



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO
GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Aplicação de metodologia Seis Sigma para otimização de uma planta de destilação extrativa para recuperação de benzeno.

Autor: Bruna Ludwig

Orientador: Paula Bettio Staudt

Co-orientador: Rafael de Pelegrini Soares

Porto Alegre, julho de 18.

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	viii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 O benzeno na cadeia petroquímica.	5
2.2 Destilação extrativa.	7
2.2.1 Destilação extrativa do benzeno com NFM	9
2.3 Metodologia Seis Sigma	11
3 Materiais e Métodos	14
3.1.1 Etapas do DMAIC:	14
4 Resultados e Discussão	16
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	35
6 Referências	36

Agradecimentos

Agradeço à minha família; em particular à minha mãe Maria Cristina Ludwig por estar sempre disposta a ajudar, meu padrasto Victor, meu avô Egídio, minha avó Celina (*in memoriam*) e meu tio César pelo apoio de sempre e por compreenderem a necessidade da minha ausência em muitos momentos de reuniões familiares.

Ao meu noivo Lucas Correia da Veiga por estar sempre ao meu lado me incentivando e me dando força para seguir em frente.

Aos meus colegas de trabalho, pelas inúmeras trocas realizadas para que eu pudesse frequentar as aulas durante toda a graduação.

A todos os amigos que eu precisei me distanciar para conseguir conciliar o trabalho em turno com o curso de engenharia.

Aos colegas de curso que tornaram esta jornada mais leve.

Aos engenheiros Iuri Michel, Guimar Graff, Andreia Azevedo e ao técnico de operação Wilson Petersen Junior pelos ensinamentos passados e por todo o auxílio para que este trabalho pudesse ser realizado.

À gerente da unidade de Aromáticos Vivian Fernanda dos Santos por ter me dado a oportunidade de realizar o treinamento de Seis Sigma que foi a base deste trabalho.

A todos os professores da UFRGS pelos ensinamentos e experiências transmitidas, em especial a aos meus orientadores Paula Bettio Staudt e Rafael de Pelegrini Soares pelo acompanhamento e disponibilidade durante a execução deste trabalho.

Resumo

A crescente competitividade no meio industrial faz com que as empresas busquem cada vez mais ferramentas de melhoria contínua e técnicas diferenciadas para melhorar o desempenho em seus processos visando garantir uma boa colocação no mercado global. Neste cenário, a metodologia Seis Sigma vem ganhando a apreciação das organizações para a otimização dos processos com impacto positivo no desempenho do negócio e sem grandes investimentos. Neste trabalho será demonstrada a aplicação da metodologia para o aumento de produção de uma planta de destilação extrativa para recuperação de benzeno. Utilizando um software estatístico, foram levantadas as variáveis que mais impactam no processo e buscou-se otimiza-las de forma a maximizar a recuperação da planta e minimizar a variabilidade do processo. A aplicação da metodologia permitiu uma recuperação de 96% de benzeno, que representa um aumento de 7% em relação à média do ano anterior.

Lista de Figuras

Figura 1 - Representações do benzeno.	1
Figura 2 - Solventes na petroquímica brasileira.	2
Figura 3 - Produção de solventes na petroquímica nacional.	2
Figura 4 - Exportações de solventes pela petroquímica nacional.	3
Figura 5 - Crescimento global da demanda de químicos básicos.	3
Figura 6 - Produção global de benzeno.	5
Figura 7 - Obtenção de benzeno via craqueamento a vapor e reforma catalítica.	6
Figura 8 - O processo de destilação extrativa.	7
Figura 9 - Molécula de NFM.	9
Figura 10- Fluxograma do processo de destilação extrativa com NFM.	10
Figura 11 - Curva de distribuição normal.	12
Figura 12 - Recuperação mensal no ano de 2017.	16
Figura 13 - Teste de normalidade.	17
Figura 14 - Normalização dos dados.	17
Figura 15 - Avaliação do nível sigma inicial.	18
Figura 16 - Matriz de esforço versus impacto.	20
Figura 17 - Influência da razão de solvente na recuperação de benzeno.	22
Figura 18 - Previsão de recuperação em função da relação de solvente.	23
Figura 19 - Influência da taxa de aquecimento da T01 na recuperação de benzeno.	24
Figura 20 - Previsão de recuperação em função da taxa de aquecimento na T01.	25
Figura 21 - Influência da taxa de aquecimento da T02 na recuperação de benzeno.	26
Figura 22 - Previsão de recuperação em função da taxa de aquecimento na T02.	27
Figura 23 - Influência da taxa de aquecimento da T03 na recuperação de benzeno.	28
Figura 24 - Previsão de recuperação em função da taxa de aquecimento na T03.	28
Figura 25 - Influência do teor de benzeno no solvente circulante.	29
Figura 26 - Previsão de recuperação em função do Benzeno no NFM.	30
Figura 27 - Influência do teor de benzeno C6 não aromático.	31
Figura 28 - Previsão de recuperação em função do teor de benzeno no C6 não aromático.	31
Figura 29 - Teste de normalidade após melhorias.	32
Figura 30 - Avaliação do nível sigma pós melhorias.	33
Figura 31 - Histograma do comportamento da planta antes e após a aplicação da metodologia Seis Sigma.	34

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Ponto inicial de ebulição de HCs com NFM.....	8
Tabela 2.2 - Tabela 2.2: Propriedades físico-químicas do NFM.....	9
Tabela 2.3 - Nível sigma em função da probabilidade de produção conforme.	12
Tabela 4 - Análise de correlação das variáveis.....	21

Lista de Símbolos

σ – desvio padrão

μ – média

α_{ij} – volatilidade relativa de um componente i com relação a um componente j

x – fração molar na fase líquida

y – fração molar na fase de vapor

γ_i – coeficiente de atividade da substância i em mistura

P_i° – pressão de vapor do componente i puro

S_{ij} – seletividade

Lista de Abreviaturas e Siglas

HDA – Hidrodealquilação de tolueno

TDP – Desproporcionamento do tolueno

NGL – *Natural gas liquids*

C6 – Hidrocarbonetos de seis carbonos

C7+ – Hidrocarbonetos com mais de sete carbonos

PE – Ponto de ebulição

T01 – Coluna pré-fracionadora

T02 – Coluna de destilação extrativa

T03 – Coluna de destilação a vácuo

VM – Vapor de média pressão

ED – *Extractive distillation*

BTX – Benzeno, tolueno e xilenos

NFM – N-formilmorfolina

DMAIC – *Define, Measument, Analyze, Improve, Control*

KPI – *Key Performance Indicator*

Xs – Variáveis analisadas

HCs – Hidrocarbonetos

Z-Bench – Índice equivalente ao nível sigma

p-value – Associado a estatística de teste

DMC – *Dynamic Matrix Control*

SDCD – Sistema digital de controle distribuído

1 Introdução

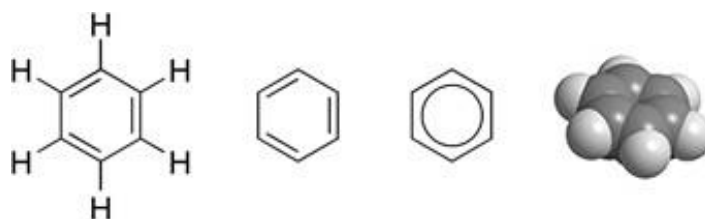
A indústria petroquímica é um segmento estratégico para a economia que busca a transformação de derivados de petróleo e gás natural em produtos com maior valor agregado que servem como matéria-prima para a fabricação de bens de consumo para a sociedade. No Brasil, a nafta (corrente líquida derivada do petróleo) é a principal fonte de hidrocarbonetos básicos para a indústria (ANP, 2017).

