimensioná-la, pois a estimativa do custo é baseada na altura e no diâmetro da coluna.

Conforme RESETARITS e LOCKETT (2003), o diâmetro da coluna pode ser calculado a partir da equação 1.

$$D = 4,5Q_V^{0,5} [\rho_V / (\rho_L - \rho_V)]^{0,25} \quad (1)$$

Onde  $D$  é o diâmetro da coluna em metros,  $Q_v$  é taxa de escoamento de vapor em metros cúbicos por segundo, e  $\rho_v$  e  $\rho_L$  correspondem a densidade do vapor e do líquido, respectivamente, ambas são mensuradas em quilogramas por metro cúbico.

A altura da coluna segundo DOUGLAS (1998) é definida pela equação 2.

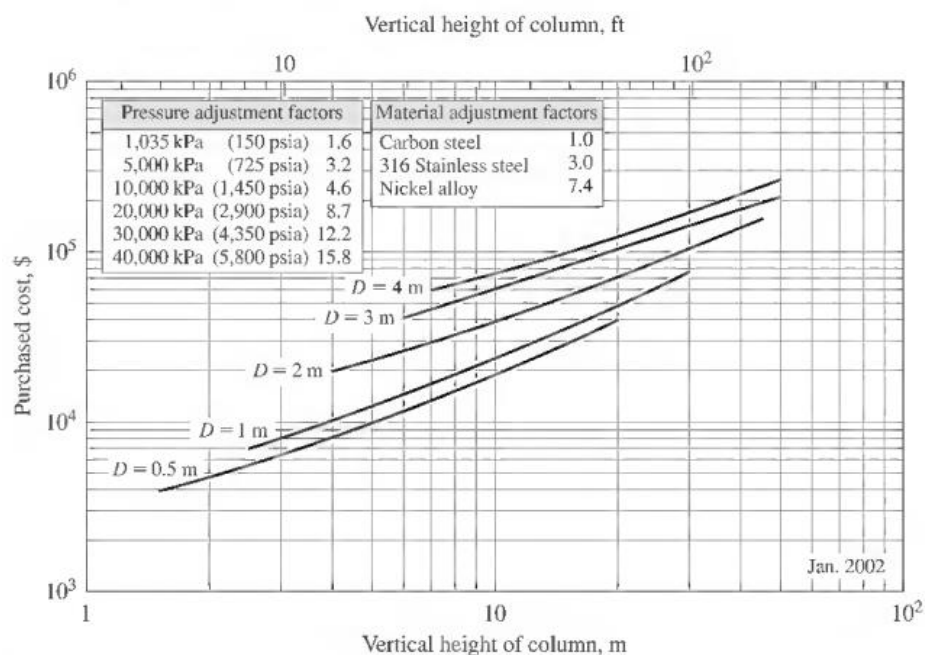
$$H_{tower} = 2,3N_{actual} \quad (2)$$

Onde  $H_{tower}$  é a altura da torre de destilação em pés e o  $N_{actual}$  corresponde ao número real de pratos da coluna, que por sua vez é definido pelo número teórico de pratos dividido pela eficiência do prato. O mesmo trabalho também traz a informação que a razão da altura pelo diâmetro deve ser entre 20 e 30 para a coluna ser viável.

Uma vez que a altura e o diâmetro tenham sido definidos é possível estimar o custo da coluna a partir das relações demonstradas em Timmerhaus et al. (2003) através do gráfico demonstrado na figura 4.

Pelo processo ser conduzido a pressão reduzida, na maioria das simulações, há a necessidade da presença de uma bomba de vácuo, o que irá aumentar o custo total do equipamento e, conseqüentemente, de operação dependendo da pressão utilizada. Porém este equipamento não foi considerado nos custos calculados do presente trabalho.

Figura 4 - Gráfico de estimativa de custo para colunas de destilação



Fonte: TIMMERHAUS et al. (2003)



#### 4.1.2 Cálculo do Custo do Refervedor e do Condensador da Coluna de Destilação

Com as condições da coluna de destilação definidas, o software realiza os cálculos da carga térmica necessária para operação da coluna. E, também é possível estimar os coeficientes de troca térmica e conseqüentemente calcular a área de troca térmica desses equipamentos, considerando como trocadores do tipo casco tubo. Segundo Silla (2003) podemos estimar o custo do equipamento a partir da equação 3 e da relação de custo e área de troca térmica presente na figura 5.

$$C_2 = C_1(A_2/A_1)^n \quad (3)$$

Onde  $C_2$  é o custo do equipamento desejado em função de sua área de troca térmica  $A_2$ ,  $C_1$  é o custo do equipamento em função da área de troca térmica  $A_1$  e o  $n$  é o expoente de capacidade para a correção do valor. Os custos estão em dólar e as áreas são mensuradas em pés quadrados. Após a estimativa é necessário realizar a correção do valor pois esses dados são referentes a 1990.

Figura 5 - Custo estimado para trocador de calor tipo casco tubo

<b>Equipamento</b>	<b>Tamanho</b>	<b>Unidade</b>	<b>Custo FOB, k\$, Janeiro de 1990</b>	<b>Expoente de Capacidade, n</b>
Trocador de Calor (casco/tubo)	1.000	ft <sup>2</sup>	14	0,65

Fonte: SILLA (2003)

A área do trocador de calor foi estimada a partir da equação 4 descrita em TIMMERHAUS et al. (2003).

$$Q = UA\Delta T \quad (4)$$

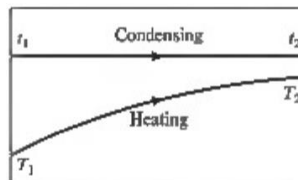
Onde  $Q$  é a carga térmica do trocador de calor em watts,  $A$  é a área, em metro quadrado e o  $\Delta T$  é a diferença de temperatura entre o líquido quente e o frio, em kelvin.  $U$  é o coeficiente global de troca térmica, em watts por metro quadrados vezes kelvin, e pode ser

estimado a partir das relações exibidas na figura 7. E a relação de temperatura entre o líquido de resfriamento e o condensado para o cálculo do condensador é dado pela equação 5.

$$\Delta T_{DTML} = \Delta T_1 - \Delta T_2 / \ln (\Delta T_1 / \Delta T_2) \quad (5)$$

Onde  $\Delta T_1$  é dado pela relação de entrada do líquido refrigerante e da temperatura do condensado, enquanto  $\Delta T_2$  é a relação de saída do líquido refrigerante e a temperatura do condensado como demonstrado na figura 6.

