

# A importância dos produtos petroquímicos na vida actual<sup>1</sup>

ANA PAULA PAIVA\*

## Resumo

Os processos de refinação aplicados às fracções mais pesadas do petróleo bruto, com o objectivo primário de aumentar a produção de gasolina, causaram uma verdadeira revolução na indústria química nas décadas de 50-60 do século passado. Com efeito, a rentabilização de tais processos envolveu um esforço no sentido de encontrar

aplicações para os produtos secundários formados, essencialmente alquenos. O objectivo deste artigo é o de ilustrar e divulgar a importância da indústria petroquímica na manufactura de inúmeros produtos que a sociedade actual não dispensa e que as gerações mais novas dificilmente imaginam como seria a vida sem eles.

## Petróleo e Processos de Refinação

O petróleo bruto é uma mistura de milhares de substâncias químicas diferentes, em que os compostos predominantes são hidrocarbonetos de cadeia linear e cicloalcanos. Apesar da composição dos petróleos variar bastante consoante a sua proveniência, só uma fracção correspondente a cerca de 15 a 30% do total tem constituintes com 4 a 12 átomos de carbono, onde se incluem a nafta e a gasolina bruta. As fracções maioritárias são bastante mais pesadas, com pontos de ebulição superiores a 400°C, numa proporção que pode ir até aos 69%.

O desenvolvimento tecnológico dos processos de craqueamento aplicados às fracções petrolíferas mais abundantes – através dos quais se consegue a quebra dos hidrocarbonetos de maiores dimensões em fragmentos de cadeia hidrocarbonada mais pequena – permitiu aumentar a produção de nafta em grande

escala, o que justificou o progresso que entretanto se verificou nas indústrias automóvel, aeronáutica e naval. No entanto, houve que viabilizar economicamente os produtos secundários provenientes dos processos de craqueamento – essencialmente alquenos leves até 4 átomos de carbono – e assim nasceram os primeiros polímeros sintéticos, tais como o polietileno e polipropileno (plásticos) e o 1,4-polibutadieno (borracha sintética).

A importância dos compostos poliméricos passou a ser tão grande que justificou a criação de um processo de craqueamento, aplicado à nafta, única e exclusivamente para produção de alquenos leves até 5 átomos de carbono – o craqueamento sob vapor. Esta tecnologia também origina a chamada "gasolina de pirólise", de onde se extraem alguns compostos aromáticos tais como o benzeno, tolueno e xilenos – fracção BTX. Os compostos aromáticos existem sempre em quantidade ínfima nos petróleos brutos.

Os processos de conversão sob vapor sobreaquecido aplicados ao gás natural, à nafta e às fracções mais pesadas do petróleo também levaram à criação de um outro precursor petroquímico extremamente importante nas refinarias actuais e que se chama "gás de síntese". O gás de síntese é uma mistura em diferentes proporções de monóxido de carbono e de hidrogénio, proporções que são estipuladas de acordo com o fim a que a mistura se destina. Por exemplo, o gás de síntese constituído por 1 mole de monóxido de carbono e 2 moles de hidrogénio é utilizado directamente na manufactura de metanol – o álcool mais produzido a nível mundial. Outros exemplos de aplicação do gás de síntese serão referidos adiante.

## Processos de conversão de alquenos – exemplos significativos

No mundo vasto e complexo que é o da petroquímica actual, importa realçar al-

<sup>1</sup> Este artigo baseia-se na matéria leccionada no Bloco de Química Orgânica da disciplina de Processos Químicos, do actual currículo da Licenciatura em Química Tecnológica do DQB-FCUL.

\* Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (D.Q.B.-F.C.U.L.), Rua Ernesto de Vasconcelos, Edifício C8, 1749-016 Lisboa

