

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Disciplina: Processos Químicos Industriais

Aula 04: Indústria do Ácido Sulfúrico

Prof: Sérgio Antonio Spinola Machado

## 1 INTRODUÇÃO

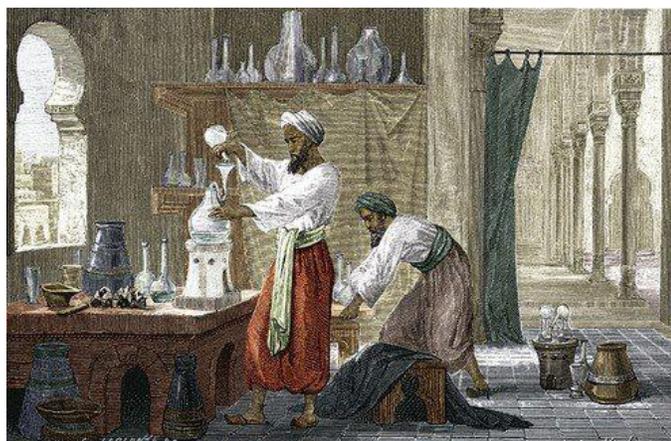
O ácido sulfúrico é o produto químico mais produzido no mundo e seu consumo, assim como a produção de aço e de energia elétrica, pode ser utilizado para indicar a prosperidade de uma nação.



## 2- HISTÓRIA DO ÁCIDO SULFÚRICO

A descoberta do ácido sulfúrico é atribuída ao alquimista medieval árabe Jabir ihn Hayyan (Geber), embora o médico e alquimista persa do século IX Ibn Zakariya (Al-Razi) também seja mencionado.

Al-Razi obteve a substância pela destilação seca de minerais, dentre eles o sulfato de ferro (II) heptahidratado, também chamado de vitríolo verde, e o sulfato de cobre (II) pentahidratado, chamado de vitríolo azul.



Quando aquecidos, tais compostos decompõem-se a óxidos de ferro(II) e de cobre (II), respectivamente, emitindo água e trióxido de enxofre. Estes últimos, quando combinados produzem uma solução diluída de ácido sulfúrico.

Tal método popularizou-se pela Europa através das traduções dos tratados e livros islâmicos por alquimistas europeus, como o alemão Albertus Magnus, no século XIII. Daí a origem do nome de óleo de vitriol, espírito de vitriol fazendo alusão ao hoje conhecido ácido sulfúrico.

No século XVII, o químico teuto-holandês Johann Glauber preparou o ácido sulfúrico pela queima de enxofre com salitre ( $\text{KNO}_3$ , nitrato de potássio), na presença de vapor de água. Com a decomposição do salitre, há a oxidação de enxofre a  $\text{SO}_3$  que, combinado à água, forma ácido sulfúrico. Em 1736, Joshua Ward, um farmacêutico de Londres, usou este método para começar a primeira produção de ácido sulfúrico em larga escala.

Já em 1746, em Birmingham, John Roebuck começou a produzir o ácido sulfúrico pelo método de Ward em câmaras recobertas por chumbo. Tais câmaras eram fortes, baratas e podiam ser feitas maiores que os recipientes de vidro utilizados anteriormente.

Este processo com câmaras de chumbo permitiu a industrialização efetiva da produção de ácido sulfúrico e, com vários refinamentos, permaneceu com o método padrão por quase dois séculos.

O ácido sulfúrico produzido pelo método de John Roebuck tinha apenas uma concentração de 35-40%. Refinamentos posteriores no processo da câmara de chumbo pelo químico francês Joseph-Louis Gay-Lussac e pelo químico britânico John Glover melhoraram a concentração para 78%.

No entanto, para a fabricação de certos pigmentos e outros processos químicos demandavam por um produto ainda mais concentrado e, ao longo do século XVIII, isto só podia ser feito pela destilação seca de minerais, de um modo similar aos processos originais da alquimia.

Assim, a pirita ( $\text{FeS}_2$ , dissulfeto de ferro) era aquecido ao ar para formar sulfato de ferro (II),  $\text{FeSO}_4$ , que era oxidado por aquecimento adicional ao ar para formar sulfato de ferro (III),  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , que quando aquecido até  $480^\circ\text{C}$ , decompunha o óxido de ferro (III) e trióxido de enxofre, que finalmente poderia ser borbulhado em água gerando ácido sulfúrico em qualquer concentração. Porém, havia o fator de custo do processo que o impedia de ser usado em grande escala para a fabricação de ácido sulfúrico concentrado.

Em 1831, finalmente, o comerciante britânico Peregrine Phillips, patenteou um processo bem mais econômico para produzir trióxido de enxofre e ácido sulfúrico concentrado, conhecido hoje como processo de contato.



Atualmente, praticamente todo o fornecimento mundial de ácido sulfúrico é feito por este método.

### 3 PROPRIEDADES GERAIS E APLICAÇÕES

#### 3.1 ÁCIDO SULFÚRICO

O ácido sulfúrico é um ácido forte em solução aquosa, na qual dissocia-se em íons de hidrogênio ( $H^+$ ) e em íons sulfato ( $SO_4^-$ ), sendo que cada molécula do ácido fornece dois íons  $H^+$ , caracterizando-o como dibásico. Suas propriedades físicas gerais são mostradas na tabela 1.

**Tabela 1 – Propriedades físicas gerais do ácido sulfúrico**

Fórmula empírica	$H_2SO_4$
Massa molecular	98,08
Ponto de fusão	10,5 °C
Ponto de ebulição	340 °C
Calor específico (25°C)	1,4435 kJ/kg
Densidade específica (25°C)	1,8357
Calor de diluição em água	9.304 kJ/kg

O ácido sulfúrico comercial geralmente é incolor, mas pode ser amarelado, indo de tons pálidos a castanhos. Em solução aquosa, é altamente corrosivo e ataca todos os metais. Este ácido é oleoso e, quando misturado à água, libera quantidades relevantes de calor. A menos que a mistura seja submetida à intensa agitação, a água adicionada pode ultrapassar seu ponto de ebulição e pode haver formação de vapores que contenham o ácido. O ácido concentrado corrói a pele e suas camadas mais profundas e causa cegueira se em contato com os olhos. Por ser um ácido, a substância tem sabor amargo, conduz eletricidade, neutraliza álcalis e corrói metais formando gás hidrogênio.

O ácido sulfúrico é utilizado como agente desidratante, acidificante, hidrolizante, neutralizante, secante, oxidante, absorvente, purificante, lixiviante, catalítico e como reagente ativo em indústrias petroquímicas. É facilmente recuperado de algumas fases do refino do petróleo e da manufatura de explosivos, substâncias petroquímicas, detergentes e corantes, no entanto, muitas vezes não é recuperado na forma conveniente para sua reutilização nos mesmos processos, retornando ao seu produtor para ser enriquecido com trióxido de enxofre ( $SO_3$ ) ou regenerado como ácido forte. O ácido sulfúrico é ainda empregado em processos têxteis e de fibras (raiom e celulose), na polpação da madeira e curtimento de couro, processos de sulfonação orgânica (detergentes e indústria farmacêutica), na produção de baterias, corantes, fertilizantes (superfosfatos e sulfatos de amônio e de potássio), borrachas, adesivos, ácido cítrico e láctico para alimentos, plastificantes, explosivos, silicatos para pastas de dentes e em indústrias químicas, farmacêuticas e petroquímicas.

## ÓLEUM

O ácido sulfúrico fumegante é também conhecido como óleum e corresponde ao ácido sulfúrico não diluído em água, mas misturado a  $\text{SO}_3$ . Quando adicionado de água, o  $\text{SO}_3$  contido nesta solução reage com a água, conforme a equação apresentada a seguir:



A caracterização do óleum é realizada através da porcentagem mássica de  $\text{SO}_3$  na mistura, ou seja, em 100 g de um óleum 40%, por exemplo, 40 g correspondem à massa de  $\text{SO}_3$  e 60 g, à massa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . De acordo com a equação mostrada anteriormente, sabe-se que  $\text{SO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$  reagem na proporção 1:1; como suas massas molares são aproximadamente 80 g/mol e 18 g/mol respectivamente, 40 g de  $\text{SO}_3$  resultarão em 49 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Essa massa, somada aos 60 g iniciais de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do óleum, resulta em 109 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , resultando num “ácido sulfúrico 109%”. Daí ser comum ouvir-se falar em ácido sulfúrico com concentrações maiores de 100%.

É importante notar que o comportamento da densidade, da viscosidade e do ponto de congelamento do óleum aproximam-se do comportamento do ácido pirossulfúrico –  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

O óleum muitas vezes pode vir adicionado de pequena quantidade ao ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), uma vez que este ácido estabiliza o  $\text{SO}_3$ , que líquido, apresenta grande tendência a polimerizar-se.