Figura 6 - Relação de temperatura dos fluidos para o condensador



Fonte: TIMMERHAUS et al. (2003)

Figura 7 - Tabela de coeficientes globais de troca térmica

Corrente de Fluido Quente	Corrente de Fluido Frio	U, W/m <sup>2</sup> . K
<b>Refrigeradores</b>		
Água	Água	1250 – 2500
Metanol	Água	1250 – 2500
Amônia	Água	1250 – 2500
Soluções Aquosas	Água	1250 – 2500
Orgânicos Leves	Água	375 – 750
Orgânicos Médios	Água	250 – 600
Orgânicos Pesados	Água	25 – 375
Gases	Água	10 – 250
Água	Salmoura	500 – 1000
Orgânicos Leves	Salmoura	200 – 500
<b>Aquecedores</b>		
Vapor	Água	1000 – 3500
Vapor	Metanol	1000 – 3500
Vapor	Amônia	1000 – 3500
Vapor	Soluções aquosas:	
	$\mu < 2 \times 10^{-3}$ Pa.s	1000 – 3500
	$\mu > 2 \times 10^{-3}$ Pa.s	500 – 2500
Vapor	Orgânicos Leves	500 – 1000
Vapor	Orgânicos Médios	250 – 500
Vapor	Orgânicos Pesados	30 – 300
Vapor	Gases	25 – 250

Fonte: TIMMERHAUS et al. (2003)

## 4.2 REAÇÃO HIDRATAÇÃO DO ALFA TERPINEOL EM REATOR BATELADA

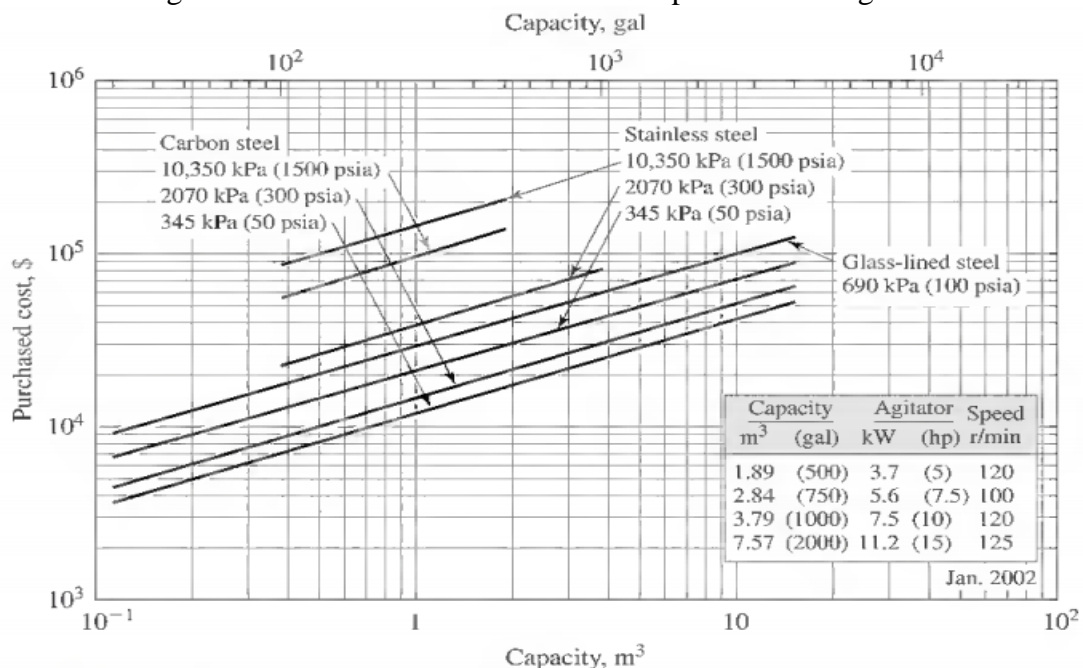
A reação será realizada em reator batelada, utilizando 2 reatores operando alternadamente, enquanto um está em operação o outro está em processamento de tempo morto. Entre a torre de destilação e os reatores há um taque de armazenamento para haver um pulmão para o escoamento do destilado. Os reatores contêm agitação e aquecimento, para manter as condições ideais da reação.

Não foi possível realizar a reação na prática para verificar o rendimento, bem como o fato de não haver na bibliografia dados suficientes a respeito da cinética de reação dos produtos formados, por causa disso não foi possível realizar a simulação do reator. E dessa forma, considerando as mesmas condições de temperatura, tempo de reação, proporção e pureza dos reagentes do estudo de Aguirre et al., 2001, será inferido que os produtos obtidos teoricamente apresentarão o mesmo rendimento relatado no estudo. Logo, o rendimento será de 100% de consumo do alfa pineno e com 70% de seletividade para o alfa terpineol.

### 4.2.1 Cálculo do Custo do Reator

A estimativa do custo do reator segundo Timmerhaus et al. (2003) e dada a partir do volume do reator em metros cúbicos, para reatores de tanque agitado o custo é estimado a partir da figura 8.