Nos últimos anos, o mercado petroquímico tem sofrido algumas mudanças, principalmente nos EUA e Europa, devido à migração dos *crackers* (frações do petróleo) para matérias-primas mais leves, compostas por hidrocarbonetos em fase gasosa nas condições normais de temperatura e pressão. O gás de xisto, conhecido como *shale gas* (mistura de hidrocarbonetos gasosos encontrada em formações rochosas), possibilitou uma maior competitividade no setor devido ao baixo custo da matéria-prima para a produção de eteno, principal produto da indústria petroquímica. Tais alterações implicam diretamente no mercado de solventes líquidos, como os hidrocarbonetos aromáticos, reduzindo a oferta desta classe de produtos, causando aumento de preço relativo, principalmente para o benzeno. A substituição da nafta por matérias-primas base gás, causa uma redução no rendimento de benzeno de 7% para apenas 1% (QUÍMICA, 2016).

Nesse contexto, o Brasil, com a indústria petroquímica majoritariamente baseada em nafta, encontra uma oportunidade de desenvolvimento do seu mercado e busca a maximização da produção de importantes aromáticos essenciais ao segmento de derivados; entre eles o benzeno e sua larga aplicação industrial (SIMÃO, 2014).

O benzeno é um hidrocarboneto aromático de fórmula C_6H_6 , cuja estrutura é mostrada na Figura 1.

Figura 1 - Representações do benzeno.

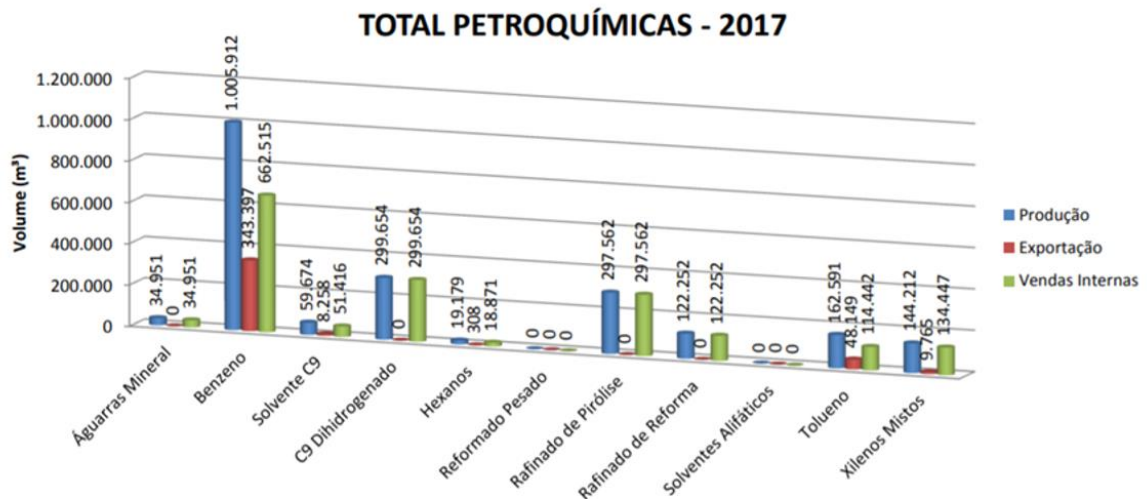


Fonte: NUNES (2017).

À temperatura ambiente, o benzeno é um líquido incolor, volátil, inflamável, de odor característico. Apresenta massa molar de 78,11 g/mol e ponto normal de ebulição de 80,1 °C. É considerado carcinogênico, pouco solúvel em água, mas miscível com a maior parte dos solventes orgânicos (CETESB, 2018).

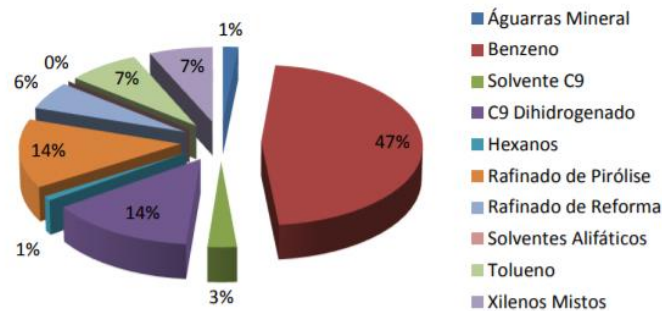
Segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, a ANP, em 2017 o benzeno representou 47% dos solventes produzidos pelas petroquímicas do Brasil, totalizando um volume de 1.005.912 m³, sendo que cerca de 343.397 m³ foram destinados ao mercado externo, representando 86% do total de solventes exportados pelo Brasil (ANP, 2017). As figuras 2, 3 e 4 demonstram estes dados que fazem do benzeno um solvente de grande relevância tanto no mercado interno quanto externo.

Figura 2 - Solventes na petroquímica brasileira.



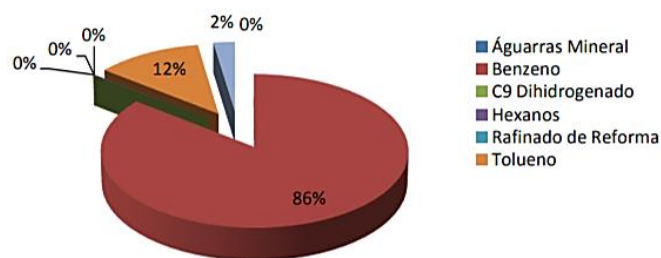
Fonte: ANP (2017). Informação divulgada de acordo com a portaria ANP nº 72/1998. Dados atualizados até dezembro de 2017.

Figura 3 - Produção de solventes na petroquímica nacional.



Fonte: ANP (2017). Informação divulgada de acordo com a portaria ANP nº 72/1998. Dados atualizados até dezembro de 2017.

Figura 4 - Exportações de solventes pela petroquímica nacional.

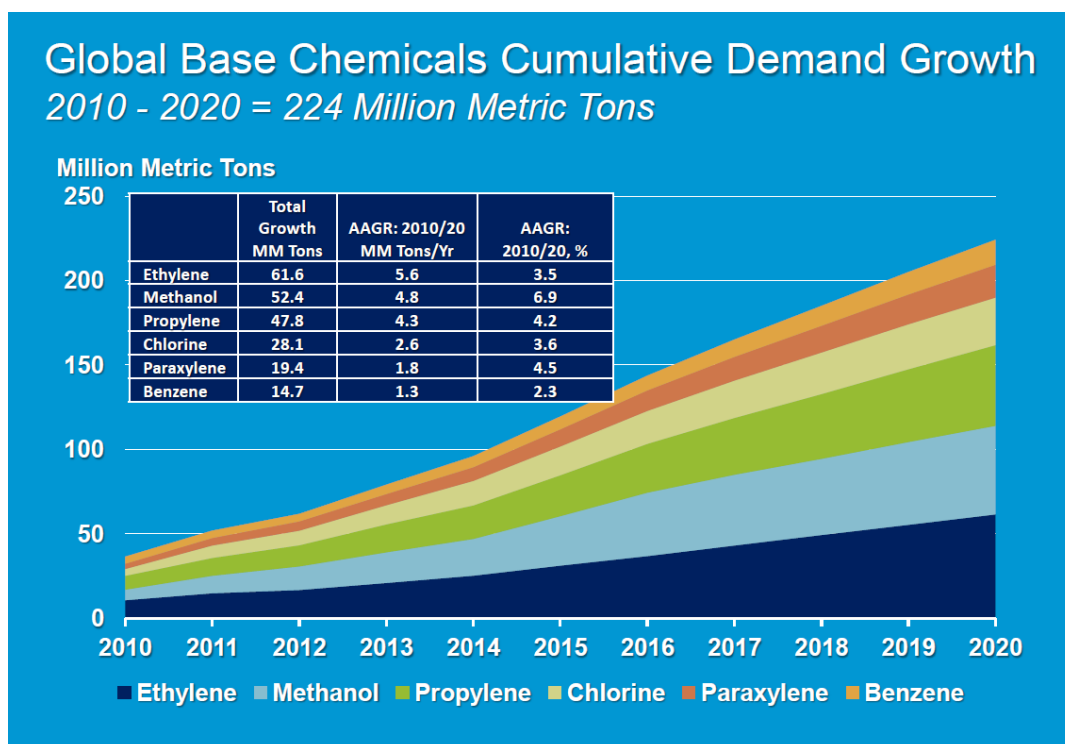


Fonte: ANP (2017). Informação divulgada de acordo com a portaria ANP nº 72/1998. Dados atualizados até dezembro de 2017.