## GRAU BAUMÉ

A denominação grau Baumé ( $^\circ\text{Bé}$ ) é utilizada comercialmente para indicar a concentração do ácido sulfúrico. Essa grandeza é definida a partir da gravidade específica a  $60^\circ\text{F}$  em relação à água na mesma temperatura da solução aquosa do ácido sulfúrico, de acordo com a equação:

$$^\circ\text{Bé} = 145 - \frac{145}{\text{SpGr}}$$

A escala Baumé pode ser calculada utilizando-se valores distintos, mas próximos; por exemplo, nos EEUU o  $^\circ\text{Bé}$  é calculado de acordo com a equação acima, no entanto, a Alemanha e a França utilizam 144,3 ao invés de 145 da equação apresentada.

A escala Baumé só pode ser definida para soluções aquosas de ácido sulfúrico de concentrações inferiores a 93,19%, concentração correspondente a uma gravidade específica máxima de 1,8354 e a  $66^\circ\text{Bé}$ , o que se deve ao fato de a densidade das soluções acima desta concentração não ter comportamento regular, uma vez que passa a ser decrescente, sendo necessários outros métodos para determinação da concentração da solução, como condutividade elétrica ou viscosidade.

### 3 MATÉRIAS-PRIMAS

#### 3.2 ÁCIDO SULFÚRICO

A matéria-prima mais amplamente utilizada para a produção de ácido sulfúrico é o enxofre. O enxofre (S) é um elemento químico não-metálico, insolúvel na água, de ponto de fusão em torno de 115°, cor amarelo limão variando conforme o teor de impurezas, desde as tonalidades verde e cinza até o vermelho. O enxofre pode ser encontrado na natureza na forma de elemento nativo, apresentando-se cristalizado em prisma ortorrômbico ou bipiramidal, e na forma de massas reniformes maciças, estalactíticas, como incrustações, terrosas. Pode ser encontrado nos depósitos vulcânicos, bacias de evaporitos e domos salinos. Vale ressaltar que as usinas que queimam enxofre são as mais simples e as mais baratas, pois não requerem a purificação especial dos gases do queimador; não há necessidade de aquecer os fumos de dióxido de enxofre, somente se necessita do resfriamento, de modo que todo o calor desprendido possa ser recuperado na forma de um vapor de água em temperatura relativamente elevada.

Quando se faz uso de outras fontes de matérias-primas como os sulfetos minerais, ou ácidos usados, é necessária uma grande depuração, e também o emprego do calor desprendido na conversão catalítica. Entretanto, o calor perdido na ustulação do minério, ou na queima dos ácidos é normalmente recuperado na forma de vapor de água aquecido.

Quando combinado a outros elementos, forma compostos como sulfato (anidrita, barita, gipisita, kieserita) e sulfeto (calcopirita, pirrotita, esfalerita, galena, arsenopirita, pirita). Outras fontes de extração provêm das minas de carvão (pirita), xisto pirobetuminoso, petróleo e fosfogesso (produto obtido na produção do ácido fosfórico, pela ação do ácido sulfúrico sobre rochas fosfáticas).



**Figura 1. Enxofre (PETROBRÁS, 2005).**

As maiores reservas de enxofre no mundo encontram-se no Iraque e no Canadá, mas a maior produção mundial do elemento pertence aos Estados Unidos, conforme observado na Figura 2.

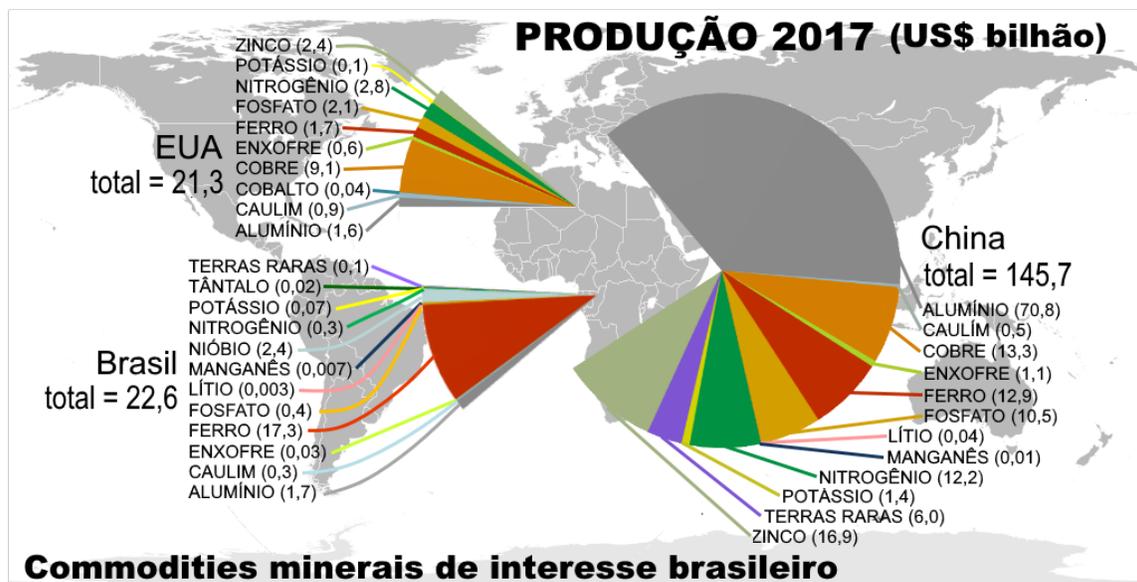


Figura 2. Produção mundial de enxofre.

**Tabela 3 – Principais estatísticas comerciais de produção de enxofre do Brasil (DNPM, 2004)**

Discriminação		2001 <sup>(r)</sup>	2002 <sup>(r)</sup>	2003 <sup>(p)</sup>
Produção (t)	Total da produção	384.672	383.989	395.399
	a partir do folhelho pirobetuminoso	24.468	22.620	19.246
	a partir do petróleo	80.125	77.185	90.332
	contido na pirita	...	...	...
	outras formas	280.079	284.184	285.821
Importação	(t)	1.559.386	1.793.530	1.893.559
	(10 <sup>3</sup> US\$ FOB)	51.499	56.126	124.133
Exportação	(t)	6.773	656	429
	(10 <sup>3</sup> US\$ FOB)	382	274	283
Consumo aparente	(t)	1.937.285	2.176.000	2.288.675
Preços	EEUU (US\$ / t)	10,01	11,84	25,00
	Brasil (US\$ / t)	48,98	32,37	69,44

Fontes : Petrobrás-Six, Carboníferas-SC, Min. Morro Velho, Caraíba Metais, Cia Mineira de Metais, Paraibuna Metais, Mineral Commodity Summaries, Jan/2004.

Da tabela 3, percebemos que a maior parte da produção de enxofre brasileiro provém do petróleo. O petróleo brasileiro tem alto teor desta substância e este precisa ser retirada do petróleo, uma vez que dificulta o processamento deste, além de gerar muitos poluentes durante o processo, como SO, SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S.

**Tabela 4 – Comércio exterior brasileiro de enxofre (DNPM, 2001)**

ANO	EXPORTAÇÃO		IMPORTAÇÃO		SALDO	
	Quantidade	Valor	Quantidade	Valor	Quantidade	Valor
1995	2.459	190.00	1.307.419	97.281,00	1.304.960	97.091,00
1996	3.315	179.00	1.331.251	61.864,00	1.327.936	61.685,00
1997	16	7.00	1.567.937	76.924,00	1.567.921	76.917,00
1998	48	6.00	1.410.826	52.704,00	1.410.778	52.698,00
1999	26	5.00	1.464.946	56.337,00	1.464.920	56.332,00
2000	1.856	149.00	1.708.271	88.497,00	1.706.415	88.348,00

Fonte: DNPM / DIRIN

Da tabela 4, notamos que o Brasil ainda é fortemente dependente da importação de enxofre.