Figura 8 - Gráfico de estimativa de custo para reatores agitados

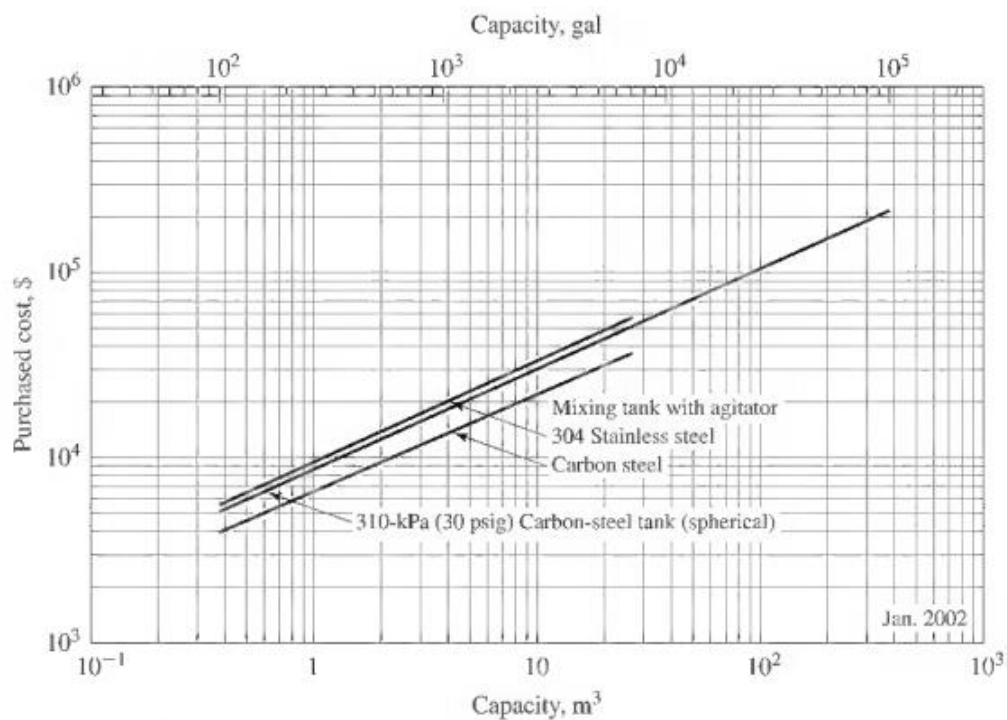


Fonte: TIMMERHAUS et al. (2003)

#### 4.2.2 Cálculo do Custo do Tanque de Armazenamento

Da mesma forma que o reator, o custo do tanque é estimado a partir de seu volume em metros cúbicos, segundo Timmerhaus et al. (2003), esse valor pode ser estimado a partir da figura 9.

Figura 9 - Gráfico de estimativa de custo para tanques de armazenamento



Fonte: TIMMERHAUS et al. (2003)

#### 4.3 CRISTALIZAÇÃO DO CATALISADOR E SEPARAÇÃO DOS PRODUTOS

Uma vez que reação tenha sido concluída, o volume do reator é escoado para um cristalizador, onde a temperatura será reduzida. O principal objetivo dessa etapa é interromper a reação, pois como já demonstrado em Aguirre et al. (2001), após 4 horas de reação o rendimento do terpineol começa a diminuir. Também com o resfriamento, parte do ácido cristaliza e a solução do catalizador torna-se imiscível no terpineol produzido. Dessa forma é possível realizar a separação dos produtos formados por decantação, onde ocorrerá a formação de três fases: a fase oleosa, mais leve, que é pelo terpineol e os demais terpenos produzidos na reação, a fase aquosa, mais pesada, constituída de água e parte do ácido cloroacético que

permanece diluído, e uma fase sólida, que se forma no fundo e é correspondente aos cristais de ácido cloroacético originados do resfriamento da solução.

A separação dos produtos por decantação é vantajosa pois primeiramente se trata de um processo consideravelmente mais barato em comparação a outros processos de separação e também porque permite que tanto os cristais quanto a solução aquosa sofram reciclo para o reator e sejam reutilizadas no processo, assim reduzindo os custos operacionais e não gerando resíduos, pois a fração restante consiste dos produtos formados da reação.

#### 4.3.1 Cálculo do Custo do Cristalizador

O cristalizador consiste de um conjunto de dois equipamentos, sendo um trocador de calor tipo casco tubo e um tanque de armazenamento onde ocorrerá a decantação dos produtos. Dessa forma seu valor pode ser estimado a partir da soma do custo de um tanque de volume similar ao do reator com o custo de um trocador de calor tipo casco tubo, e seu custo é calculado a partir da sua área de troca térmica conforme a equação 4, o coeficiente global de troca térmica foi retirado da figura 7, considerando como fluido refrigerante água proveniente de um chiller, porém o custo deste equipamento ainda precisaria ser estudado para determinar a melhor viabilidade possível. A carga térmica necessária para o resfriamento segundo Timmerhaus (2003) é definida pela equação 6.

$$Q = MC_p\Delta T \quad (6)$$

Onde Q é a carga térmica, em joule, M é a massa da batelada, em quilogramas, o  $C_p$  é a capacidade calorífica da solução, medida em joule por quilograma vezes kelvin, e  $\Delta T$  é diferença de temperatura de saída e entrada da solução, medida em kelvin. O que foi estimada a partir da multiplicação do  $C_p$  do componente pela sua fração molar da solução, considerando que os terpenos possuem propriedades semelhantes, foi considerado apenas o  $C_p$  do terpineol que é o produto mais abundante nessa fração.

Com a carga térmica determinada é possível estimar a quantidade de água necessária para realizar o resfriamento, a partir da equação 6, onde o Q valor calculado, o  $C_p$  seria a capacidade calorífica da água e o  $\Delta T$  seria diferença de temperatura de saída e entrada da água.

Também com a carga térmica é possível determinar a área de troca térmica, esta é calculada a partir da equação 4, onde  $Q$  é a carga térmica,  $U$  é o coeficiente global de troca térmica entre a água e orgânicos pesados conforme a figura 7,  $A$  é a área de troca térmica e o  $\Delta T$  é dado pela relação dos fluidos conforme a equação 5, onde  $\Delta T_1$  é dado pela relação da temperatura de entrada dos fluidos, enquanto  $\Delta T_2$  é a relação da temperatura de saída dos fluidos.

Com a área de troca térmica é possível calcular o custo do trocador de calor conforme a equação 3, e somado ao custo de um tanque de armazenamento estimado a partir da figura 9 é possível estipular o custo total do cristalizador.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção se encontram os resultados obtidos a partir das simulações e cálculos realizados.

### 5.1 RESULTADOS DO DIMENSIONAMENTO E CUSTO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO

Considerando o volume mássico de 5.000 toneladas por ano de terebentina, com a fábrica operando 24 horas por dia e 350 dias por ano, serão destilados 14.285,7 kg de terebentina de goma por dia, o que resultará em 6.574,5 kg de alfa pineno 92% por dia.

A vazão mássica utilizada nas simulações é resultante da quantidade de terebentina que será destilada por dia dividida pela quantidade de horas do dia, logo a vazão será de 595,2 kg/h. A pressão foi escolhida conforme o trabalho de Sarwar (2002) onde foi realizada a destilação para a separação de diversos componentes da terebentina de goma utilizando o software de simulação Aspen HYSIS, e a pressão utilizada para fazer a separação da fração de alfa pineno foi de 70900 Pa. A temperatura é dependente da pressão, então uma vez que a segunda tenha sido escolhida o próprio software definirá a temperatura. As frações molares de alfa e beta pineno utilizadas já foram descritas na metodologia. Foi considerado nas simulações realizadas a alimentação na condição de líquido saturado. Como a taxa mínima de refluxo é de aproximadamente 6,5 e foram consideradas taxas de refluxo a partir de 7 nas simulações.