A demanda global por benzeno está aumentando. Seus derivados são amplamente utilizados como plásticos, fibras, espumas e resinas essenciais para a indústria automotiva, farmacêutica, de construção, de informática e de vestuário. De acordo com estudos realizados pela IHS MARKIT (2017), entre os anos de 2011 a 2016, o consumo de benzeno pela China aumentou a uma taxa média de 9% ao ano. É previsto que o consumo global de benzeno cresça até 2021 a uma taxa média anual entre 2% e 3%.

A Figura 5, demonstra a crescente demanda por petroquímicos básicos, projetada até 2020. É possível observar uma perspectiva de aumento na demanda de benzeno de 1,3 milhões de toneladas por ano, que representa 2,3 % ao ano.

Figura 5 - Crescimento global da demanda de químicos básicos.



Fonte: ERAMO (2015)

Além do aumento na demanda, é importante considerar que muitas correntes de hidrocarbonetos contendo benzeno, bem como outros hidrocarbonetos aromáticos são utilizados para formular gasolina com o intuito de melhorar a octanagem. Atualmente a legislação restringe a 1% em volume a quantidade de benzeno considerada aceitável em gasolinas acabadas, sendo cada vez mais necessário ter processos eficientes de separação do benzeno (PORTALMS, 2017).

Diante de tal cenário, torna-se essencial para as indústrias o desenvolvimento de metodologias para a otimização dos processos de produção existentes, minimizando as perdas e reduzindo os custos de produção.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é maximizar a produção de benzeno de uma planta de destilação extrativa, reduzindo a contaminação de outras correntes por este produto. Tal ação impactará no aumento dos ganhos financeiros com a produção de benzeno e na redução dos efeitos danosos à saúde causados pela presença de benzeno em outros hidrocarbonetos.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 O benzeno na cadeia petroquímica.

Industrialmente, a produção de hidrocarbonetos aromáticos se dá, principalmente, a partir de combustíveis fósseis, em diversas operações petroquímicas; em particular a extração do reformado, oriundo da reforma catalítica e a extração da gasolina de pirólise, obtida do craqueamento a vapor, como pode ser observado na Figura 6 que mostra o caso do benzeno (SIMÃO, 2014 apud NEXANT, 2009).

Figura 6 - Produção global de benzeno.



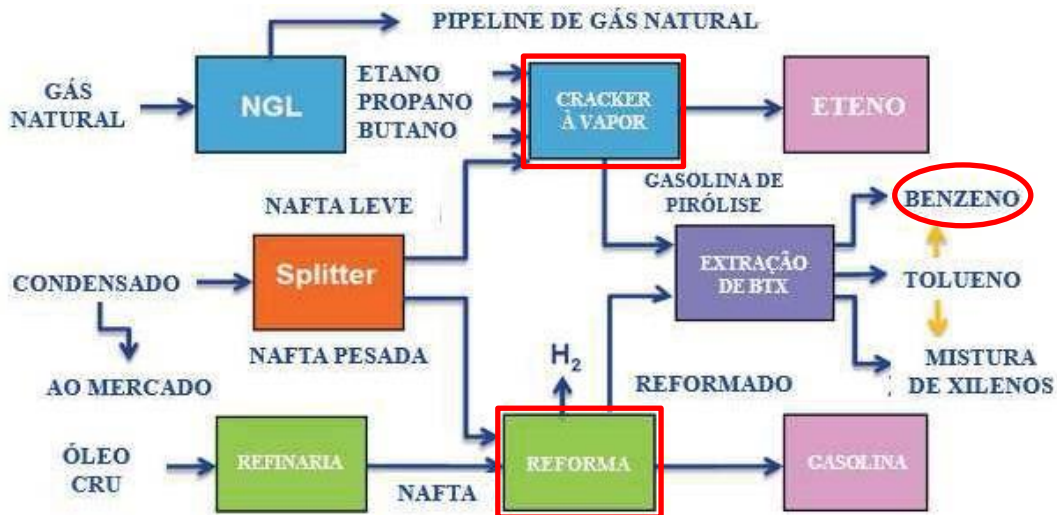
Fonte: SIMÃO (2014) apud NEXANT (2011).

Na reforma catalítica ocorre a transformação de cicloalcanos alifáticos em aromáticos como benzeno, tolueno e xilenos (BTX), através da desidrogenação com o auxílio de um catalisador (ex.: platina em alumina, zeólitas). Esta reação ocorre entre 490°C a 530°C e 10 a 25 atmosferas, gerando um produto denominado reformado, que possui grande valor para gasolina já que apresenta número de octano elevado, resultado do alto teor de aromáticos (NUNES, 2017; SIMÃO, 2014).

O processo de craqueamento a vapor (ou *steam cracking*, em inglês) é o principal processo de produção de olefinas leves no mundo, principalmente eteno. Trata-se de um processo de craqueamento térmico de elevada demanda energética, uma vez que a quebra de ligações necessárias para a produção de olefinas ocorre a altas temperaturas (entre 800°C e 900°C) nos fornos de pirólise. (GUIMARÃES, 2015 apud MATAR, HATCH, 2000). Entre as reações que ocorrem neste processo, temos: desidrogenação, formando olefinas, alquinos, dienos e aromáticos; craqueamento, gerando compostos de menor massa molar; polimerização, formando compostos de maior massa molar e condensação, responsável pela

formação de aromáticos e naftênicos (MOREIRA, 2008). A Figura 7 ilustra um fluxograma simplificado destes processos.

Figura 7 - Obtenção de benzeno via craqueamento a vapor e reforma catalítica.



Fonte: Adaptado de SIMÃO (2014) apud IHS (2013b).

No Brasil, as principais fontes de produção do benzeno, encontram-se nas centrais petroquímicas e nas refinarias de petróleo, localizadas em Camaçari/BA, Triunfo/RS, Capuava/SP e Cubatão/SP. Estas são responsáveis por aproximadamente 95% da produção nacional. Os outros 5%, provém da destilação fracionada de óleos leves de alcatrão e BTX (benzeno, tolueno, xileno), obtidos a partir da destilação seca do carvão mineral nas siderúrgicas (RENASTONLINE, 2017).

Após a extração dos compostos aromáticos do reformado e da gasolina de pirólise, a purificação do benzeno se faz necessária. Uma das maiores dificuldades neste processo é a separação dos compostos não aromáticos com o mesmo número de carbonos, devido à baixa volatilidade relativa entre eles. Nestes casos, o processo de destilação convencional não é economicamente viável devido a necessidade de um número de estágios muito grande na coluna de destilação e/ou a utilização de uma razão de refluxo muito alta, acarretando em um elevado gasto energético para a separação (YEE, 2018).

Os processos de extração e destilação extrativa são alternativas muito utilizadas para a separação deste tipo de misturas. A inserção de um solvente na mistura, altera a volatilidade relativa dos componentes, facilitando a separação e permitindo a obtenção de um produto com a pureza desejada.