## 4 PANORAMA DO SETOR NO BRASIL

### 4.1 PRODUÇÃO E COMÉRCIO

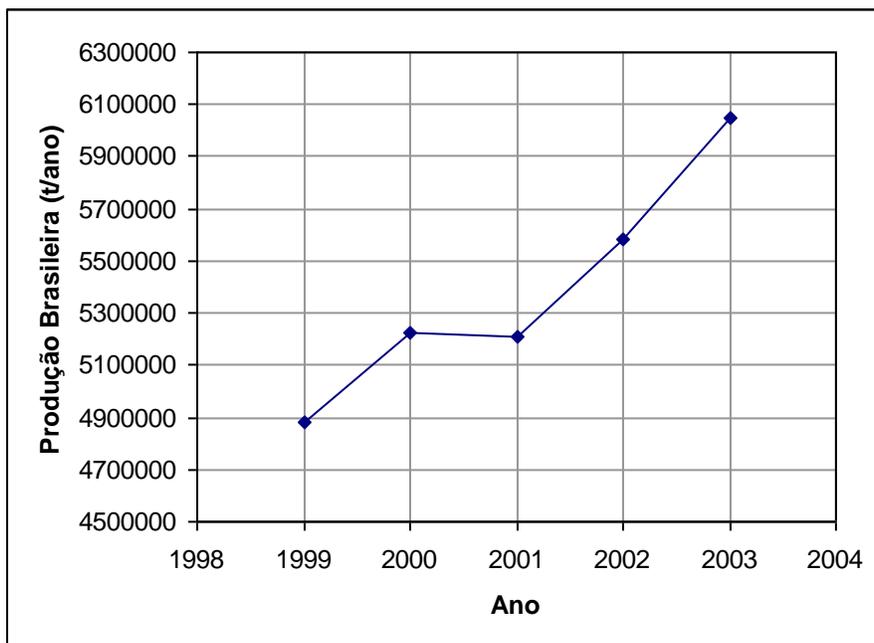
A capacidade produtiva de ácido sulfúrico no Brasil está distribuída em diversas empresas, cuja produção particular e localização constam da tabela 5.

A produção total brasileira vem crescendo regularmente nos últimos anos, como indicam a figura 2 , assim como as vendas internas (figura 3). Esta conjuntura indica aumento de demanda e da produção industrial deste composto no país.

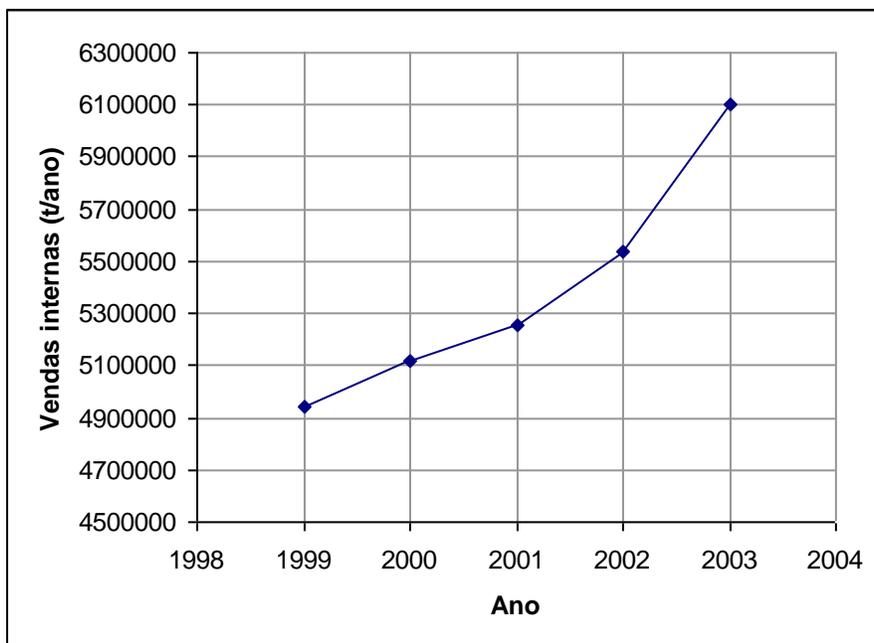
**Tabela 5 – Capacidade instalada para produção de ácido sulfúrico no Brasil (\*) (ton/ano). (abiquim, 2004)**

Empresa	Localização	Capacidade Instalada em 2003
BUNGE FERTILIZANTES (*)	SP/MG	1.298.000
CARAÍBA METAIS (*)	BA	570.000
COPEBRÁS	SP/GO	1.104.000
CPM	MG	130.000
ELEKEIROZ	SP	250.000
FOSFERTIL	MG	1.762.000
GALVANI	SP	330.000
JARI CELULOSE	PA	10.850
MILLENNIUM CHEMICALS	BA	132.000
MINEIRA DE METAIS	MG	115.000
MORRO VELHO	MG	130.000
MSF	MG	100.000
NITRO QUÍMICA (*)	SP	325.000
PROFÉRTIL	AL	22.000
ULTRAFERTIL	SP	400.000
UNILEVER	SP/MG	49
<b>Total</b>		<b>6.678.899</b>

(\*) Inclui ácido sulfúrico fumegante.



**Figura 2 – Evolução da produção brasileira total de ácido sulfúrico (t/ano). Considerando o ácido sulfúrico fumegante (tabela 6).**



**Figura 3 – Evolução das vendas internas de ácido sulfúrico (t/ano) no Brasil, considerando o ácido sulfúrico fumegante (tabela 7)**

**Tabela 6 – Produção e vendas declaradas do ácido sulfúrico no Brasil (\*) (ABIQUIM, 2004)**

<b>Ano</b>	<b>Produção</b>	<b>Vendas Internas</b>	<b>Vendas Externas</b>
1999	4.881.577	4.943.461	0
2000	5.221.053	5.116.388	0
2001	5.210.740	5.253.502	0
2002	5.585.844	5.538.393	0
2003	6.046.707	6.104.344	0

(\*) Inclui ácido sulfúrico fumegante.

**Tabela 7 – Relações entre importação e exportação de ácido sulfúrico no Brasil (\*), tanto em termos de massa (t/ano), como em termos de capital (US\$ - FOB \*\*). (ABIQUIM, 2004)**

<b>Ano</b>	<b>Importação</b>		<b>Exportação</b>	
	<b>t</b>	<b>US\$1.000 fob</b>	<b>t</b>	<b>US\$1.000 fob</b>
1999	139.066	3.106	0	0
2000	380.560	10.589	5.000	46
2001	232.456	4.072	20.098	267
2002	306.798	6.516	1	2
2003	420.161	19.162	7	1

Fonte: Sistema Alice (base: julho/2004).

(\*) Inclui ácido sulfúrico fumegante.

(\*\*) “Free On Board” ou “Freight On Board”: considera o valor bruto da mercadoria, livre de taxas ou impostos.

## 4.2 APLICAÇÕES

O maior emprego isolado do ácido sulfúrico é na fabricação de fertilizantes. Existem cerca de doze tipos diferentes, cada um para um uso particular. Os ácidos de 53 a 56°Bé são empregados na fabricação dos superfosfatos normais, e por isso, utiliza-se o processo das câmaras de chumbo para obtenção desse ácido. O ácido a 60°Bé é usado para obtenção de sulfatos de amônio, de cobre, de alumínio (alume), de magnésio (sal de Epsom), de zinco, ferro, etc; de ácidos minerais, ácidos orgânicos, como o cítrico, oxálico, acético e tartárico; na decapagem do ferro e do aço, antes da galvanização e do estanhamento; no refino e obtenção de metais pesados, na eletrodeposição e recobrimento; e na preparação do amido, do açúcar e dos xaropes. O ácido de 66 a 66,2°Bé é usado na purificação de produtos de petróleo, dióxido de titânio, na alquilação do isobutano, na fabricação de compostos nitrogenados, na síntese do fenol, na recuperação dos ácidos graxos na manufatura do sabão e na fabricação do ácido fosfórico e dos superfosfatos triplos. Os óleums são necessários na industrialização do petróleo, da nitrocelulose, da nitroglicerina, do TNT, e na fabricação de corantes, além de servirem para dar mais força aos ácidos fracos.

É ainda utilizado na fabricação de couro, na purificação do petróleo e no tingimento dos tecidos. Existem muitos outros empregos, atestado pelo fato de poucos produtos químicos serem fabricados sem o uso do ácido sulfúrico.

Na indústria química, em geral, ele pode ser usado como agente ácido desidratante (para processos químicos orgânicos e petroquímicos). Na indústria de papel e celulose o ácido sulfúrico é utilizado na polpação e também possui aplicação na indústria têxtil e de fibras. Na indústria de açúcar e álcool ele tem aplicação no preparo do caldo para decantação. A indústria alimentícia utiliza-o para produção de ácido cítrico e láctico. O ácido sulfúrico também é utilizado em processos de sulfonação orgânica, para detergentes e indústrias farmacêuticas.

**Tabela 8 – Distribuição do ácido sulfúrico em aplicações no Brasil. (ABIQUIM, 2004)**

<b>Aplicações</b>	<b>%</b>
fertilizantes	83,7
processo químico	6,7
papel e celulose	2,1
açúcar e álcool	1,1
alimentício	0,9
tratamento de metais e metalurgia	0,8
tratamento de água	0,6
têxtil	0,5
outras	3,6
<b>Total</b>	<b>100,0</b>

Por ser altamente impregado na indústria, por tratar-se de um ácido inorgânico bastante forte e suficientemente barato, seu consumo per capita constitui um índice do desenvolvimento técnico de um país.