Primeiramente foram realizadas simulações comparativas entre diferentes modelos termodinâmicos presentes no software os parâmetros utilizados estão descritos na tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros de Destilação - DWSIM (Teste dos modelos termodinâmicos)

<b>Tipo da Coluna</b>	Shortcut
<b>Pressão</b>	70900 Pa
<b>Temperatura</b>	426,265 K
<b>Fração Molar de Alfa Pineno na Entrada</b>	0,4234
<b>Fração Molar de Beta Pineno na Entrada</b>	0,5766
<b>Fração Molar de Saída do Alfa Pineno no Fundo da Coluna</b>	0,1
<b>Fração Molar de Saída do Beta Pineno no Topo da Coluna</b>	0,08
<b>Razão de Refluxo</b>	7
<b>Vazão Mássica</b>	595,238 kg/h

Fonte: Autor (2021)

Tabela 2- Resultados das simulações utilizando os diferentes modelos termodinâmicos

	<b>Taxa Mínima de Refluxo</b>	<b>Número Mínimo de Estágios</b>	<b>Número Teórico de Estágios</b>	<b>Estágio de Alimentação Ideal</b>	<b>Carga Térmica do Condensador (kW)</b>	<b>Carga Térmica do Refrervador (kW)</b>
<b>Raoult's Law</b>	6,15696	16,5724	37,2433	15,1591	148,760	148,762
<b>NRTL</b>	6,15667	16,5717	37,2384	15,1572	148,760	148,765
<b>UNIQUAC</b>	6,15646	16,5712	37,2349	15,1557	148,760	148,765
<b>Soave-Redlieh-Kworg</b>	6,46267	17,2741	43,3233	17,6339	148,760	148,763
<b>Peng-Robinson</b>	6,57847	17,5398	46,3641	18,8716	148,760	152,301
<b>Peng-Robinson/Lee-Kesler</b>	6,57847	17,5398	46,3641	18,8716	148,760	152,274
<b>Peng-Robinson 1978</b>	6,57847	17,5398	46,3641	18,8716	148,760	152,301
<b>Peng-Robinson 1978 Advanced</b>	6,57854	17,5399	46,3663	18,8725	148,760	152,651
<b>Peng-Robinson-Stryjek-Vera 2 (PRSV2-M)</b>	6,57764	17,5379	46,3402	18,8619	148,760	148,83
<b>Peng-Robinson-Stryjek-Vera 2 (PRSV2-VL)</b>	6,57764	17,5379	46,3402	18,8619	148,760	148,83
<b>Chao-Seader</b>	6,57311	17,5275	46,2102	18,809	147,564	147,817
<b>Grayson-Streed</b>	6,57311	17,5275	46,2102	18,809	147,564	147,817
<b>UNIFAC</b>	6,57311	17,5275	46,2102	18,809	147,564	147,817
<b>Modified UNIFAC (Dortmund)</b>	6,57311	17,5275	46,2102	18,809	147,564	147,817
<b>Modified UNIFAC (NIST)</b>	6,57311	17,5275	46,2102	18,809	147,564	147,817

Fonte: Autor (2021)



Pelos resultados da comparação exibidos na tabela 2 é possível notar que a diferença entre os modelos termodinâmicos é pequena, considerando o número teórico de pratos, pois este é um dado fundamental para o cálculo da altura da coluna de destilação, que por sua vez fundamenta o custo do equipamento, a maioria dos resultados ficou próximo de 46 pratos, apenas com os métodos: Raoult's Law, NRTL, UNIQUAC e Soave-Redlich-Kwong apresentado resultados distoantes da maioria, sendo aproximadamente 37 pratos para os três primeiros citados e 43 para o último.

O método escolhido para basear as demais simulações foi o UNIFAC, pois os parâmetros de interação binário do alfa e beta pineno utilizados no registro dos componentes no DWSIM foram retirados do trabalho de Bernardo-Gil e Barreiros (1994), e nesse estudo os cálculos foram realizados utilizando o modelo UNIFAC.

Também foram realizadas simulações alterando o valor da taxa de refluxo, dessa forma é possível estabelecer uma comparação da dimensão e carga térmica da coluna de destilação. Os parâmetros dessas simulações estão descritos na tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros de Destilação - DWSIM (Teste da taxa de refluxo)

<b>Tipo da Coluna</b>	Shortcut
<b>Pressão</b>	70900 Pa
<b>Temperatura</b>	426,265 K
<b>Fração Molar de Alfa Pineno na Entrada</b>	0,4234
<b>Fração Molar de Beta Pineno na Entrada</b>	0,5766
<b>Fração Molar de Saída do Alfa Pineno no Fundo da Coluna</b>	0,1
<b>Fração Molar de Saída do Beta Pineno no Topo da Coluna</b>	0,08
<b>Vazão Mássica</b>	595,238 kg/h
<b>Taxa Mínima de Refluxo</b>	6,57
<b>Número Mínimo de Estágios</b>	17,53

Fonte: Autor (2021)

Tabela 4 - Efeito da taxa de refluxo - DWSIM (Pacotes UNIFAC)

	<b>Taxa de Refluxo</b>	<b>Número Teórico de Estágios</b>	<b>Estágio de Alimentação Ideal</b>	<b>Vazão de líquido na zona de Stripping (mol/s)</b>	<b>Vazão de líquido na zona de retificação (mol/s)</b>	<b>Vazão de vapor na zona de Stripping (mol/s)</b>	<b>Vazão de vapor na zona de retificação (mol/s)</b>	<b>Carga Térmica do Condensador (kW)</b>	<b>Carga Térmica do Refervedor (kW)</b>
<b>TESTE:</b>									
1	7	46,2102	18,809	4,56449	3,35078	3,82949	3,82946	147,564	147,817
2	8	35,0414	14,2629	5,04317	3,82946	4,30817	4,30814	166,009	166,262
3	9	30,6098	12,4591	5,52185	4,30814	4,78686	4,78683	184,455	184,708
4	10	28,0745	11,4272	6,00054	4,78683	5,26554	5,26551	202,9	203,153
5	11	26,4003	10,7457	6,47922	5,26551	5,74422	5,74419	221,346	221,599
6	12	25,2017	10,2578	6,9579	5,74419	6,2229	6,22287	239,791	240,044
7	13	24,2968	9,88955	7,43658	6,22287	6,70159	6,70156	258,237	258,49

Fonte: Autor (2021)

Na tabela 4 estão os resultados obtidos e a partir deles é possível verificar que com o aumento da taxa o número de pratos teóricos diminui, o que resulta em uma coluna com uma altura menor, o que consequentemente reduz o custo do equipamento, enquanto a velocidade de escoamento tanto do líquido quanto do vapor aumenta, demandando maior diâmetro, juntamente com os valores da carga térmica do refeedor e do condensador, o que gera o aumento do custo de operação, logo quanto mais compacta a coluna maior o custo de operação.