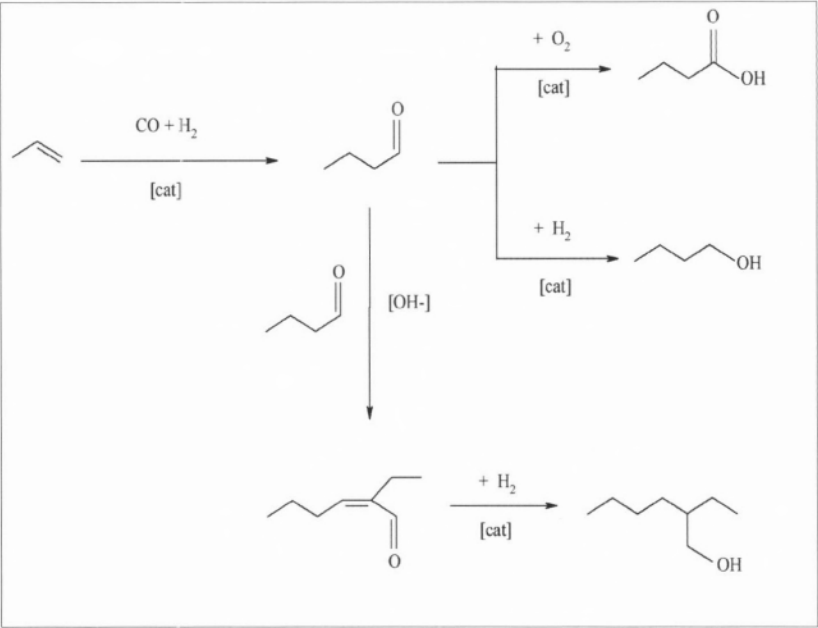


figura 1 Síntese industrial do ácido butanóico, do butan-1-ol e do 2-etilhexan-1-ol.

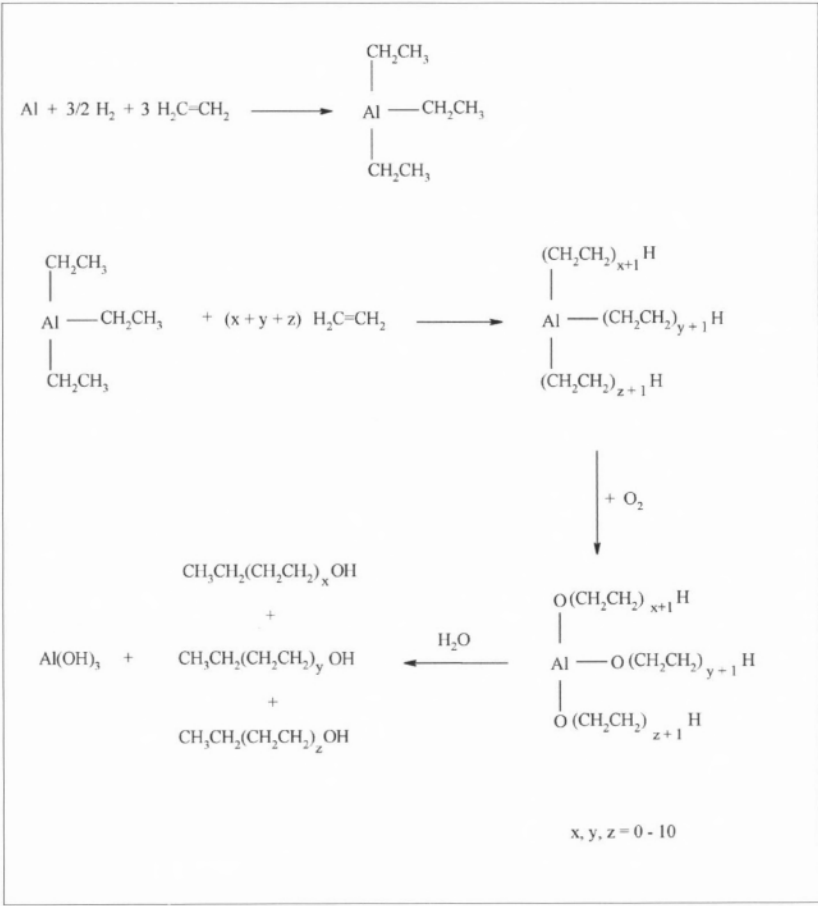
guns processos e produtos que ilustrem esquematicamente como é que, no geral, esta indústria "funciona".