## **5 PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO**

O ácido sulfúrico se encontra disponível comercialmente em um grande número de concentração e graus de pureza.

Existem dois processos principais para a produção de ácido sulfúrico, o método da câmara de chumbo e o processo de contato. O processo das câmaras de chumbo é o mais antigo e é utilizado para produzir grande parte do ácido consumido na fabricação de fertilizantes. Este método produz um ácido relativamente diluído (62%-78%  $H_2SO_4$ ). O processo de contato produz um ácido mais puro e concentrado, mas requer matérias primas mais puras e o uso de catalisadores mais caros.

Em ambos os processos, o dióxido de enxofre é oxidado e dissolvido em água. O dióxido de enxofre pode ser obtido pela incineração do enxofre, com a queima de piritas, de sulfetos não ferrosos ou via a combustão de sulfeto de hidrogênio gasoso.

## 5.1 PROCESSO DA CÂMARA DE CHUMBO

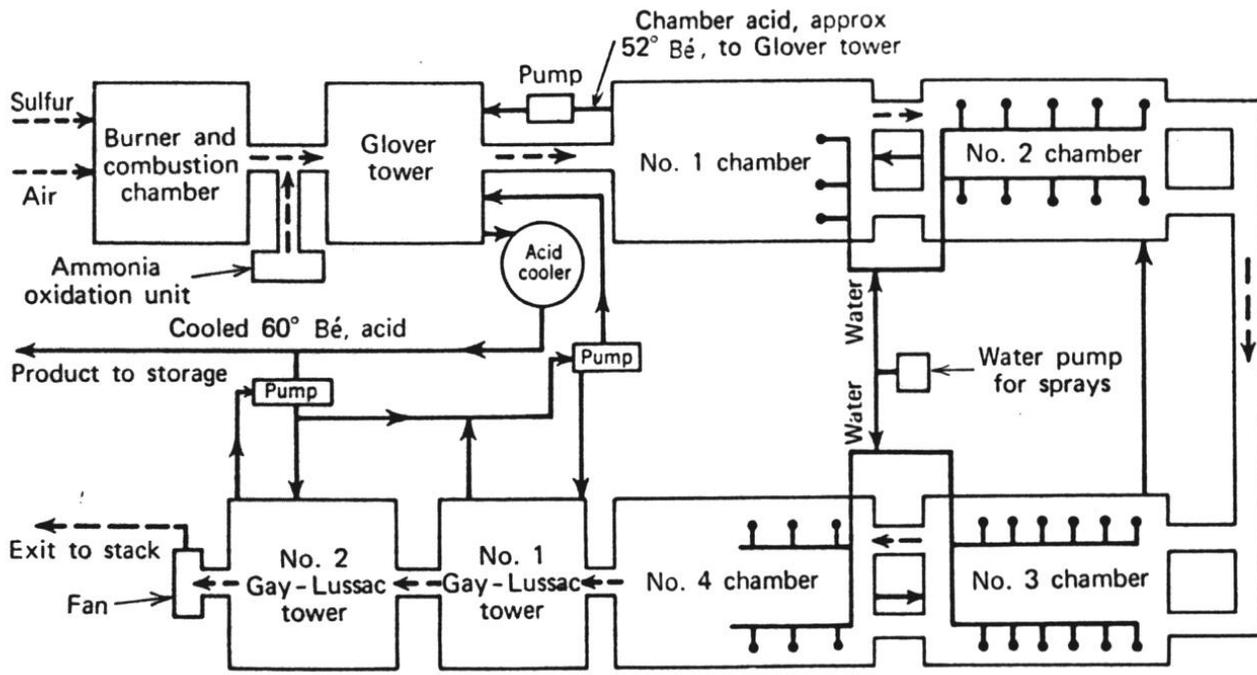
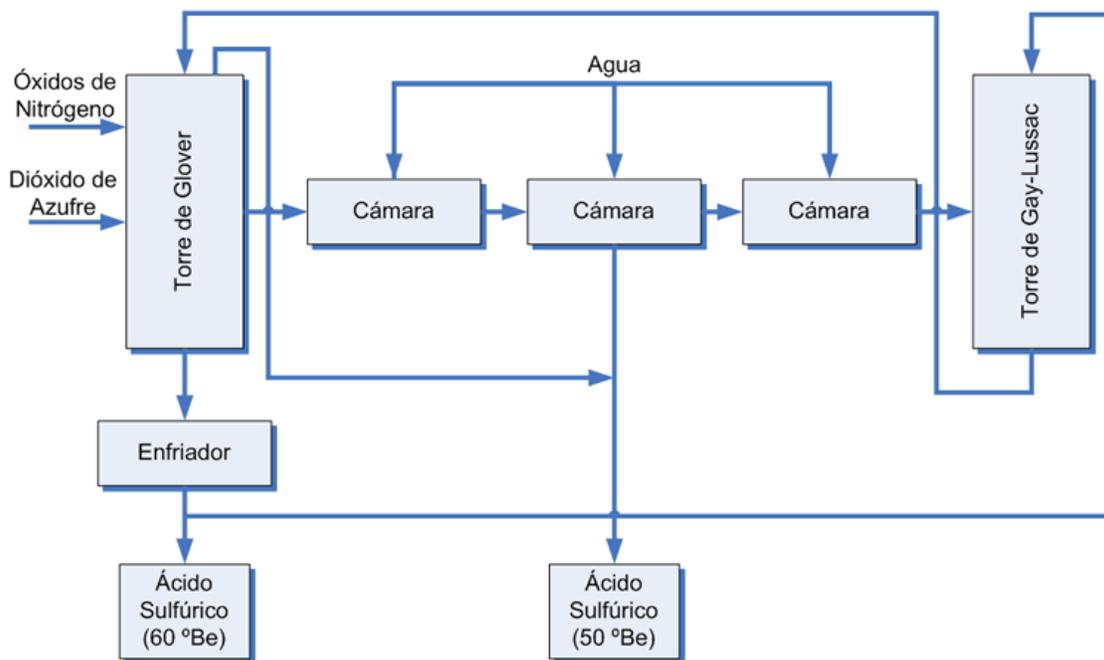
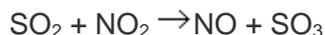


Figura 4. Fluxograma da câmara de chumbo

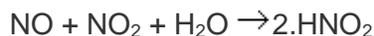


### Figura 5. Diagrama do processo das câmaras de chumbo.

No processo das câmaras de chumbo, dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) gasoso aquecido entra pela parte inferior de um reator chamado torre de Glover, onde é lavado com vitríolo nitroso (ácido sulfúrico com óxido de nitrogênio e dióxido de nitrogênio dissolvidos nele) e misturado com óxido de nitrogênio e dióxido de nitrogênio gasosos. Parte do dióxido de enxofre é oxidado a trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>) e dissolvidos em uma solução ácida para formar o ácido de Glover (aproximadamente 78% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).



Da torre de Glover, uma mistura de gases (que incluem dióxido e trióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio, nitrogênio, oxigênio e vapor) é transferida a uma câmara coberta de chumbo onde é tratado com mais água. A câmara pode ser um grande espaço em forma de caixa ou um recinto em forma de cone. O ácido sulfúrico formado por uma série de reações, condensa nas paredes da câmara e se acumula no chão da mesma. Podem existir de três a seis câmaras em série, onde os gases passam por cada uma das câmaras sucessivamente. O ácido produzido nas câmaras, geralmente chamado de ácido de câmara ou ácido fertilizante contém de 62% a 68% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Assim que os gases passaram pelas câmaras, eles atravessam um reator chamado de torre de Gay – Lussac, onde são lavados com ácido concentrado resfriado (proveniente da Torre de Glover). Os óxidos de nitrogênio e o dióxido de enxofre que não reagiram se dissolvem no ácido formando o vitríolo nitroso utilizado na torre de Glover. Os gases remanescentes geralmente são liberados na atmosfera. Porém, o processo mais utilizado atualmente é o processo de contato, apresentado a seguir.