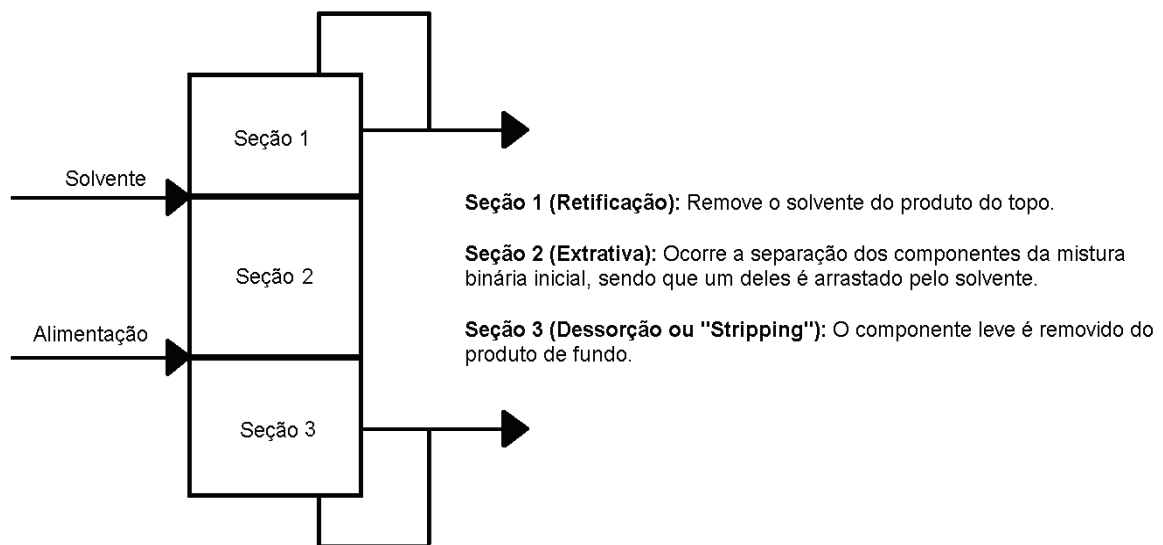
2.2 Destilação extrativa.

Segundo Brondani (2013) apud Emmrich et al. (2001), o processo de destilação extrativa foi desenvolvido comercialmente nos anos 60 com o intuito de realizar a recuperação de benzeno com alta pureza a partir da benzina presente no coque.

A destilação extrativa consiste na adição de um terceiro componente (solvente) à mistura. O solvente deve possuir um ponto de ebulição (PE) superior aos outros componentes e não poderá levar a formação de sistema bifásico nem gerar azeótropo (BRITO, 1997).

O solvente deve ser seletivo, apresentando uma solubilidade elevada aos componentes que se deseja extrair da mistura e pouca ou nenhuma solubilidade para os demais. Normalmente, é introduzido perto do topo da coluna e flui para baixo arrastando o componente pelo qual possui maior afinidade. Assim, é possível obter um componente puro no topo da coluna e outro com o solvente no fundo, que deverá ser facilmente separado em uma coluna de destilação, para ser reutilizado no processo de extração (LINNAVUORI, 2016). Esta operação está ilustrada na figura 8.

Figura 8 – O processo de destilação extrativa.



Fonte: Maia (2010)

A volatilidade relativa, α_{ij} , de um componente i com relação a um componente j é o parâmetro mais importante a ser considerado em um processo de destilação extrativa e é definida por:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j}$$

Onde x é a fração molar na fase líquida e y é fração molar na fase de vapor.

Assumindo válida a lei de Raoult modificada, esta equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\alpha_{ij} = \frac{\gamma_i \times P_i^0}{\gamma_j \times P_j^0}$$

Onde γ_i representa o coeficiente de atividade da substância i em mistura e P_i^0 a pressão de vapor do componente i puro. Assim como γ_j representa o coeficiente de atividade da substância j em mistura e P_j^0 a pressão de vapor do componente j puro.

O solvente é introduzido para alterar a volatilidade relativa tanto quanto possível longe da unidade. A relação de P_i^0/P_j^0 praticamente não sofre nenhuma mudança em uma faixa de temperatura estreita; a única maneira de afetar a volatilidade relativa é através da introdução de um solvente que pode mudar a relação γ_i/γ_j . Essa relação, na presença do solvente, é chamada de seletividade S_{ij} .

$$S_{ij} = \frac{\gamma_i}{\gamma_j}$$

Para exemplificar o quão significativo pode ser a alteração da temperatura de bolha de uma mistura pela adição de solvente, Brondani apud Emmrich et al. (2001) apresentou a Tabela 2.1 com pontos iniciais normais de ebulição de hidrocarbonetos puros e na presença de NFM (N-formilmorfolina).

Tabela 2.1 - Ponto inicial de ebulição de HCs com NFM.

Componentes	Componente puro °C	Ponto de bolha da mistura °C (*)
2,4-dimetilpentano	80,49	84,74
2,2,3-trimetilbutano	80,88	85,21
n-heptano	98,43	103,15
ciclohexano	80,72	87,39
metilciclohexano	100,93	109,55
benzeno	80,09	134

(*) 15% mol de HC + 85% mol NFM

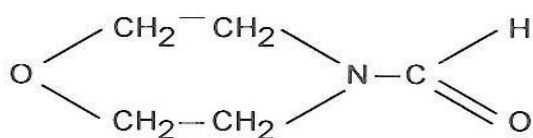
Fonte: Adaptado de Brondani (2013) apud Emmrich et al. (2001)

A última linha da tabela mostra que se o benzeno for misturado com NFM em uma proporção de 15% molar, ocorrerá uma elevação de aproximadamente 54°C na temperatura do ponto de bolha. Isto significa que a pressão de bolha é reduzida, indicando a afinidade entre o solvente e o benzeno. Quando comparado com as demais substâncias, é importante observar que o benzeno puro possui o menor ponto de ebulição e que, após a adição do solvente, passa a ter o ponto de ebulição mais alto. Essa alteração drástica na volatilidade é o princípio da destilação extrativa.

2.2.1 Destilação extrativa do benzeno com NFM

Desenvolvido em 1960, o processo *Morphylane* da *Krupp Koppers* é atualmente utilizado no processo de destilação extrativa do benzeno. O solvente NFM, representado na Figura 9, possui grupos moleculares diferentes em ambos os lados da molécula, gerando um efeito elétrico que faz com que a molécula atue como um pequeno dipolo. O efeito elétrico atua sobre as ligações duplas dos hidrocarbonetos. Quanto mais ligações duplas na molécula, mais difícil será para transferi-la da fase líquida para vapor (LINNAVUORI, 2016).

Figura 9 - Molécula de NFM (N-formilmorfolina).



Fonte: Brondani (2013)

O solvente é miscível com benzeno e água em qualquer relação e não forma azeótropo com hidrocarbonetos de seis a nove carbonos. Algumas das suas principais propriedades estão listadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Tabela 2.2: Propriedades físico-químicas do NFM

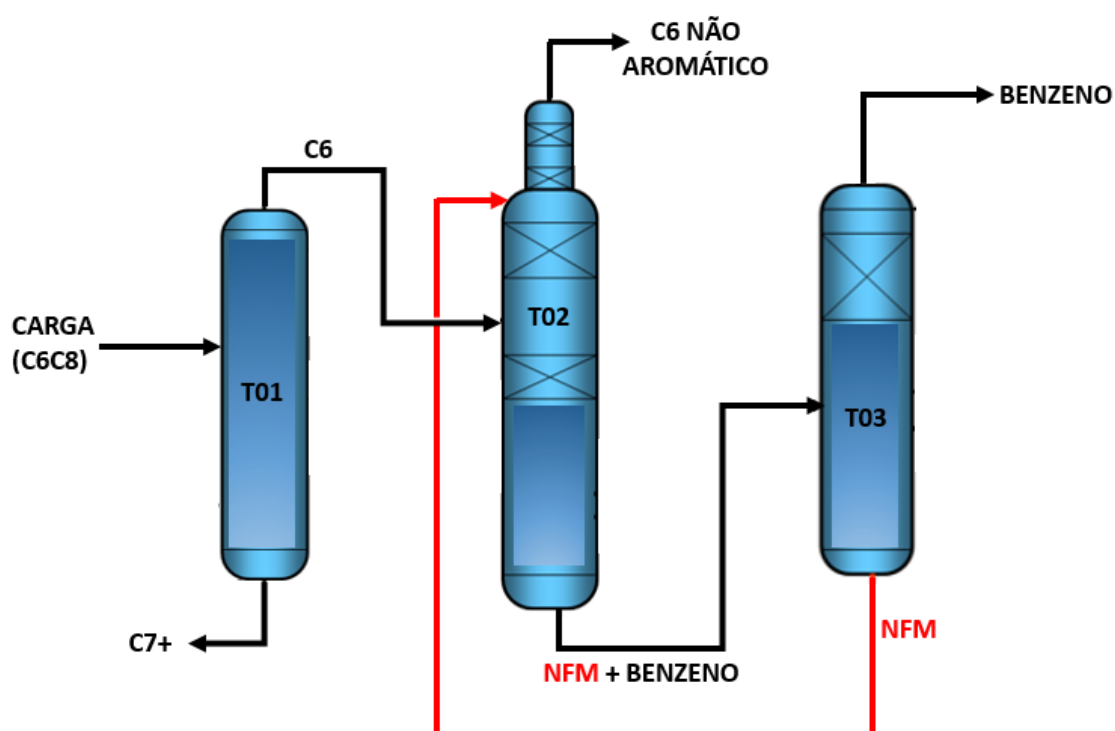
Propriedade	valor
Massa molar	115 g/mol
Temperatura de ebulição (1,033bar)	243°C
Temperatura de solidificação	23°C
Massa específica (a 20°C)	1153 kg/m ³
Temperatura de ignição	370°C
Calor específico (20-150°C)	1,76 kJ/Kg K
pH (mistura 1:1 com água)	8,6
Viscosidade (a 20°C)	6,68 cP