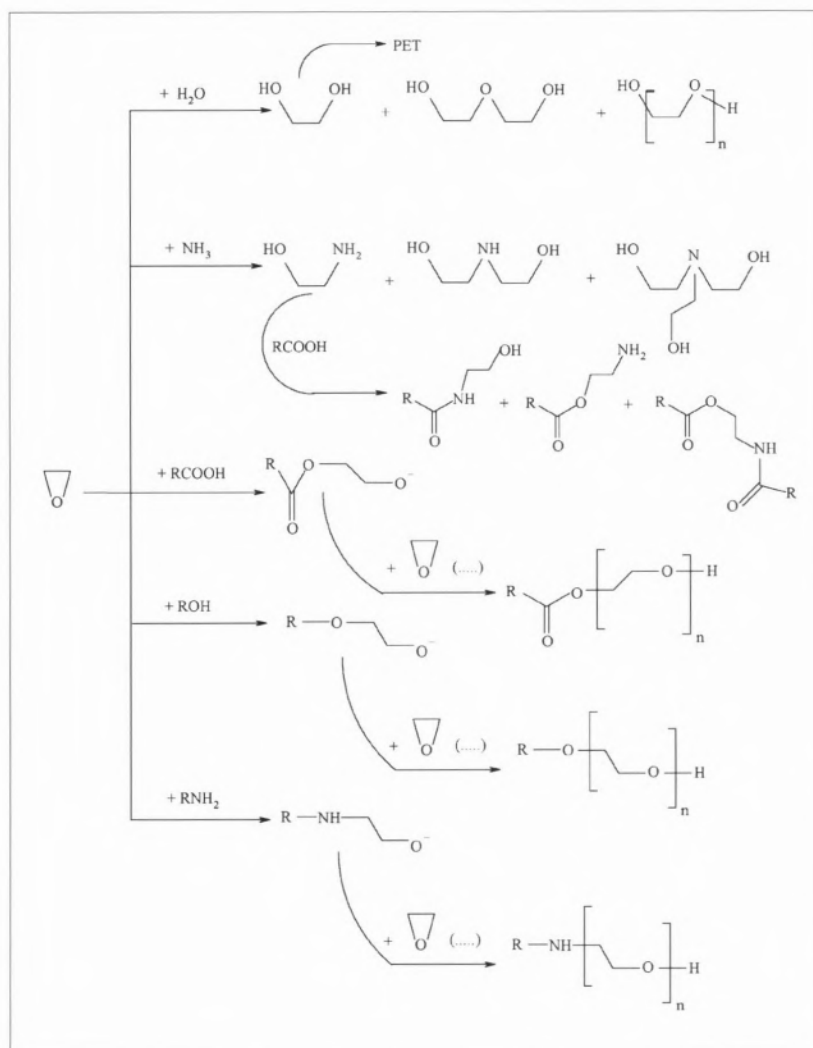
Um processo extremamente importante é a hidroformilação, descoberto em

1938 na empresa "Ruhrchemie", e que consiste na adição catalítica de hidrogénio e de monóxido de carbono - gás de síntese - a alquenos, resultando na formação de aldeídos com mais um átomo de carbono do que o alqueno inicial.

Apesar de não terem uma importância significativa como produtos finais, os aldeídos são intermediários versáteis na síntese de álcoois e de ácidos carboxílicos. A primeira aplicação industrial da hidroformilação foi na manufactura de

figura 2 Processo Alfol de síntese de "álcoois gordos" para detergentes.





**figura 3** Principais produtos fabricados a partir do óxido de etileno.

álcoois com 12 a 14 átomos de carbono para detergentes; no entanto, os produtos de maior produção actualmente obtidos por hidroformilação são o butan-1-ol e o 2-etilhexan-1-ol, a partir do propeno – figura 1 – e o ácido propanóico a partir do etileno.

Os "álcoois gordos" continuam a ser extremamente importantes como matérias-primas para a fabricação de surfactantes para produtos de limpeza. Quem não conhece o célebre "sodium lauryl sulfate", composto obtido por sulfatação do álcool láurico – que possui uma cadeia linear com 12 átomos de carbono – e que aparece exaustivamente referido como fazendo parte da composição de detergentes de roupa e louça, géis de banho, champôs, etc? O primeiro processo que levou à sua obtenção terá sido a hidrólise de gorduras a glicerol e ácidos gordos, sofrendo estes últimos um processo de hidrogenação. No en-