## 5.2 PROCESSO DE CONTATO

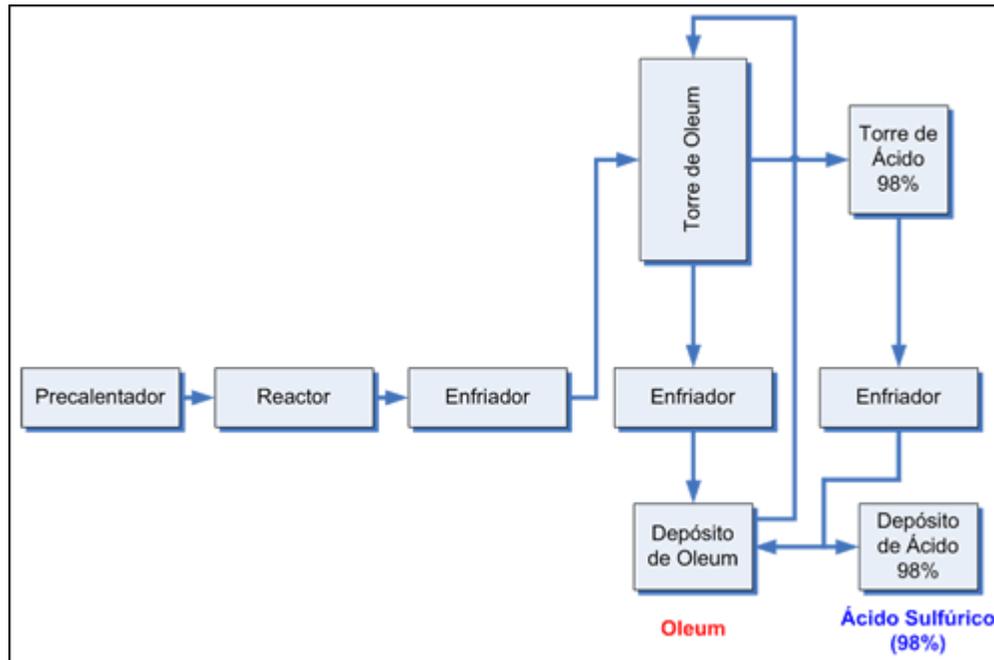
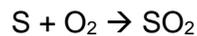


Figura 6. Diagrama do processo de contato.

No processo de contato, o ar é inicialmente filtrado para remoção de materiais particulados. Este ar filtrado é então alimentado a uma torre de absorção pela parte inferior, enquanto  $\text{H}_2\text{SO}_4$  puro é aspergido no topo da torre. Como o ácido sulfúrico é um poderoso agente desidratante devido a sua alta afinidade com as moléculas de água, este seca o ar, deixando a torre pela parte inferior mono ou diidratado ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e seguindo para armazenagem em tanques próprios, enquanto o ar seco sai pelo topo da torre, seguindo para uma fornalha. Esta fornalha é também alimentada com enxofre fundido e aquecida, possibilitando assim a reação endotérmica:



Da fornalha, o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) formado segue para o conversor, no entanto, como a substância deixa a fornalha a uma temperatura muito elevada, a corrente precisa ser resfriada a cerca de  $430^\circ\text{C}$ , temperatura média em que acontece a conversão do  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ . Em alguns processos, a corrente de  $\text{SO}_2$  pode passar ainda por um precipitador eletrostático antes de sua entrada no conversor, para a retirada de eventuais impurezas, como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e poeiras remanescentes.

Algumas indústrias utilizam diretamente  $\text{SO}_2$  impuro, proveniente de gases de outros processos, como os gases de coqueria. Ao utilizar-se o  $\text{SO}_2$  como matéria-prima, a corrente rica em dióxido de carbono é passada inicialmente por um depurador úmido de gases para a retirada de impurezas sólidas, segue para um resfriador de gás, direto ou indireto, para a retirada de água e então para o precipitador eletrostático, mas que, no processo que utiliza diretamente  $\text{SO}_2$ ,

obrigatoriamente estará presente. Ao contrário das plantas que utilizam enxofre fundido, a corrente de entrada no conversor tem de ser aquecida a 430°C, uma vez que as etapas anteriores à reação acontecem sob baixas temperaturas.

No conversor, o  $\text{SO}_2$  é convertido a  $\text{SO}_3$ , reação catalisada por pentóxido de vanádio. Após passar pelo conversor, a corrente rica em  $\text{SO}_3$  segue para uma torre de absorção e é absorvido por  $\text{H}_2\text{SO}_4$  puro aspergido, dando origem ao óleo, seguindo então para tanques de armazenamento de ácido sulfúrico fumegante. Este óleo também pode ser posteriormente adicionado de água para produção de mais  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98-99%. Outra parte da corrente  $\text{SO}_3$  segue para uma outra coluna de absorção, em que é aspergido o ácido sulfúrico mono ou diidratado (produzido no início do processo, durante a secagem do ar), sendo então produzido ácido sulfúrico 98-99%. Os gases provenientes dessas torres de absorção finais são conduzidos para chaminés, sendo queimados, lavados e/ou purificados de acordo com a legislação local de emissão de gases.

A energia proveniente dos trocadores de calor da planta pode ser utilizada na própria planta ou em plantas adjacentes, mas raramente é descartada.

As figuras 7,8 e 9 apresentam fluxogramas do processo retirados de MCKETTA (1982) e FOGLER (2002), ilustrando diferentes layouts da planta.

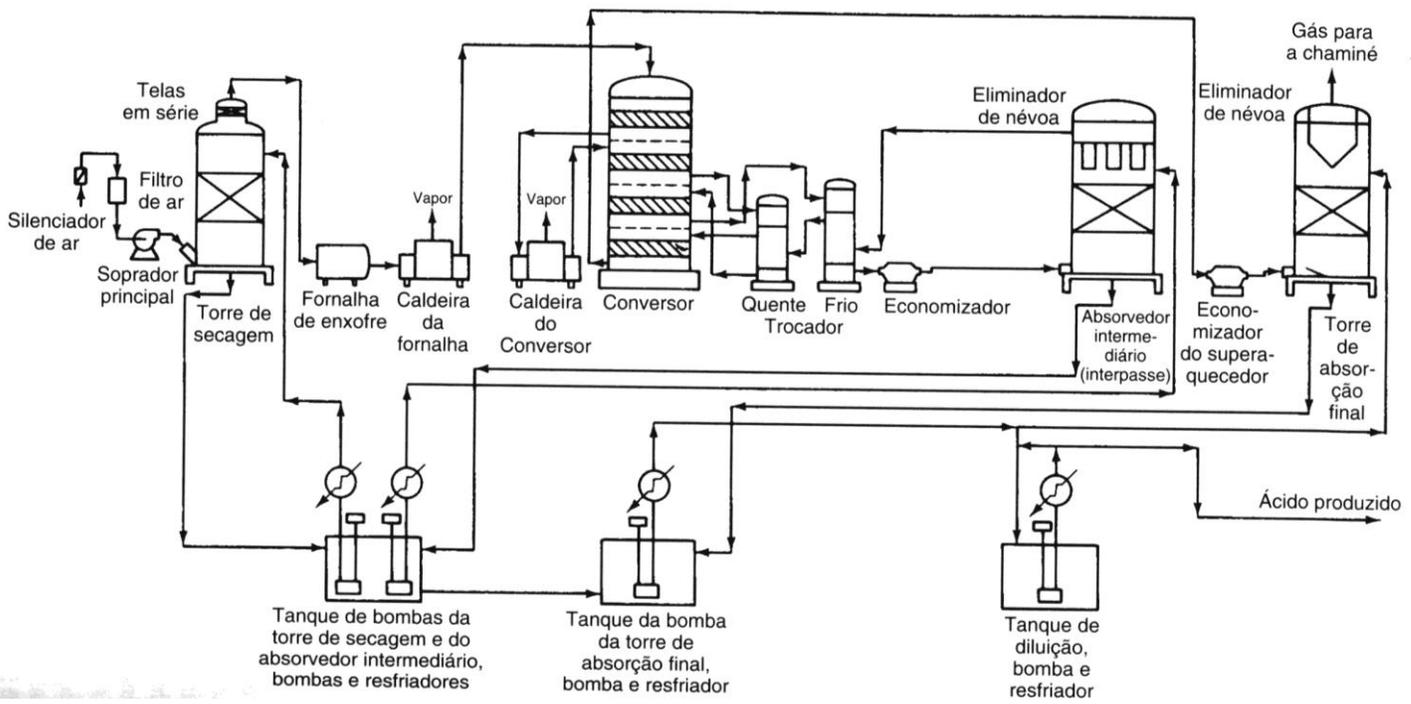


Figura 8. Fluxograma do processo de contato.