Com os dados obtidos da simulação e as informações encontradas na bibliografia é possível dimensionar a coluna, refeedor e condensador, e assim consequentemente estimar o custo total desses equipamentos. A densidade do vapor ( $\rho_V$ ) é de  $0,372268 \text{ kg/m}^3$ , a densidade do líquido ( $\rho_L$ ) é de  $859,2 \text{ kg/m}^3$ , a massa molar é de  $136,23 \text{ g/mol}$  e a taxa de escoamento de vapor corresponde a vazão de vapor na zona de stripping calculada no DWSIM. A eficiência do prato foi estimada em 80% e o material da coluna será o aço carbono, e devido à pressão de operação não ser alta não há necessidade de incluir um fator de ajuste no valor.

Para o refeedor foi considerado vapor para o trocador numa temperatura de 20 graus acima da temperatura do produto de fundo da coluna e para o condensador foi a água como fluido refrigerante com temperatura de entrada de  $15^\circ\text{C}$  e saída de  $30^\circ\text{C}$ . Podemos também considerar a composição da coluna como de hidrocarbonetos pesados uma vez que a figura 7, que estima os coeficientes de troca térmica, hidrocarbonetos com menos de oito carbonos são considerados leves, logo o coeficiente de troca global de troca térmica (U) para o refeedor foi estipulado em  $700 \text{ W/m}^2\text{K}$  e  $500 \text{ W/m}^2\text{K}$  para o condensador.

Tabela 5 - Dimensionamento e Custo da Coluna de Destilação (Efeito da Taxa de Refluxo)

	<b>Diâmetro da Coluna (m)</b>	<b>Altura da Coluna (m)</b>	<b>Relação Altura x Diâmetro</b>	<b>Custo Estimado da Coluna (US\$)</b>	<b>Custo Estimado do Condensador (US\$)</b>	<b>Custo Estimado do Refeedor (US\$)</b>	<b>Custo Total da Coluna (US\$)</b>
TESTE:							
1	0,768651	40,494	52,7	176.909,30	1.249,93	7.035,28	185.194,51
2	0,815276	30,70678	37,6	110.568,30	1.312,20	7.552,79	119.433,29
3	0,859377	26,82337	31,2	88.454,63	1.445,03	8.131,61	98.031,27
4	0,901322	24,60168	27,2	81.083,41	1.537,38	8.650,59	91.271,38
5	0,9414	23,13458	24,5	76.660,68	1.626,84	9.153,35	87.440,87
6	0,979839	22,08425	22,5	73.712,19	1.713,72	9.641,62	85.067,53
7	1,016828	21,29129	20,9	70.763,71	1.798,30	10.116,95	82.678,96

\* Os valores de custo foram corrigidos utilizando a taxa de inflação do dólar a partir do ano de publicação da fonte até 2020.

Fonte: Autor (2021)

Os resultados encontrados na tabela 5 demonstram que quanto maior taxa de refluxo mais compacta é a torre de destilação, e conseqüentemente menor é o custo associado, entretanto isso gera uma maior carga térmica por parte do condensador e do refeedor o que eleva o custo desses equipamentos, bem como, o operacional.

Também foram realizadas simulações alterando a pressão de operação da coluna, pois a redução da pressão na destilação altera a volatilidade relativa dos componentes facilitando sua separação, por isso o objetivo desses testes foi evidenciar a importância de operar o processo a pressão reduzida. Os parâmetros utilizados nessas simulações estão descritos na tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros de Destilação - DWSIM (Teste do efeito da pressão)

<b>Tipo da Coluna</b>	Shortcut
<b>Fração Molar de Alfa Pineno na Entrada</b>	0,4234
<b>Fração Molar de Beta Pineno na Entrada</b>	0,5766
<b>Fração Molar de Saída do Alfa Pineno no Fundo da Coluna</b>	0,1
<b>Fração Molar de Saída do Beta Pineno no Topo da Coluna</b>	0,08
<b>Vazão Mássica</b>	595,238 kg/h

Fonte: Autor (2021)

Tabela 7 - Avaliação do efeito de alteração da pressão da coluna no dimensionamento - DWSIM (Pacote UNIFAC)

	<b>Taxa de Refluxo</b>	<b>Pressão (Pa)</b>	<b>Temperatura (K)</b>	<b>Taxa Mínima de Refluxo</b>	<b>Número Mínimo de Estágios</b>	<b>Número Teórico de Estágios</b>	<b>Estágio de Alimentação Ideal</b>	<b>Carga Térmica do Condensador (kW)</b>	<b>Carga Térmica do Refervedor (kW)</b>
TESTE:									
8	7	8000	356,107	5,31721	14,6427	26,9354	10,9635	166,977	167,307
9	7	15000	373,836	5,63427	15,3717	30,1622	12,277	162,193	162,502
10	7	21000	384,071	5,8174	15,7925	32,3323	13,1602	159,405	159,702
11	7	70900	426,265	6,57311	17,5275	46,2102	18,809	147,564	147,817
12	7	101325	440,464	6,82762	18,1113	56,0151	22,7999	143,384	143,623

Fonte: Autor (2021)

As informações obtidas a partir das simulações que estão descritas na tabela 7, evidenciam a importância da pressão no processo, apesar do aumento da carga térmica do condensador e do refeedor o número teórico de estágios reduz consideravelmente o que impacta diretamente na altura e conseqüentemente no custo da coluna, como é possível verificar na tabela 8. Juntamente com o custo estimado do condensador e refeedor que da mesma forma como quando alterada a taxa de refluxo, resultou em um aumento da carga térmica que reflete em um aumento do custo desses equipamentos.