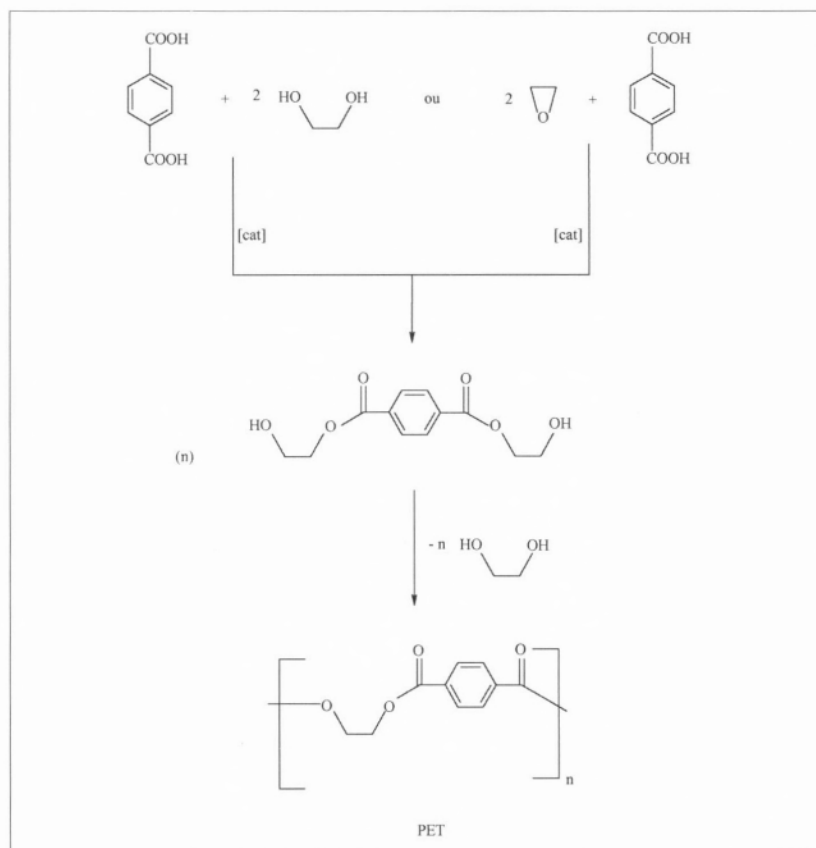
tanto, o fabrico de sabões já não compensa esta via processual, pelo que o processo *Alfol* ganhou cada vez mais projecção. Um diagrama esquemático deste processo pode ser apreciado na figura 2. Nele são utilizados o etileno, hidrogénio e alumínio como matérias-primas.

O óxido de etileno – nome sistemático: oxaciclopropano – é também um precursor petroquímico que merece destaque. O primeiro processo industrial para a sua obtenção data de 1925 e consistia na adição de água e cloro ao etileno para formar clorohidrina, que depois era atacada com hidróxido de cálcio para formar óxido de etileno. No entanto, desde 1975 que este composto é obtido por oxidação directa do etileno em presença de um catalisador específico, usualmente contendo prata.

A importância do óxido de etileno centra-se na sua reactividade pois, através

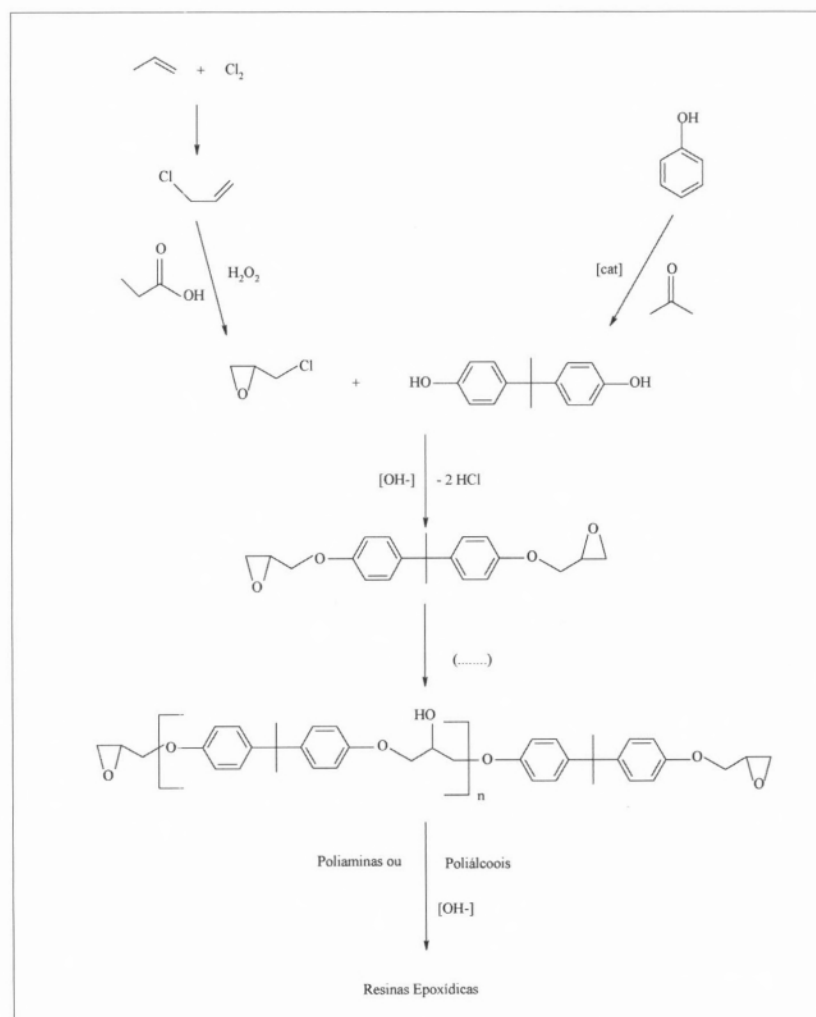
dele, sintetizam-se muitos produtos, dos quais se destacam os etilenoglicóis, as etanolaminas e os polietoxilatos, figura 3. A etanolamina é ela própria utilizada na reacção com ácidos gordos para originar diversos tipos de surfactantes para detergentes não iónicos (usados na lavagem de roupa delicada a baixas temperaturas e caracterizados por produzir pouca espuma, o que os torna indicados para máquinas de lavar roupa e louça). Este é também o principal uso dos polietoxilatos, produtos obtidos a partir da reacção de ácidos, álcoois e aminas "gordas" com várias unidades de óxido de etileno. Adicionalmente, as etanolaminas são frequentemente utilizadas como produtos de partida em síntese de heterociclos.