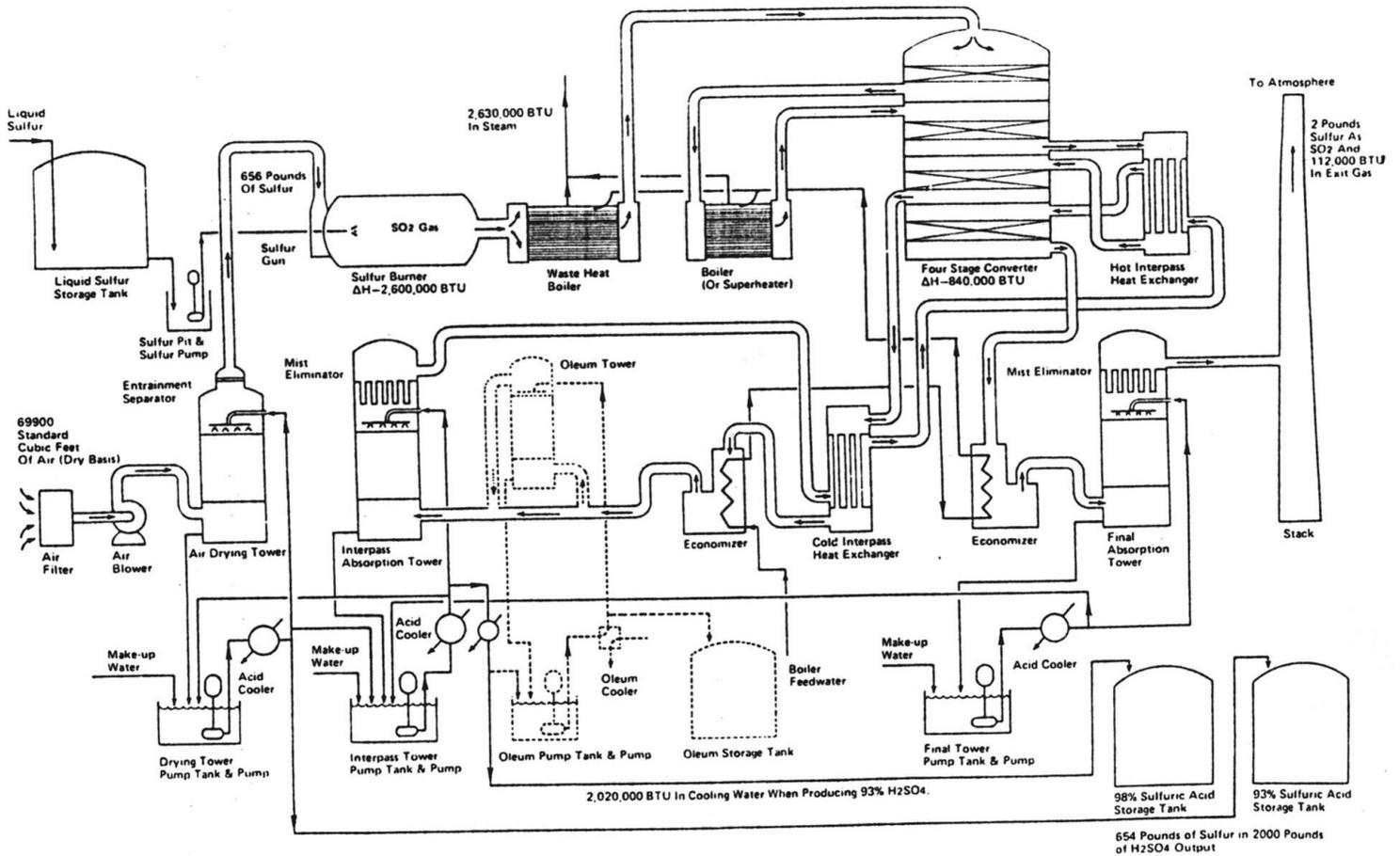


Figura 9. Fluxograma de planta de ácido sulfúrico de dupla catalise

## 6. EMISSÕES NO PROCESSO DE CONTATO

### 6.1 Composição

A maioria das emissões de plantas de contato se devem ao gás de cola da torre de absorção. O gás contém principalmente nitrogênio e oxigênio, mas também  $\text{SO}_2$  sem reagir,  $\text{SO}_3$  não absorvido, neblina de ácido sulfúrico e spray de ácido. Quando o gás penetra na atmosfera, o  $\text{SO}_3$  absorve vapor de água para formar nuvem ácida. Outras emissões menores de  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$  saem dos tanques de armazenagem, concentradores de ácido e equipamentos do processo.

#### 6.1.1 Emissões de $\text{SO}_2$

A maior emissão de uma planta de contato é de dióxido de enxofre contendo os gases de chaminé. O  $\text{SO}_2$  advém da conversão incompleta de  $\text{SO}_3$  na catálise. Pode-se alcançar rendimentos de conversão de 98 a 98.5% com um desenho adequado da planta.

A redução de  $\text{SO}_2$  na emissão da chaminé se relaciona diretamente com a conversão de  $\text{SO}_2$  no conversor catalítico. As quantidades e concentração das emissões de  $\text{SO}_2$  dependem do rendimento da conversão, ou seja, da concentração de  $\text{SO}_2$  nos gases de alimentação do conversor e da relação  $\text{O}_2/\text{SO}_2$ , principalmente na última etapa da conversão, número de etapas do conversor catalítico, volume e distribuição do catalisador nessas etapas, rendimento do catalisador, homogeneidade da composição do gás, impurezas no gás de saída, controle da temperatura em diferentes pontos do conversor.

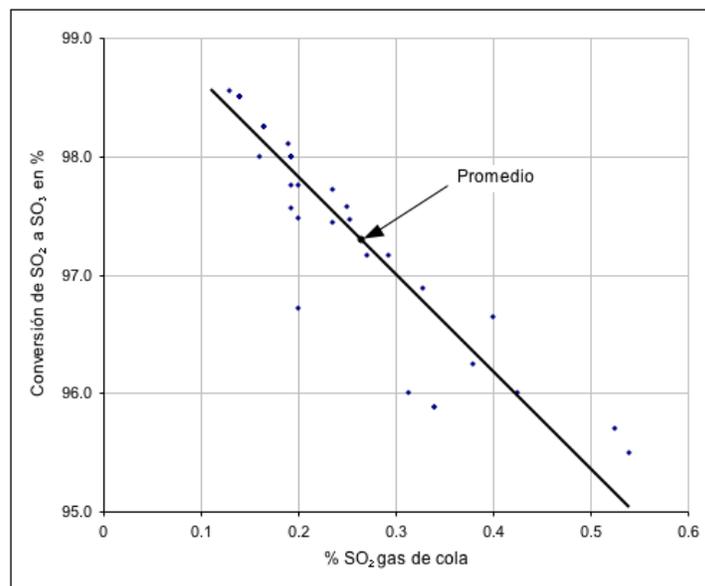


Figura 11. Relação do rendimento de conversão de  $\text{SO}_2$  no gás de saída

A figura 12 mostra a porcentagem de conversão de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  nas plantas que queimam enxofre sem ar de diluição e a Figura 13 nas que queimam enxofre com ar de diluição. Na figura 14 está as emissões de  $\text{SO}_2$  para vários rendimentos de conversão de  $\text{SO}_2$ .

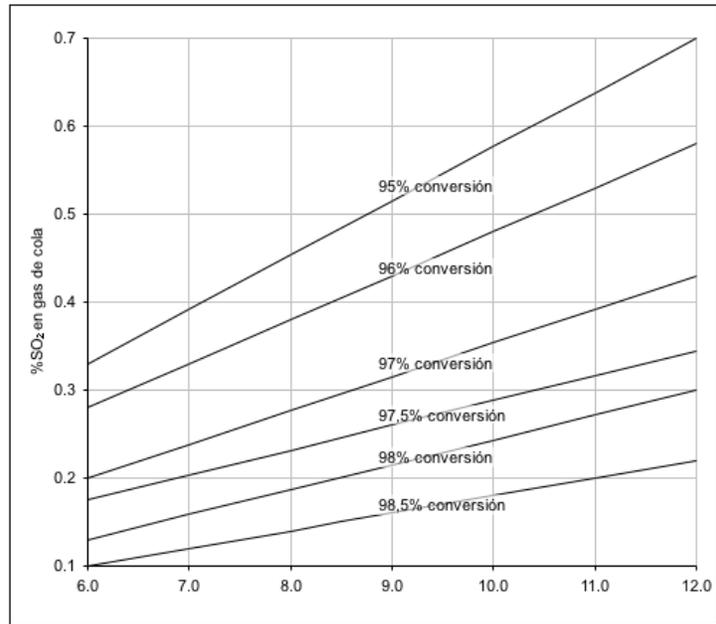


Figura 12. Porcentagem de conversão de  $\text{SO}_2$  em  $\text{SO}_3$  para plantas sem diluição com ar.