Fonte: Adaptado de Brondani (2013)

No processo, representado na Figura 10, uma fração C6, composta por hidrocarbonetos de 6 carbonos, é separada de uma corrente C7+ na coluna de destilação pré-fracionadora (T01). A corrente C6 é rica em benzeno, então, é submetida ao processo de destilação extrativa com NFM na coluna de destilação extrativa (T02). Com a alteração da volatilidade relativa promovida pelo solvente, o benzeno pode ser separado do C6 não aromático. No topo da coluna de destilação extrativa, é obtido o C6 não aromático, que pode ser vendido como solvente, dentro de um limite de concentração de benzeno contido.

O benzeno, sai pelo fundo da coluna, junto com o solvente. Este extrato aromático é enviado para a uma coluna de destilação a vácuo (T03) onde acontece a separação do benzeno, pelo topo e do solvente pelo fundo. O vácuo permite a separação do benzeno em uma temperatura menor, portanto com menor gasto energético, além de evitar a degradação do solvente que sai pelo fundo e é reciclado para a coluna de destilação extrativa (ED) para dar continuidade ao processo.

Figura 10- Fluxograma do processo de destilação extrativa com NFM.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O estudo realizado neste trabalho refere-se a uma unidade de recuperação de benzeno baseada neste processo, localizada em uma planta petroquímica brasileira. A referida

unidade apresenta dificuldades em sua operação devido a problemas de projeto na coluna de destilação extrativa que dificultam a recuperação do benzeno.

O C6 não aromático, obtido no topo da coluna de destilação extrativa é um produto com mercado sazonal, portanto, diante da dificuldade de controle do processo, não existe a preocupação em mantê-lo dentro dos limites de especificação durante todo o tempo de operação da unidade. Opta-se por garantir a especificação do benzeno, que possui um maior valor de mercado, em detrimento a especificação do C6 não aromático.

Diante deste cenário, ocorrem perdas elevadas de benzeno (20% em média) junto com essa corrente alifática, quando não se tem demanda pelo produto de topo da T02. Essa corrente fora de especificação é enviada para a nafta, retornando para o início da cadeia de produção. Tais perdas resultam em um baixo rendimento da planta além de um elevado gasto energético. Na tentativa de melhorar esta performance, a metodologia Seis Sigma foi aplicada nesta unidade.

2.3 Metodologia Seis Sigma

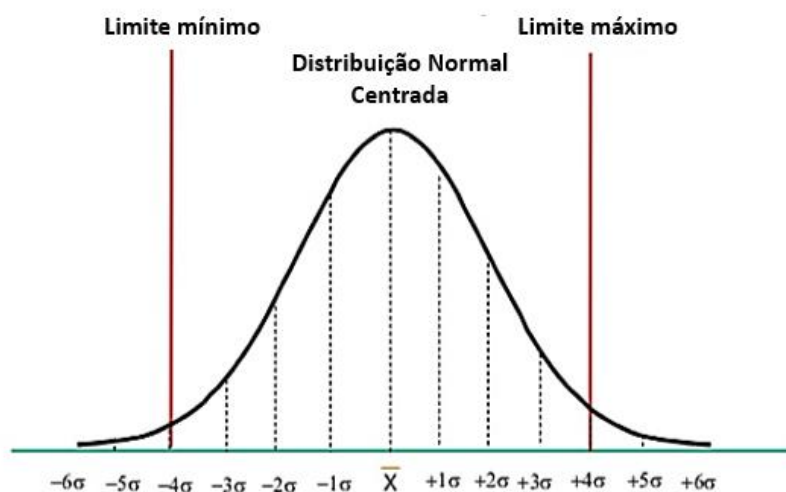
O programa Seis Sigma surgiu no final da década de 80, na Motorola com o propósito de ser uma iniciativa voltada para o controle da qualidade, com ênfase na satisfação dos clientes e na eliminação de erros e falhas nos processos produtivos (SANTOS, 2010 apud Mitchell, 1992). O sigma (σ) é uma letra grega utilizada pelos estatísticos para representar desvio padrão e, portanto, medir variabilidade. Quanto maior a variabilidade de um processo, maior será a tendência de se ter um produto ou serviço que não satisfaz as exigências do cliente, portanto a competitividade de uma empresa pode ser medida pelo nível sigma de seus processos (DEMARCHI, 2013; MATOS, 2003).

Diversos autores definem a metodologia como uma estratégia sistematizada focada em processos que tem como objetivo o aumento significativo da lucratividade das organizações, através do aumento da eficiência dos processos produtivos e da redução dos custos associados (DEMARCHI, 2013; MONTEIRO, 2007; SANTOS, 2010).

A escala sigma é utilizada para medir o nível de qualidade associado a um processo. Quanto maior o valor alcançado na escala sigma, melhor. É necessário ter os dados normalizados, pois o método de classificação se baseia em uma curva de distribuição normal. Como ilustrado na Figura 11, um processo é definido como tendo um desempenho Seis Sigma quando estiver com a média da população centrado no valor nominal da especificação e os limites da especificação estiverem distantes seis desvios padrões da média. Neste caso,

é esperado que o número de defeitos não ultrapasse 3,4 por milhão de unidades produzidas (MATOS, 2003; MONTEIRO, 2007).

Figura 11 - Curva de distribuição normal.



Fonte: Adaptado de FINAMORE (2008)

O histograma apresentado é uma curva simétrica que representa 100% daquilo que está sendo medido; o pico da curva representa o valor de ocorrência mais comum, ou seja, a média (μ). À medida que os limites de especificação se distanciam mais da média do processo, a probabilidade de ter o produto especificado aumenta, como é demonstrado na tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Nível sigma em função da probabilidade de produção conforme.

Limite de Especificação	Probabilidade de produção conforme
±1 Sigma	30,90%
±2 Sigma	69,10%
±3 Sigma	93,30%
±4 Sigma	99,38%
±5 Sigma	99,977%
±6 Sigma	99,99966%

Fonte: Adaptado de PACHECO, 2016.

O nível sigma de um processo é calculado através da medida de sua capacidade que é a medida da probabilidade de um processo gerar defeitos. Quanto maior for esta probabilidade, menor será a capacidade e, portanto, o nível sigma. O programa estatístico utilizado para avaliar o processo fornece um valor de *Z-Bench* para descrever o nível sigma, baseado em uma distribuição normal padrão. As estatísticas *Z-bench* são valores de referência (*benchmark*) que permitem comparar facilmente a capacidade dos processos. (MINITAB, 2018). Segundo Domenech (2017), estudiosos do processo Seis Sigma observaram que, se o comportamento de um processo for acompanhado por um longo período de tempo, a variação típica a qual ele está sujeito é de 1,5 desvios padrão; portanto na determinação do nível sigma de um processo, soma-se 1,5 ao valor do *Z-bench* obtido com os dados analisados.