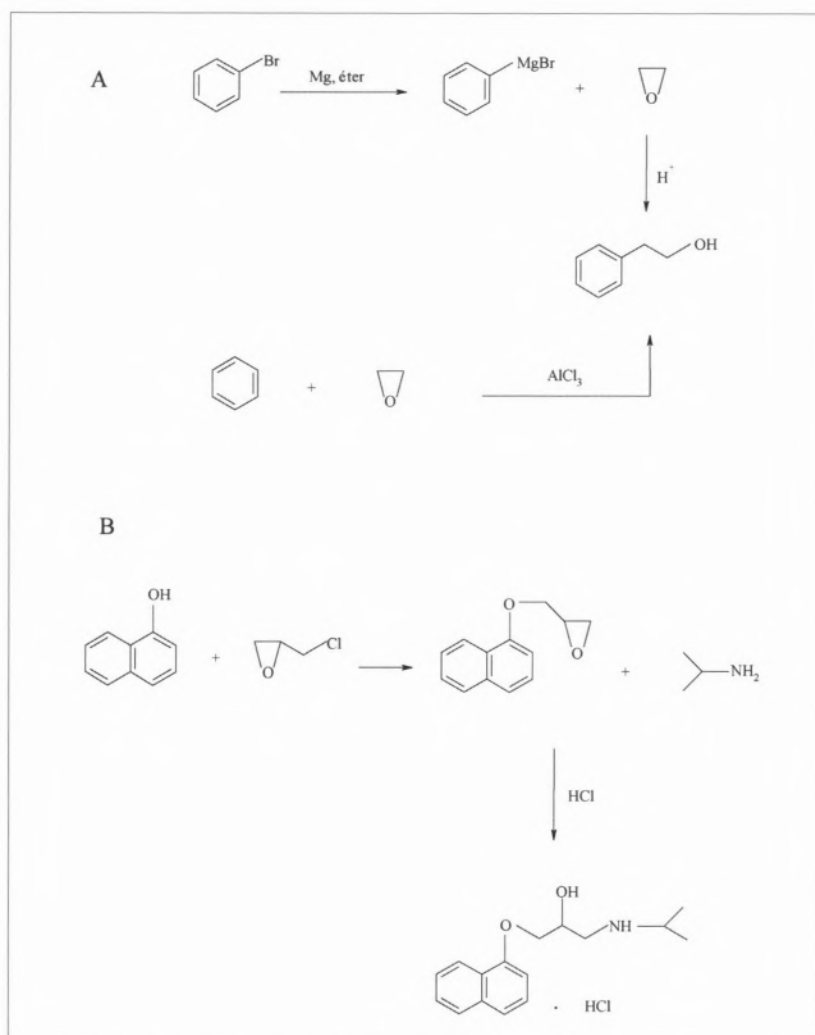
Quanto ao etilenoglicol, para além de ser um agente anti-congelante usado em sistemas de arrefecimento em automóveis, é amplamente utilizado na ma-



**figura 4** Precursores utilizados para a reacção de síntese do polietileno tereftalato.

**figura 5** Precursores e patamares de síntese para obtenção de resinas epoxídicas.





**figura 6** Patamares de síntese do álcool fenilético (esquema A) e do cloridrato de propanolol (esquema B).

nufactura de poliésteres, sendo o mais importante o polietileno tereftalato (PET). O outro componente usado para fabrico do polímero é o ácido tereftálico, obtido por oxidação do p-xileno. O PET é um componente de fibras, de resinas e mais recentemente é utilizado na manufatura de garrafas de refrigerantes. Os principais processos de fabrico do PET podem ser visualizados na figura 4.