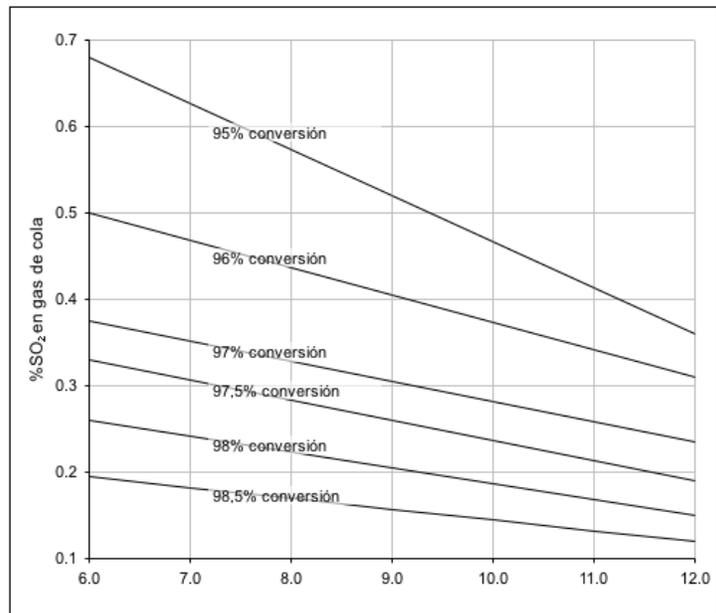


Figura 13. Porcentagem de conversão de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  para plantas com diluição em ar.

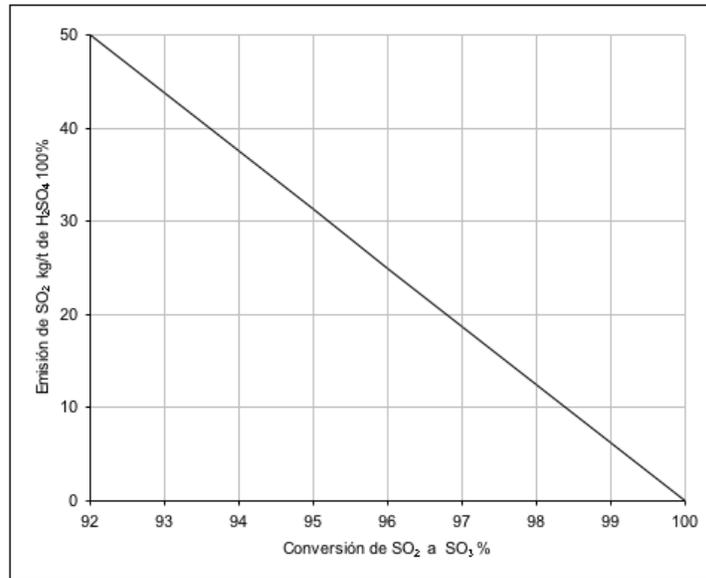


Figura 14. Emissões de SO<sub>2</sub> para diferentes rendimentos

### 6.1.2. Emissões de SO<sub>3</sub>

Ao entrar em contato com a umidade da atmosfera o SO<sub>3</sub> não absorvido se hidrata a ácido sulfúrico e forma uma espuma branca visível de neblina ácida.

## 7. MÉTODOS DE REDUÇÃO DAS EMISSÕES NO PROCESSO DE CONTATO.

Como já se viu, a maior emissão de uma planta de ácido sulfúrico por contato corresponde ao SO<sub>2</sub>. A quantidade e concentração do SO<sub>2</sub> nos gases de cola dependente principalmente do rendimento de conversão em SO<sub>3</sub>.

O primeiro procedimento para aumentar a conversão consiste na troca periódica das massas catalíticas a fim de aumentar o rendimento na catálise.

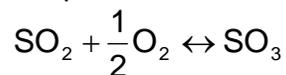
O segundo procedimento consiste na transformação de uma planta catalítica simples em outra de dupla catálise, que além de aumentar os rendimentos, reduz a emissão de SO<sub>2</sub> não convertido pelas chaminés. Apesar das vantagens, do ponto de vista econômico, não é viável, uma vez que exige transformações e ampliações de equipamentos na planta.

O terceiro procedimento consiste no emprego de altas chaminés. A altura média das chaminés das plantas de ácido sulfúrico é de 12 a 30m, existindo certas chaminés com 120m ou mais.

Um quarto procedimento consiste na adoção de processos de desulfuração dos gases de cola.

## 8. CONVERSOR – O CORAÇÃO DO PROCESSO CATALÍTICO

O conversor da indústria do ácido sulfúrico opera oxidando SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> através da reação:



A reação é reversível e exotérmica ( $\Delta H_R$  (800°F) = - 42,471 BTU/lb-mol de SO<sub>2</sub>). O aumento da temperatura afeta a cinética da reação de modo a aumentar a sua velocidade. Em contrapartida, a maior conversão que pode ser atingida para uma reação reversível é a conversão de equilíbrio

(FOGLER), que é dependente da temperatura (assim como a constante de equilíbrio) e diminui com o aumento da temperatura para reações reversíveis. Temos, portanto, dois efeitos contrários. Resumidamente:

- A uma temperatura elevada a reação terá altas velocidades, entretanto, a conversão máxima que se poderá atingir (conversão de equilíbrio) será baixa.
- Alimentando-se o reagente a uma temperatura em que a conversão no equilíbrio é alta: a conversão máxima a ser atingida seria alta, mas a velocidade de reação baixa, sendo necessário um leito de catalisador muito longo (aumentando custos com catalisador e o investimento inicial necessário do reator, tornando o sistema proibitivo).

Torna-se necessário um “meio termo” entre operar o máximo do reator com altas velocidades e obter altas conversões (somente possíveis a temperaturas menores), o que parece um paradoxo. Por isso o conversor opera em “estágios”, como um conjunto de reatores tubulares em série, onde entre eles existe resfriamento. A operação é otimizada com relação ao número de estágios necessários (com resfriamento interestágio) e a quantidade de catalisador necessária em cada um. Devido à maior conversão no primeiro estágio, há maior liberação de energia, portanto, o resfriamento entre o primeiro e o segundo estágios é sempre utilizado e tem de ser o mais eficiente.

## 9. O SISTEMA INDUSTRIAL

A velocidade da reação de interesse, catalisada por pentóxido de vanádio –  $V_2O_5$  é desprezível para temperaturas inferiores a  $400^\circ\text{C}$ . O sistema, de modo geral, pode operar entre  $400^\circ\text{C}$  e aproximadamente  $600^\circ\text{C}$  (FOGLER). Um esquema ilustrativo, de um reator de 3 estágios se encontra na figura 15.

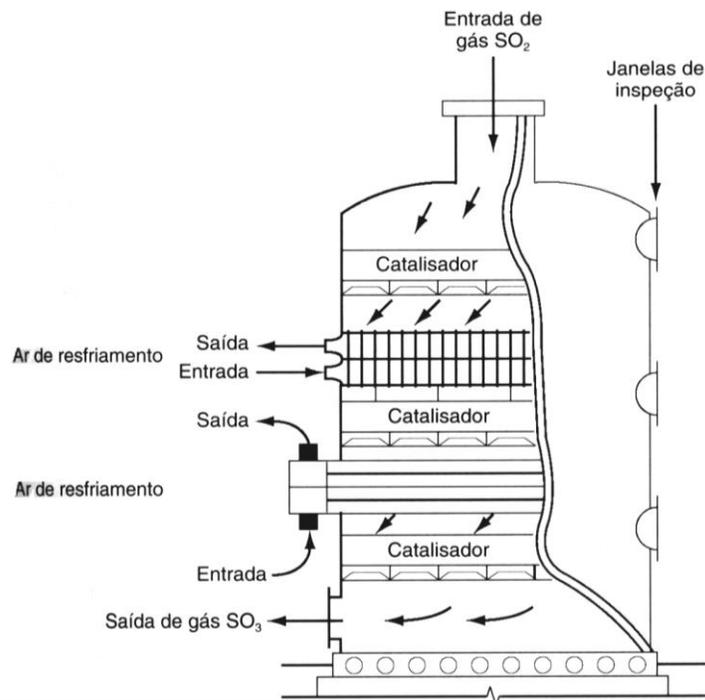


Figura 15 – Esquema de um conversor de  $\text{SO}_2$  para  $\text{SO}_3$  - reator industrial de vários estágios com resfriamento interestágio (FOGLER, 2002).