O Seis Sigma segue uma metodologia lógica que garante uma sequência ordenada e eficaz no gerenciamento dos projetos, através da utilização do método DMAIC; sigla das iniciais, em inglês, das seguintes palavras: definir (*define*), medir (*measument*), analisar (*analyze*), melhorar (*improve*) e controlar (*control*). Tal metodologia tem como principal objetivo a melhoria dos processos já existentes baseados em um modelo de melhoria contínua, suportado por técnicas estatísticas que não se limitam ao uso de ferramentas da qualidade, mas também incorpora conceitos como análises financeiras e desenvolvimento de projetos de planejamento. (VELOSO, 2007; BAIRRÃO, 2010).

Com base na grande variabilidade na operação da unidade de recuperação de benzeno, do alto valor agregado ao produto e da dificuldade de especificação da corrente de topo da coluna de destilação extrativa, observou-se uma oportunidade de aumentar o percentual de recuperação de benzeno da área em estudo através da aplicação da metodologia Seis Sigma.

3 Materiais e Métodos

A seguir será apresentada cada etapa do processo DMAIC, que será a estrutura para aplicação da metodologia Seis Sigma na referida planta de produção de benzeno pelo processo de destilação extrativa. A implementação destas etapas será essencial na otimização do processo estudado.

3.1.1 Etapas do DMAIC:

- Definição (*Define*) – Definição dos requisitos do projeto, da equipe de trabalho, objetivos e conhecimento superficial do problema;
- Medição (*Measurement*) – Determinação da variabilidade do processo, de forma a medir o nível sigma correspondente;
- Análise (*Analyze*) – Identificação das principais causas do problema;
- Melhoria (*Improve*) – Desenvolvimento de ideias para a resolução do problema e posterior implementação das ações de melhoria;
- Controle (*Control*) – Desenvolvimento de ferramentas de monitoramento do processo e controle a longo prazo.

Inicialmente foi realizada uma coleta de dados da planta estudada com base no banco de dados de um *software* que registra os valores das variáveis de processo em tempo integral, o *Aspen Process Explorer V8,4*. Foram levantados os dados históricos de um ano (2017) da planta e calculado o nível sigma do processo antes da implementação das melhorias, utilizando um programa estatístico denominado Minitab.

Na fase de definição do DMAIC, foi estipulada uma meta mensurável a ser atingida após a implementação das melhorias, denominada KPI, do inglês *Key Performance Indicator*, ou seja, chave indicadora de performance. O KPI nada mais é do que uma métrica de desempenho que pode ser referente a lucro, custos, qualidade, rendimento, capacidade etc; que será acompanhada para determinar o atingimento ou não da meta estipulada. O KPI é dado por:

$$KPI = \frac{\text{produção de benzeno } \left(\frac{\text{ton}}{\text{h}}\right)}{\text{benzeno na corrente de alimentação } \left(\frac{\text{ton}}{\text{h}}\right)}$$

Com base nos dados históricos e na meta definida, foi elaborado um memorial de cálculo do ganho potencial do projeto e elaborado um contrato que foi aprovado pela área comercial da empresa onde está situada a planta.

Foi montada uma equipe de trabalho multidisciplinar composta por operadores, engenheiros e técnicos para atuar nas fases de medição e análise do DMAIC. Na fase de medição, através de um debate (*brainstorming*) entre a equipe, foram levantadas todas as potenciais causas de baixo rendimento da unidade de recuperação de benzeno, denominadas Xs potenciais.

Na fase de análise, os Xs potenciais foram classificados em uma matriz de esforço versus impacto para definir em quais variáveis atuar (Xs vitais). O esforço foi definido de acordo com o investimento para a eliminação da variável (tempo, custo, cultura etc.) e o impacto foi classificado pela influência da variável no KPI de acordo com a percepção da equipe. Os Xs classificados como vitais são aqueles que causam um grande impacto no processo com um baixo esforço. Após definidos, a real influência deles no processo foi avaliada estatisticamente com o uso do Minitab, definindo o nível de correlação que cada um tem na recuperação de benzeno da unidade.

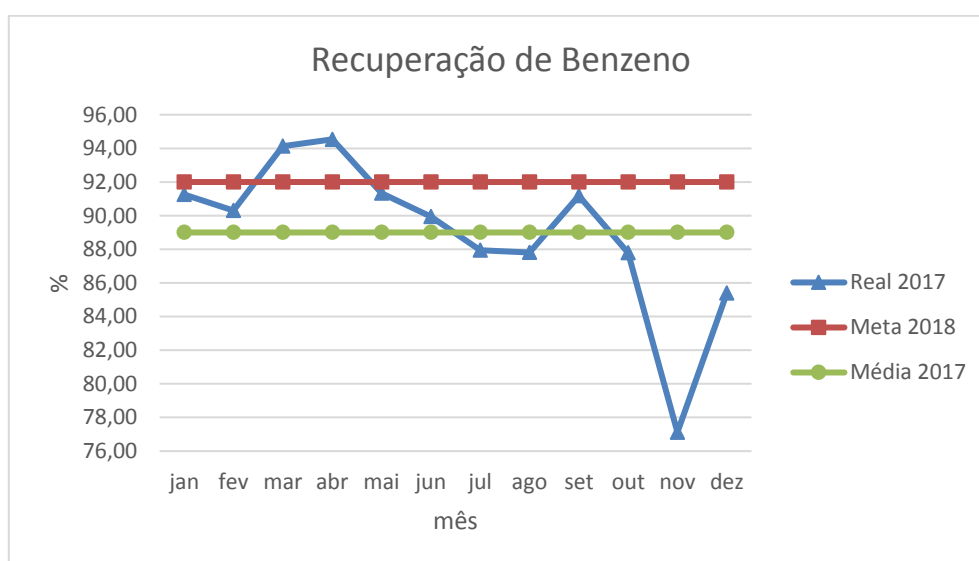
As variáveis de maior correlação com a recuperação foram selecionadas para serem trabalhadas de forma a otimizar o processo na fase da implementação das melhorias. Com base nos resultados obtidos e em testes realizados na planta, chegou-se nos valores ideais de trabalho para atingir a meta e montou-se um plano de ação para levar a planta para esta condição. Após um mês trabalhando nas novas condições, calculou-se novamente o nível sigma do processo para avaliar se, de fato, houve uma evolução.

Por último, na fase de controle, foram definidas algumas ações de monitoramento para manter o processo nas condições estabelecidas a longo prazo, garantindo a sustentabilidade das melhorias implementadas.

4 Resultados e Discussão

Tomando como base o ano de 2017, o levantamento de dados da planta gerou uma média de recuperação de benzeno de 89%. Estipulou-se uma meta (KPI) de 92% de recuperação média mensal, ou seja, um aumento de 3% no rendimento da unidade. O gráfico da Figura 12 ilustra o comportamento da planta antes da implementação das melhorias.

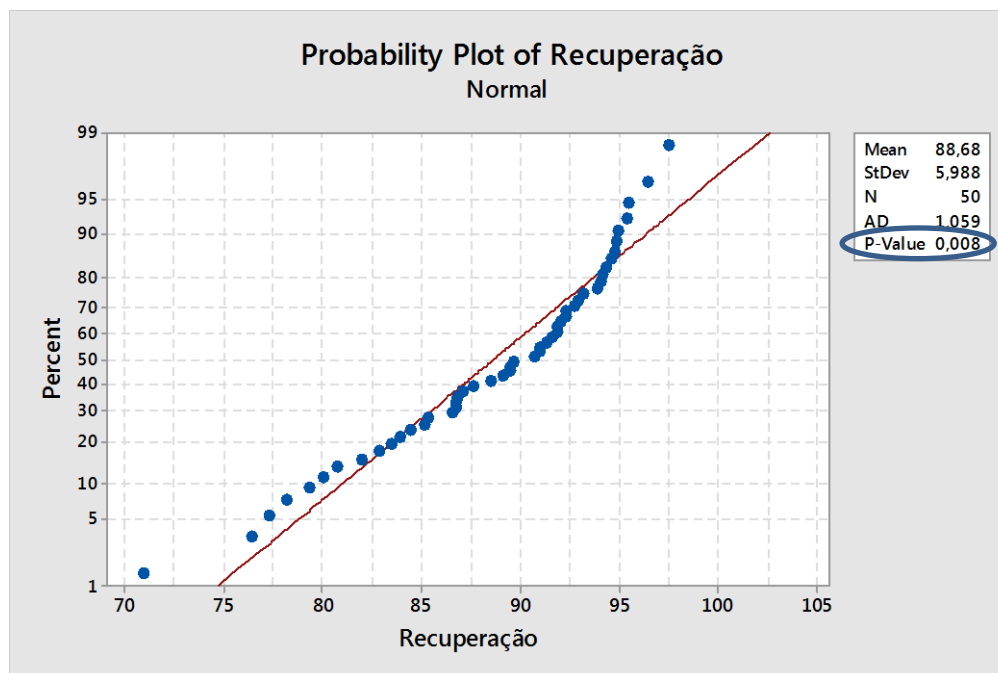
Figura 12 - Recuperação mensal no ano de 2017.



Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar a grande variabilidade no percentual de recuperação de benzeno, que demonstra a instabilidade do processo. Tal fato também pode ser verificado ao se analisar a Figura 13 onde foi testada a normalidade dos dados. A normalidade é verificada através do *p-value*; para valores maiores que 0,05, a distribuição é dita normal. Obtivemos um valor de 0,008, portanto os dados não seguem uma distribuição normal, sendo necessário normaliza-los para poder prosseguir na análise.

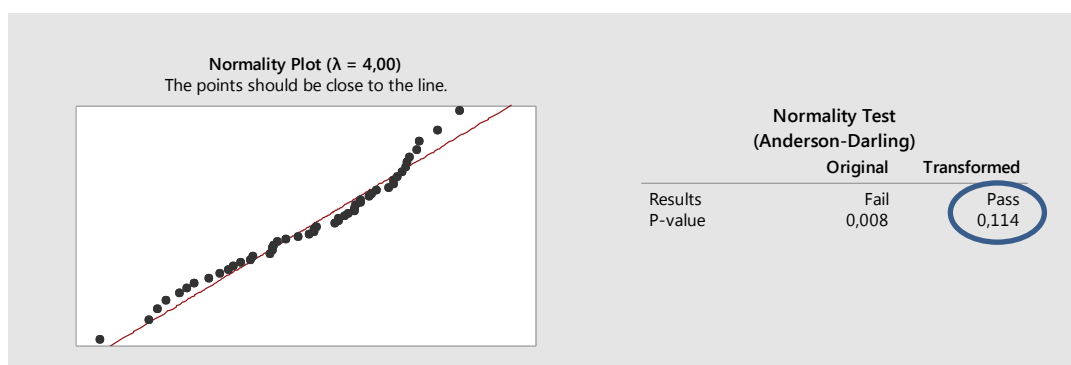
Figura 13 - Teste de normalidade.



Fonte: Minitab 2017.

A melhor curva para ajustar os dados foi a de *Anderson-Darling*, ilustrada na Figura 14. Após o ajuste, o *p-value* passou para 0,114, portanto considerou-se que os dados foram normalizados.

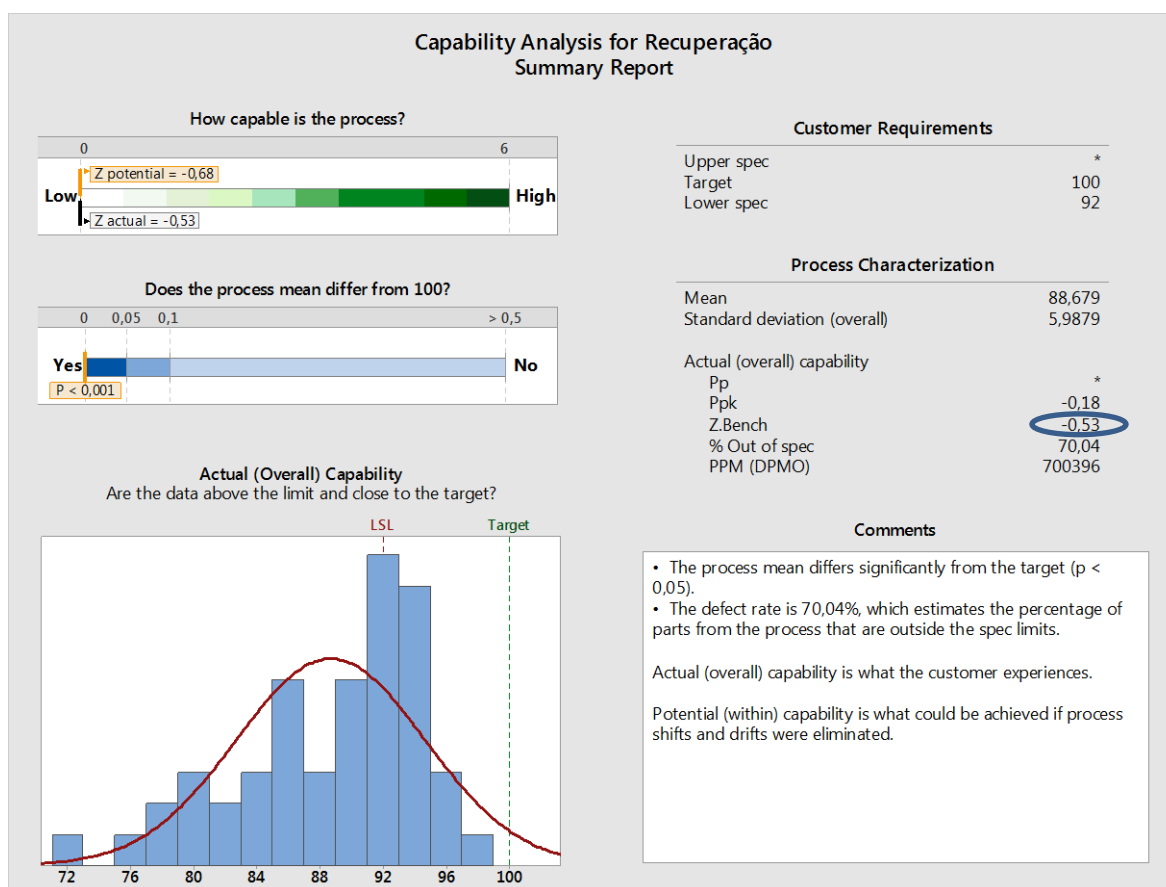
Figura 14 - Normalização dos dados.



Fonte: Minitab 2017.

A análise de capacidade do processo, demonstrada na Figura 15, forneceu um valor de *Z-Bench* igual a -0,53 que somados com 1,5, forneceu um nível sigma de 0,97; comprovando que o processo possui uma grande margem para melhorias.

Figura 15 - Avaliação do nível sigma inicial.



Fonte: Minitab 2017.

O resultado apresentado indica que se nada for feito no processo, existe uma probabilidade de 70,04% da meta não ser atingida.