A importância industrial dos compostos contendo anéis de oxaciclopropano é, na realidade, enorme. Com efeito, para além de serem monómeros vulgarmente utilizados no fabrico de variados tipos de polímeros – tais como as resinas epoxídicas, obtidas a partir da polimerização da epíclorohidrina com o bisfenol A e que são, respectivamente, produzidos a partir do propeno e do fenol, ver figura 5 –, não se pense que a sua utilização adicional se resume à obtenção de surfactantes para detergentes. Na realidade, o óxido de etileno é um composto

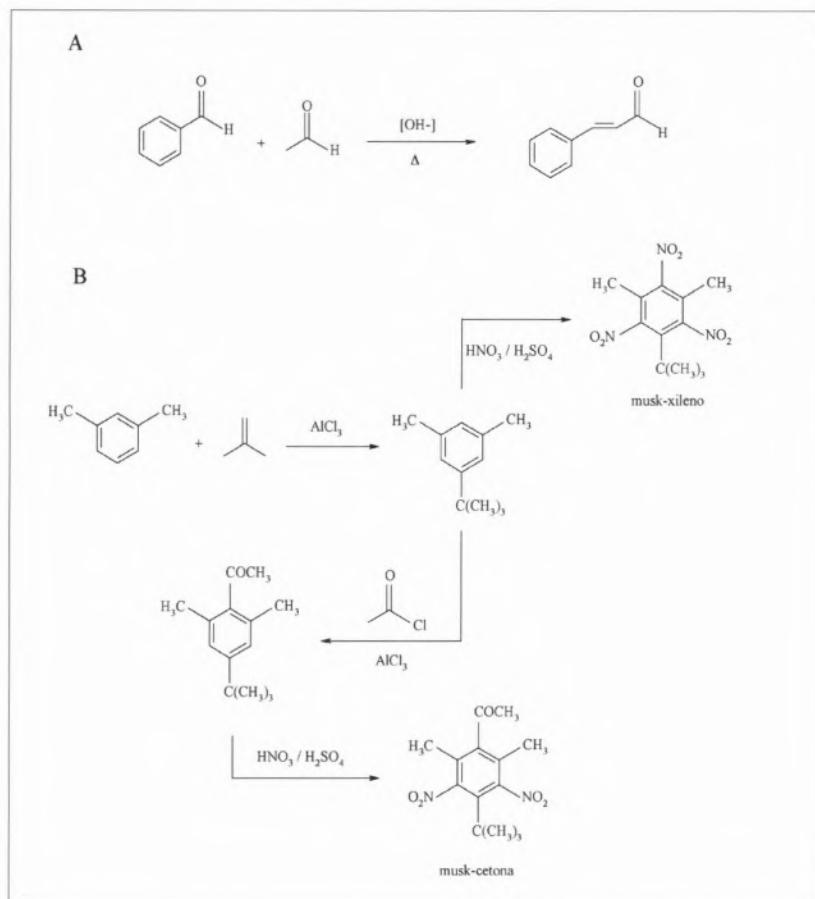
que é frequentemente usado na indústria de perfumaria, onde é um dos reagentes-chave nos dois processos de síntese mais vulgares do álcool fenilético (óleo com forte odor a rosas, figura 6A); outro exemplo é a epíclorohidrina, que é também um dos reagentes de partida para a produção do cloridrato de propanolol, uma droga vulgarmente receitada para o tratamento da hipertensão – figura 6B.

O etileno e o propeno foram, sem dúvida, precursores determinantes para o desenvolvimento da petroquímica; no entanto, mais recentemente, os alque- nos com 4 átomos de carbono, principalmente o 1,3-butadieno, têm ocupado igualmente um lugar de destaque. Assim, para além do 1,3-butadieno ser polimerizado para originar o 1,4-polibutadieno, este composto é também usado como co-monómero no fabrico de outros tipos de borracha, tais como a de estireno-butadieno (*SBR*, do inglês

"styrene-butadiene rubber") e a de acrilonitrilo-butadieno-estireno (*ABS*, do inglês "acrylonitrile-butadiene-styrene"). Os polímeros *ABS* são especialmente adequados para processamentos termoplásticos, dada a sua grande resistência mecânica a baixas temperaturas.