Os conversores industriais podem ter de 3 a 4 estágios. As indústrias mais antigas possuíam 3 estágios e utilizavam catalisadores de platina (Pt), no entanto, esses catalisadores eram facilmente contamináveis e tinham alto custo, apesar de fornecerem alto grau de conversão (80%) e trabalharem sob temperaturas entre 710 e 735°C, demandando menor aquecimento. Houve tentativas anteriores de utilizar-se V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em substituição à Pt, mas este novo catalisador só fornecia uma conversão de 60% e trabalhava a temperaturas mais elevadas, entre 800 e 805°C. Para aumento da conversão, as indústrias passaram a utilizar 4 estágios, mas ainda assim os catalisadores de Pt forneciam uma conversão máxima de 97,25%, enquanto que os de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> passaram a converter 98,25% e só teriam de ser substituídos a cada um ou dois anos, daí a substituição da Pt. A tabela 9 mostra a temperatura de entrada no reator e a conversão e temperatura na saída para um reator operado em torno do ponto ótimo como discutido acima com quatro estágios. A massa de catalisador de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a ser utilizada aumenta a cada estágio, como observado na tabela 10.

**Tabela 9 – Valores aproximados de operação de um reator catalítico de quatro estágios alternado conversores e trocadores de calor (SHREVE, 1997)**

<i>ESTÁGIO</i>	<i>TEMPERATURA DE ENTRADA (°C)</i>	<i>TEMPERATURA DE SAÍDA (°C)</i>	<i>CONVERSÃO NA SAÍDA (%)</i>
1	410	602	74,0
2	438	485	18,4
3	432	443	4,3
4	427	430	1,3

**Tabela 10 – Distribuição típica de massa de catalisador para o conversor SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>, com a conversão aproximada para cada estágio (MCKETTA, 1982)**

<i>LEITO CATALÍTICO (ESTÁGIO)</i>	<i>QUANTIDADE DE CATALISADOR (%)</i>	<i>CONVERSÃO TOTAL APROXIMADA (%)</i>
1	19,4	56,0
2	25,0	87,0
3	26,7	99,1
4	28,9	99,7

## 10. PERIGOS À SAÚDE

**EFEITOS DE UMA GRANDE EXPOSIÇÃO** – O ácido sulfúrico é corrosivo para todos os tecidos do corpo. Algumas gotas podem ser fatais se o ácido alcança a traquéia. Podem haver peritonites, que podem ser seguidas por colapso do sistema circulatório levando à morte.

**INALAÇÃO** – A inalação dos vapores tóxicos pode causar dano pulmonar grave. Nesse caso, deve-se levar a vítima ao ar livre, e quando possível administrá-la oxigênio.

**CONTATO COM A PELE** – O contato com a pele pode causar necroses (gangrenas) graves nos tecidos. As pessoas que tiveram contato com o ácido sulfúrico deverão lavar as partes afetadas com água corrente abundante. Como complemento pode se usar sabão para lavar as partes afetadas.

**CONTATO COM OS OLHOS** - O contato do ácido sulfúrico com os olhos pode levar a perda total da visão. Deve-se lavar os olhos com água corrente abundante por pelo menos 15 minutos. Manter as pálpebras abertas de forma a garantir o contato da água com os tecidos da região.

**INGESTÃO** – O contato do ácido sulfúrico com os órgãos internos do corpo corrói as mucosas da boca e garganta e estômago. Pode haver também hemorragia gástrica e vômitos. Se uma pessoa ingerir o ácido, deve-se administrar água ou leite, com o objetivo de reduzir a concentração do ácido. Pode também ingerir leite de magnésia ou água de cal para neutralizar o ácido.

**EFEITOS DE UMA EXPOSIÇÃO CRÔNICA** – Pode causar bronquite, estomatite, conjuntivite e gastrite.

Em todos os casos citados, procurar ajuda médica imediata.

## 11. INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA

**Toxicidade aguda:** veneno para o ser humano. Extremamente irritante corrosivo e tóxico.

**Toxicidade crônica:** O contato repetido com soluções diluídas pode causar dermatites.

**Sensibilização:** As pessoas expostas aos vapores perdem, gradualmente, a sensibilidade a sua ação irritante.

**Combate ao fogo:** Deve-se usar água com muito cuidado, evitando assim o contato com o ácido.

**Derramamento de ácido:** Deve-se conter o ácido usando terra, areia ou concreta. Absorver o líquido neutralizando-o com bicarbonato.

### **Armazenamento e manipulação:**

- Evitar o contato do ácido com a água;
- Armazená-lo separado de cloratos, nitrato, carbonatos, metais, materiais oxidantes e combustíveis;
- Evitar o contato com o ácido;
- Armazenar em local arejado, bem ventilado e longe da exposição solar;
- Armazena-lo em recipientes de ferro ou polietileno, protegendo-o da umidade.

## 12. RECUPERAÇÃO DO ÁCIDO SULFÚRICO

A recuperação e a reutilização do ácido sulfúrico a partir de rejeitos inorgânicos e orgânicos não são muito econômicas, mas são essenciais para evitar a poluição das correntes fluviais. Quanto mais concentrado e limpo estiver o ácido, mais fácil será sua recuperação da sua antiga concentração.

Uma forma de recuperar o ácido sulfúrico usado na indústria de ácido para decapagem é substituí-lo pelo ácido clorídrico. Dessa forma, elimina-se a descarga de soluções esgotadas em águas fluviais e também a dificuldade de tratar essas soluções, uma vez que soluções de ácido clorídrico podem ser tratadas e reconcentradas, evitando a poluição ambiental.

Uma outra solução análoga à solução de decapagem das aciarias é obtida nas usinas de pigmento de titânio, onde em vez do uso do  $H_2SO_4$  para produção de dióxido de titânio a partir da ilmenita, o dióxido é preparado via cloreto.

### 13. IMPACTOS AMBIENTAIS

**Pilhas e baterias** – Tanto as pilhas de chumbo utilizadas em luzes de emergência, fontes de energia, brinquedos e eletro-portáteis como as baterias automotivas são do tipo chumbo-ácido ( $Pb-H_2SO_4$ ). Elas são classificadas como de elevado risco ambiental, devido aos severos efeitos negativos que o chumbo e o ácido sulfúrico ocasionam sobre os seres vivos em geral.

Como o Brasil não é suficiente na produção de chumbo primário, este tipo de bateria é reprocessado em unidades de produção de chumbo secundário. Porém, muitas indústrias recicladoras de baterias, mal estruturadas, também contribuem para a severa contaminação ambiental de águas e solos, causando danos à saúde do próprio ser humano, com chumbo e ácido sulfúrico.

E apesar do Conselho Nacional de meio ambiente (Conama) ter inovado no gerenciamento ambiental e descarte de pilhas e baterias usadas, a resolução foi uma decepção, pois isenta os fabricantes de qualquer responsabilidade sobre sua coleta e destinação, bastando apenas se enquadrar nos limites de metal pesado tolerado por cada unidade de pilha e bateria.

**Chuva ácida** – a chuva ácida é aquela substancialmente mais ácida que a “natural”, com pH menor que 5,0, em vista da presença de quantidades de ácidos fortes naturais. Os dois maiores responsáveis pela deposição ácida são, o dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) e óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ).

Quando o carvão é queimado, o enxofre presente reage com o ar, formando então  $SO_2$ . Ao contrário, os óxidos de nitrogênio são formados quando qualquer combustível fóssil é queimado.

Estes compostos  $SO_2$  e  $NO_x$ , reagem na atmosfera com vapor de água, oxigênio e oxidantes para formar gotas de ácido, chuva, neve, neblina e outras formas de precipitações que contém mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico, que caem na forma de chuva ácida.

Assim, praticamente toda a acidez da chuva ácida pode ser atribuída à presença desses dois ácidos, sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e ácido nítrico ( $HNO_3$ ). Entretanto, gases como clorídrico e fluorídrico causam também a acidificação das águas de chuva.

A chuva ácida tem se apresentado um grave problema ecológico pela acidificação dos solos, provocando perdas de produtividade na agricultura devido à lixiviação dos nutrientes, eliminação de organismos responsáveis pela decomposição e nitrificação, liberação de metais pesados e alumínio, esterilização etc.

Outro impacto danoso é a acidificação da água, principalmente em lagos de reservatórios voltados para o abastecimento e produção de energia elétrica. Essa água acidificada provoca desgaste em equipamentos como bombas e tubulações além de provocar a morte de peixes e da vegetação.

A destruição de florestas já em um fato constatado em diversas partes do mundo, bem como a destruição de monumentos e obras civis como o Coliseu em Roma, as Catedrais de Notre Dame em Maris, o Taj Mahal na Índia.

Diante dos diversos fatos enumerados, torna-se evidente a necessidade de criação de uma legislação pertinente de proteção ambiental por parte do governo, investimento em fontes alternativas mais limpas de energia, e conscientização da população em geral, buscando a utilização de transporte público, aquisição de veículos que emitam menor quantidade de poluentes dentre outras medidas.