Tabela 8 - Dimensionamento e Custo da Coluna de Destilação (Efeito da Pressão)

	<b>Diâmetro da Coluna (m)</b>	<b>Altura da Coluna (m)</b>	<b>Relação Altura x Diâmetro</b>	<b>Custo Estimado (U\$)</b>	<b>Custo Estimado do Condensador (U\$)</b>	<b>Custo Estimado do Refeedor (U\$)</b>	<b>Custo Total da Coluna (U\$)</b>
<b>TESTE:</b>							
8	0,768651	23,60349	30,7	76.660,68	1.354,50	7.625,10	85.640,28
9	0,768651	26,43114	34,3	88.454,63	1.329,14	7.482,02	97.265,79
10	0,768651	28,33279	36,8	103.197,10	1.314,24	7.397,97	111.909,31
11	0,768651	40,494	52,7	176.909,30	1.249,93	7.035,28	185.194,51
12	0,768651	49,08603	63,8	221.136,60	1.226,80	6.904,88	229.268,28

\* Os valores de custo foram corrigidos utilizando a taxa de inflação do dólar a partir do ano de publicação da fonte até 2020.

Fonte: Autor (2021)

Da mesma forma, como na tabela comparativa de custo do efeito da taxa de refluxo é notável que a redução da pressão de operação reduz a altura e custo da coluna de destilação e também eleva a carga térmica e custo do condensador e refeedor.

A vazão mássica de saída do destilador é definida por balanço de massa e obtida a partir do DWSIM, e como todas as simulações consideram a mesma vazão mássica, a saída de destilado é de 234,7 kg/h de alfa pineno 92% (destilado), que será transferido para um tanque de armazenamento e posteriormente para o reator onde será realizada a reação de hidratação. O produto de fundo é de 360,5 kg/h, e corresponde uma mistura de terpenos com alta concentração de beta pineno e possui valor de mercado que permite seu envase e comercialização.

## 5.2 RESULTADOS DO DIMENSIONAMENTO E CUSTO DO TANQUE DE ARMAZENAMENTO

Considerando a vazão de saída da coluna de destilação e que com a proposta de tempo de operação serão realizadas 6 bateladas por dia tendo em vista o tempo de reação do reator, foi estimado o cálculo de um tanque de armazenamento de 2 m<sup>3</sup>, assim mesmo que por eventuais incidentes um dos reatores esteja inoperante, há a possibilidade de manter a coluna de destilação operando sem haver a necessidade de interromper todo o processo. Assim o custo desse tanque em aço carbono é de aproximadamente 9.000,00 US\$, com a correção monetária o valor fica estimado em 13.268,19 US\$.

## 5.3 RESULTADOS DO DIMENSIONAMENTO E CUSTO DO REATOR

Com a vazão descrita de alfa pineno 92% de 234,7 kg/h, a produção estimada é de 5.633,856 kg de alfa pineno 92% por dia, considerando a fábrica operando 24 horas por dia, serão 6 bateladas com 938,976 kg de alfa pineno 92% em cada.

As proporções de reagentes demonstrados em Aguirre et al. (2001), são de 0,25 mol de alfa pineno 92%, 0,6 mol de água deionizada e 0,42 mol de ácido cloroacético. Logo, cada batelada processará uma massa total de 2.331,2 kg, sendo 938,9 kg de alfa pineno 92%, 298 kg de água deionizada e 1.094,2 kg de ácido cloroacético. O reator será mantido sob temperatura e agitação constante por 4 horas, em seguida o seu volume será transferido para o cristalizador.

Assim podemos definir considerando um volume de segurança os reatores serem de 2,5 m<sup>3</sup> cada, e considerando o material do reator em aço carbono podemos estimar o valor de 20.000 US\$ cada que com a correção fica 24.500,00 US\$.

Considerando que o rendimento será semelhante ao descrito em AGUIRRE et al. (2001), sendo 100% de consumo do alfa pineno com 70% de seletividade para o terpineol, juntamente com a estequiometria de hidratação, onde 1 mol de alfa pineno reage com um mol de água, temos 1.112,8 kg de terpenos ao final do processo, onde 1.023,8 kg correspondem aos terpenos produzidos a partir do alfa pineno e desse valor 716,6 kg é a quantidade esperada de terpineol produzida, e o restante compreende 124,2 kg de água e 1.094,2 kg de ácido cloroacético.

#### 5.4 RESULTADOS DO DIMENSIONAMENTO E CUSTO DO CRISTALIZADOR

A vazão proveniente do reator corresponde a 2.331,2 kg, como a planta conta com dois cristalizadores cada um apresenta um tempo hábil de 8 horas para encher, resfriar, cristalizar, decantar e esvaziar, ou seja, 1.112,8 kg de terpenos, 124,2 kg de água e 1.094,2 kg de ácido cloroacético. Utilizando as informações de solubilidade do ácido cloroacético em água descritas por LOHMAR (2014) é possível interpolar os valores para a temperatura de cristalização de 6°C descrita em AGUIRRE et al. (2001), dessa forma obtendo o valor de 288,2 kg de ácido cloroacético para cada 100 kg de água.

Assim podemos definir que nessa temperatura a massa de cristais presentes na água será de 357,9 kg, descontando esse valor da massa total de ácido temos a quantidade de ácido cristalizada, que corresponde a 736,4 kg.

A temperatura do volume recebido do reator é de 70 C° e será resfriado até 6 C°, a água utilizada para o resfriamento terá temperatura de entrada de 1 C° e saída de 30 C°, os fluidos estão escoando em sentidos contrários pelo trocador. O coeficiente global de troca térmica foi estipulado em 250 W/m<sup>2</sup>K.

Dividindo o volume mássico proveniente do reator pelo tempo temos 0,65 kg/s, a capacidade calorífica da solução foi estimada em 0,2 kJ/kgK, com isso foi possível calcular a carga térmica de 8.132,7 W.

Considerando a capacidade calorífica da água de 0,075 kJ/kgK é possível definir a vazão mássica necessária de água para o resfriamento de 747,8 kg/h.