Adicionalmente, uma das aplicações mais relevantes do 1,3-butadieno é na produção de adiponitrilo, por reacção com ácido cianídrico. O adiponitrilo pode ser reduzido a hexametilenodiamina (HMDA), sendo esta uma das principais vias processuais de síntese de um dos monómeros mais utilizados para o fabrico de nylon – ver figura 7. Por exemplo, o nylon 6,6 resulta da policondensação da HMDA com o ácido adípico; curiosamente, este ácido dicarboxílico pode também ser obtido por hidrólise do adiponitrilo...





**figura 9** Um patamar de síntese do cinamaldeído (esquema A) e processos de fabrico do "musk-xileno" e "musk-cetona" (esquema B).

### Processos de conversão de compostos aromáticos – mais alguns exemplos significativos

À semelhança dos alquenos, os compostos aromáticos foram também determinantes para o progresso da indústria petroquímica, particularmente a fracção BTX. Estes compostos são essencialmente obtidos a partir da gasolina de pirólise e de gasolina reformulada; no entanto o carvão, igualmente após pirólise, é também usado como matéria-prima para a sua produção. Nos esquemas anteriores já foram referidas algumas aplicações de compostos aromáticos – vejam-se de novo as figuras 4, 5 e 6–, mas tem interesse salientar algumas mais.

Estão muito na moda as imitações de pele em vestuário. Estas imitações quase perfeitas resultam do avanço tecnológico que tem ocorrido relativamente a diferentes formulações para poliuretanos. As vulgares espumas foram a primeira aparição deste tipo de polímeros. Os poliuretanos são, à semelhança das resinas epoxídicas, "polímeros de polí-

meros", ou seja, resultam da policondensação de poliálcoois, poliéteres ou poliésteres com diisocianatos. Na figura 8 apresentam-se as estruturas dos diisocianatos correntemente utilizados (os que contêm anéis aromáticos são os mais usuais, mas não é interessante tentar adivinhar qual será um reagente de partida para o hexametileno-1,6-diisocianato – HDI?), e também um exemplo de uma estrutura de um poliuretano.

Os compostos aromáticos têm uma grande relevância nas indústrias de química fina, nomeadamente nas de perfumaria e farmacêutica. Nestas indústrias, os produtos de origem natural têm ainda uma expressão significativa, mas o desafio lançado à ciência da síntese para imitar a Natureza e para conseguir novas substâncias que esta não produz tem sido determinante em todo o desenvolvimento tecnológico que se tem vindo a verificar. Os exemplos de aplicação de produtos de origem petroquímica em química fina são inúmeros e variados; assim, apresenta-se na figura 9A um dos patamares industriais utilizados para a obtenção de trans-cinamaldeído,

neste caso a partir da condensação aldólica do benzaldeído e do acetaldeído, sendo estes intermediários por sua vez produzidos por oxidação do tolueno e do etileno, respectivamente. O cinamaldeído tem aroma de canela, e é também utilizado como aditivo alimentar. Outro exemplo é o que leva à obtenção dos denominados "musk xileno" e "musk cetona". Estes compostos, que não existem na Natureza, são largamente utilizados em perfumes de preço acessível com o objectivo de lhes conferir um traço do cheiro do "musk" real. O *m*-xileno e o isobuteno são os compostos de partida para ambas as vias processuais, figura 9B.

O exemplo de excelência da indústria farmacêutica ilustrativo da importância dos produtos petroquímicos é o da síntese da Aspirina. Com efeito o fenol, obtido industrialmente a partir do benzeno, é o material de partida utilizado para a síntese do ácido salicílico. Sequencialmente, o ácido salicílico é esterificado por reacção com o anidrido acético que, por sua vez, é obtido por oxidação do acetaldeído ou por desidratação do

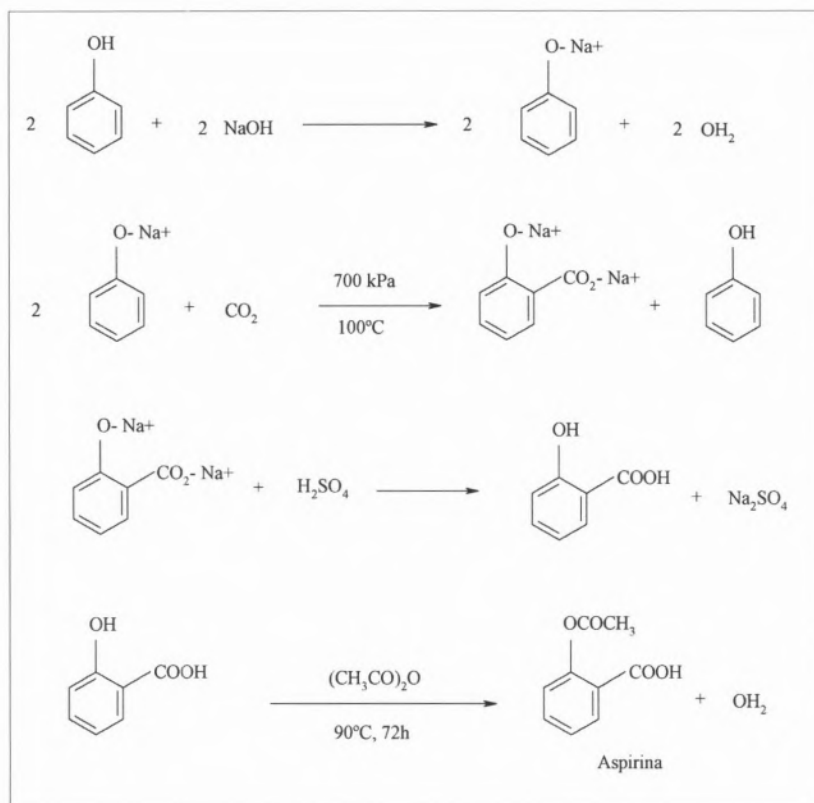


figura 10 Síntese industrial da Aspirina.

ácido acético (e o ácido acético é essencialmente produzido por reacção do metanol com monóxido de carbono...). O esquema processual completo que ilustra o processo de obtenção da Aspirina pode ser observado na figura 10.

### Conclusões e reflexões finais

Espera-se que, nesta fase, dois dos principais objectivos deste trabalho tenham sido conseguidos: por um lado, tentou-se evidenciar o papel fundamental desempenhado pelos produtos secundários provenientes dos processos de refinação do petróleo no desenvolvimento da indústria petroquímica e, por outro, pretendeu-se ilustrar com alguns exemplos significativos que a complexidade do mundo petroquímico pode também ser encarada com alguma simplicidade.

A indústria química, tal como actualmente se encontra estabelecida, está fortemente dependente das reservas de petróleo bruto no planeta. No entanto, tal como acontece com todos os combustíveis fósseis, as suas reservas não

são infinitas. É pois urgente planear uma evolução integrada e sustentada para a indústria química tendo como base esta verdade absoluta. Será que a utilização do carvão irá renascer, já que este era a matéria-prima fóssil processada antes da revolução do petróleo? Na década de 1940, durante a 2.ª Guerra Mundial, a Alemanha desenvolveu industrialmente um processo que permite obter, a partir do carvão, o gás de síntese e, a partir deste, alcanos e alquenos de diferentes dimensões (o chamado Processo de Fischer-Tropsch). Actualmente, tanto quanto se sabe, este ainda é utilizado em larga escala na África do Sul. Será nesta via que se baseará a indústria química do futuro? Às gerações vindouras caberá confirmá-lo ou não...

Finalmente, um outro desafio, este talvez mais dirigido para os jovens actuais: a indústria química é talvez justamente considerada como uma das principais culpadas do estado de poluição avançado nalgumas zonas da Terra, e ainda bem para todos nós que essa preocupação de preservação do planeta está cada vez mais generalizada. No entanto,

será que a população dos países mais desenvolvidos tecnologicamente, onde se encontram os mais acérrimos ecologistas, abdicaria de bom grado das comodidades que o avanço industrial e, muito particularmente a indústria química, proporcionou? É pouco provável... no entanto, também não é menos verdade que a "ecologia química" será com certeza uma das melhores vias para ajudar a solucionar os problemas ambientais que a própria química provocou.

Alguma bibliografia fundamental para aprofundamento do tema:

- K. Weissmehl, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, V.C.H., 3.ª Edição, 1997.
- H. A. Wittcoff, B. G. Reuben, *Industrial Organic Chemicals*, John Wiley and Sons, 1.ª Edição, 1996.
- G. T. Austin, *Shreeve's Chemical Process Industries*, McGraw-Hill International Editions, 5.ª Edição, 1984.
- K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, *Common Fragrance and Flavor Materials – Preparation, Properties and Uses*, Wiley-V.C.H., 3.ª Edição totalmente revista, 1997.