Por fim, a área de troca térmica determinada foi de 1,93 m<sup>2</sup>, e conseqüentemente o custo do trocador de calor foi estimado em 1.129,60 US\$, com a correção o valor fica 2.333,30 US\$ cada. O volume do decantador será o mesmo do reator, logo um tanque de armazenamento de 2,5 m<sup>3</sup> em aço carbono, com custo de 10.000,00 US\$, com a correção monetária, 14.742,50 US\$. Totalizando 17.075,80 US\$ cada.

#### 5.5 CUSTO TOTAL DOS EQUIPAMENTOS

A torre de destilação do teste de número 4 foi a escolhida para a estimativa do custo total dos equipamentos por apresentar uma boa relação altura por diâmetro e também por ao mesmo tempo ter uma carga térmica do condensador e refeedor muito alta. A soma do custo dos equipamentos está descrita na tabela 9.



Tabela 9 - Custo total de todos os principais equipamentos

<b>Custo Estimado da Coluna de Destilação (US\$)</b>	<b>Custo Estimado do Tanque de Armazenamento (US\$)</b>	<b>Custo Total Estimado dos Reatores (US\$)</b>	<b>Custo Total Estimado dos Cristalizadores (US\$)</b>	<b>Custo Total (US\$)</b>
91.271,38	13.268,19	49.000,00	34.151,60	187.691,17

Fonte: Autor (2021)

## 5.6 ESTIMATIVA DO FATURAMENTO DO INVESTIMENTO

Segundo SALES et al. (2020) o preço do terpineol para aplicação industrial varia de 0,60 a 0,90 US\$ por grama, considerando a quantidade planejada de terebentina de goma processada por ano de 5.000 toneladas, a produção esperada de 1.112,8 kg de terpenos por batelada sendo aproximadamente 65% de terpineol após a separação no cristalizador, e a operação da fábrica de 350 dias por ano processando 6 bateladas por dia podemos estimar a produção anual de terpineol 65% de 2.336.880,0 Kg.

Utilizando a média de venda de preço do terpineol de aplicação industrial 0,75 US\$ por grama, é possível estimar faturamento de 1.752.660.000,00 US\$ por ano, apenas da venda do produto principal, o terpineol, caso considerar a venda do produto de fundo da coluna de destilação o faturamento é maior, entretanto, não há dados suficientes até o momento para estimar esse valor.

O projeto apresenta uma grande potencial, embora seja necessário primeiramente realizar os cálculos dos demais custos operacionais e fixos envolvidos para dessa forma determinar uma viabilidade técnica e econômica mais significativa.

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A partir do presente estudo foi possível estimar o balanço de massa de um processo teórico de terpineol a partir do alfa pineno, o custo dos principais equipamentos do processo e definir parâmetros que aumentam a eficiência da destilação do terpineol a partir da simulação do processo com o software DWSIM.

O próximo passo seria estimar os custos operacionais (matéria-prima, envase, energia, mão de obra, entre outros), além dos demais custos fixos e, assim calcular mais precisamente o retorno do investimento.

Sugere-se realizar experimentos com a terebentina de goma disponível confirmando os resultados do trabalho de Aguirre et al. (2005), e também realizar testes de síntese a partir da terebentina de goma sem a separação dos pinenos, pois caso o rendimento também seja alto sem o processo de destilação, isso possibilitaria a simplificação e redução de custo da planta.

Também sugere-se investigar experimentalmente a influência da utilização de água e do ácido cloroacético em grau de pureza industrial na síntese, bem como a eficiência da decantação em temperaturas diferentes, para determinar a necessidade ou não da manutenção da temperatura baixa ao longo do processo de decantação dos produtos e também o tempo necessário para o processo.

E uma vez com as variáveis de reação devidamente testadas a sequência seria dimensionar o projeto em escala piloto e verificar o comportamento da reação com o escalonamento, assim viabilizado o processo em escala industrial.

## REFERÊNCIAS

AGUIRRE, M. Román et al. Synthesis of terpineol from  $\alpha$ -pinene by homogeneous acid catalysis. **ELSEVIER**, Chihuahua, p. 310-314, ago. 2005.

BERNARDO-GIL, M. G.; BARREIROS, Ana. Vapour – liquid equilibria of  $\alpha$ -pinene +  $\beta$ -pinene at 53.3 and 80 kPa. **ELSEVIER**, Lisboa, p.283-291, mai.1994.

BUDIMAN, Arief et al. Continuous production of  $\alpha$ -terpineol from  $\alpha$ -pinene isolated from Indonesian crude turpentine. **Canadian Center of Science and Education**, Yogyakarta, v. 9, n. 4, p. 225-232, mar. 2015.

Cheméo. **Chemical properties of  $\alpha$ -pinene (CAS 80-56-8)**. 2016. Disponível em: <<https://www.chemeo.com/cid/70-176-9/%C2%ABalpha%C2%BB-Pinene>>. Acesso em 10 jun. 2021.

Cheméo. **Chemical properties of  $\beta$ -pinene (CAS 127-91-3)**. 2016. Disponível em: <<https://www.chemeo.com/cid/70-315-4/%C2%ABbeta%C2%BB-Pinene>>. Acesso em 10 jun. 2021.

DOUGLAS, James. **Conceptual Design of Chemical Processes**. McGraw-Hill, Inc., 1988, Section A.3.

GU, Yan et al. Study on the Reaction Characteristics of Directional Synthesis of  $\alpha$ -Terpineol from Turpentine. **Advanced Materials Research**, Nanjing, vol. 634–638, Trans Tech Publications, Ltd., p. 424–432, jan. 2013.

Inflation.eu, **WORLDWIDE INFLATION DATA**, Inflação Histórica dos Estados Unidos. Disponível em:< <https://www.inflation.eu/pt/taxas-de-inflacao/estados-unidos/inflacao-historica/ipc-inflacao-estados-unidos.aspx>>. Acesso em 10 jun. 2021

IWAMOTO, Hissashi. **Desulfurização de terebintina sulfatada utilizando carvão ativado: síntese de  $\alpha$ -terpineol a partir da terebintina tratada em carvão**. 2019. Monografia (Graduação em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia) – Bacharelado em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Unidade Universitária em Bento Gonçalves, Bento Gonçalves, 2019.

LOHMAR, Elmar, **Hoechst Aktiengesellschaft, Köln**, Federal Republic of Germany, chaps. 2-2.5 and 8-8, 2014.

MARKIN, A. V. et al. Thermodynamic properties of  $\alpha$ -terpineol over the range from T (0 to 345) K. Budapest, Hungary. 2015.

M. R. Resetarits, M. J. Lockett, in **Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)**, 2003.

O'NEIL, M.J. (ed.). **The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals**. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., 2006., p. 1283

PAKDEL, Hooshang et al.  $\alpha$ -Terpineol from hydration of crude sulfate turpentine oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Québec, v. 49, n. 9, p. 4337-4341, ago. 2001.

PRAKOSO, Tirto et al. Synthesis of terpineol from  $\alpha$ -pinene using low-price acid catalyst. **Catalysis Letters**, v.148, p. 725-731, dez. 2017.

SALES, Adones et al. Production, Properties, and Applications of alpha terpineol. **Springer**, Campinas, Brazil. 2020

SANTOS, Marlene Guevara Dos. **Refino da terebintina sulfatada desodorizada por destilação e sua utilização na síntese de  $\alpha$ -terpineol**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Mestrado Profissional em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2005.

SARWAR, Adnan. **Plant design for the separation of various componentes from turpentine oil**. 2012. Master of Science Thesis. FOREST PRODUCTS AND CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT OF CHEMICAL AND BIOLOGICAL ENGINEERING CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Göteborg, Sweden, 2012.

SHEFFIELD, Donald H. Method for the production of terpineol from pinene. US Patent 2060597, nov. 1936.

SHEFFIELD, Donald H. Method for the production of terpineol from pinene. US Patent 2178349, out. 1939.

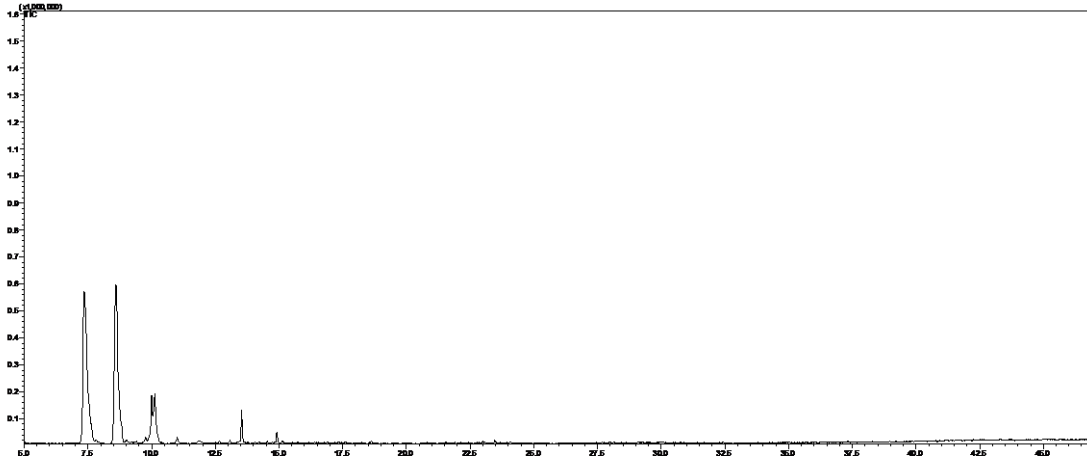
SILLA, Harry. **Chemical Process Engineering, Design and Economics**. Marcel Dekker, New York. 2003.

TIMMERHAUS, Klaus D. et al. **Plant Design and Economics for Chemical Engineers**. McGraw-Hill Education, 2003.

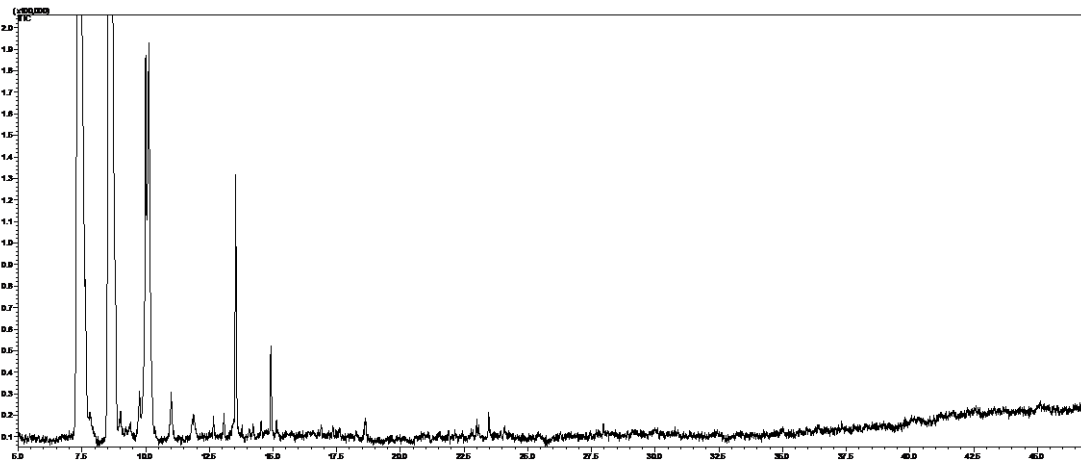
UTAMI, Herti et al. Synthesis os  $\alpha$ -terpineol from turpentine by hydration in a batch reactor. In: 17th ASEAN regional symposium on Chemical Engineering, Bangkok, Thailand, 2010.

## ANEXO A – Cromatografia da terebentina de goma

**Figura 10: Cromatograma da amostra Terebentina goma**



**Figura 11: Cromatograma ampliado da amostra Terebentina goma**



**Tabela 10: Resultados de integração dos compostos identificados no cromatograma**

Tr (min)	Nome do composto	Área	Área (%)
7.352	alpha.-Pinene	6559600	42.34
8.601	beta.-Pinene	6007355	38.78
9.755	2-Carene	107021	0.69
9.999	beta.-Cymene	737356	4.76
10.125	beta.-Phellandrene	1182090	7.63
11.002	gamma.-Terpinene	112527	0.73
11.886	Não-identificado	96375	0.62

12.655	Fenchol	34081	0.22
13.066	Ocimene	40250	0.26
13.526	Dihydro-.alpha.-terpineol	418012	2.70
14.070	Não-identificado	19882	0.13
14.215	endo-Borneol	15504	0.10
14.533	4-Terpinenol	17292	0.11
14.916	alpha.-Terpineol	111451	0.72
15.143	Estragole	33066	0.21

---