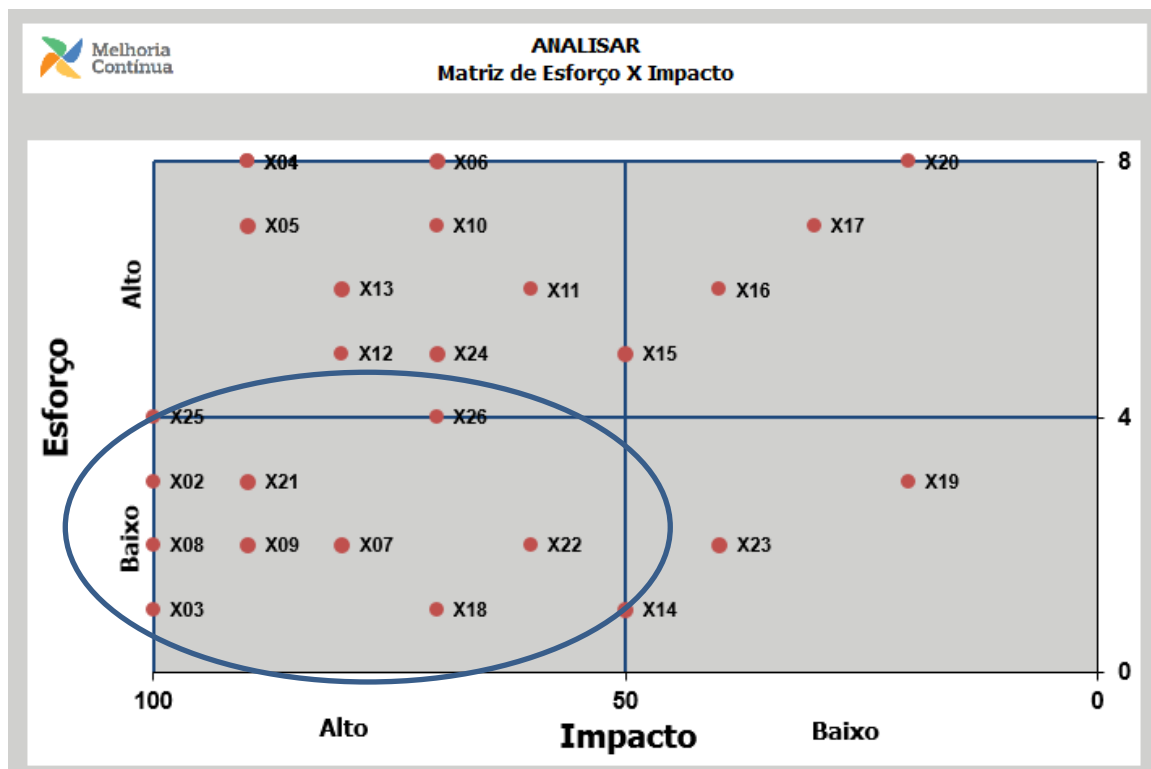
No debate (brainstorming) realizado com a equipe foram levantadas as seguintes potenciais causas para a baixa recuperação da unidade.

- X1 = Baixa demanda de C6 não aromático
- X2 = Benzeno super especificado
- X3 = Relação de solvente
- X4 = Composição de carga
- X5 = Vazão de carga
- X6 = Tendência de retenção na T02

- X7 = Razão vapor/ carga da T01
- X8 = Razão vapor/ carga da T02
- X9 = Razão vapor/ carga da T03
- X10 = Malhas de controle fora de operação
- X11 = Confiabilidade dos analisadores
- X12 = Recuperação da especificação do benzeno
- X13 = Procedimento operacional
- X14 = Uso dos reciclos
- X15 = Confiabilidade da instrumentação
- X16 = Sistema de condensado
- X17 = Número de operadores
- X18 = Temperatura do solvente
- X19 = Frequência de análises
- X20 = Pressão da coluna ED
- X21 = Saturação do solvente
- X22 = Razão de refluxo da T01
- X23 = Razão de refluxo da T03
- X24 = Operação do DMC
- X25 = Benzeno no C6 Não Aromático
- X26 = Benzeno no C7+

A classificação dessas potenciais causas na de matriz esforço versus impacto está representada na Figura 16.

Figura 16 - Matriz de esforço versus impacto.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Por essa matriz foram obtidas 11 variáveis que causam um alto impacto no processo com um baixo esforço; estas foram avaliadas estatisticamente através da correlação de *Pearson*, que mede a relação linear entre duas variáveis contínuas, para avaliar a intensidade da influência de cada uma no percentual de recuperação de benzeno.

Para avaliar em quais variáveis trabalhar com o intuito de aumentar a recuperação da planta, foi realizado um teste de hipóteses da seguinte forma:

Hipóteses:

H₀: as variáveis são independentes, portanto não impactam na recuperação.

H_a: as variáveis são dependentes, portanto impactam na recuperação.

Se $p\text{-value} \geq 0,05$; então aceita H₀.

Se $p\text{-value} < 0,05$; então aceita H_a.

Os resultados deste teste de hipóteses estão demonstrados na tabela 4.0.

Tabela 4 - Análise de correlação das variáveis

Variável	p-value	Hipótese aceita
Razão de solvente	0,029	Ha
Vapor/Carga T01	0,033	Ha
Vapor/Carga T02	0,002	Ha
Vapor/Carga T03	0,003	Ha
Benzeno no NFM	0,000	Ha
Benzeno no C6 Não Aro	0,000	Ha
Benzeno no C7+	0,439	H0
Refluxo/Destilado T01	0,139	H0
Pureza do Benzeno	0,066	H0
Reciclos	0,058	H0
Temp. do NFM	0,154	H0

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos resultados do Minitab 2017.

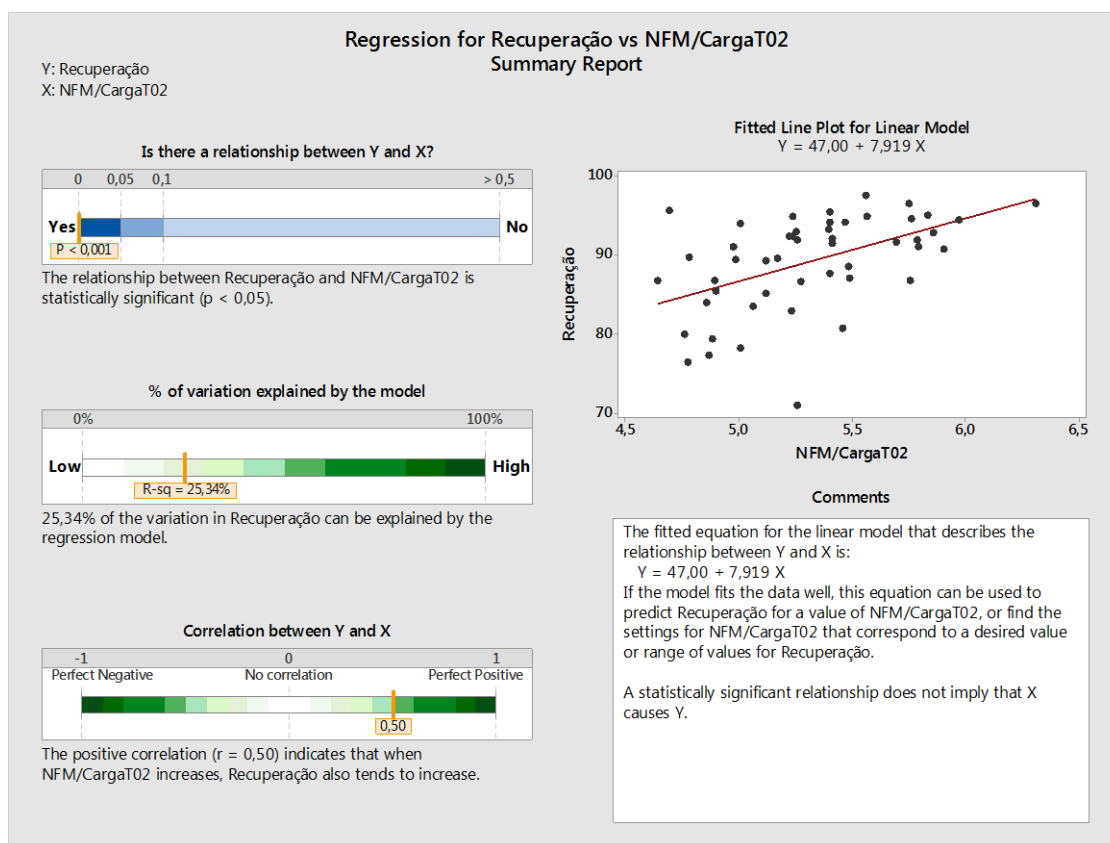
O teste resultou em 6 variáveis dependentes e 5 variáveis sem correlação.

As variáveis analisadas que impactam na recuperação são as seguintes:

- Razão de solvente
- Razão vapor/carga da T01
- Razão vapor/carga da T02
- Razão vapor/carga da T03
- Benzeno no NFM
- Benzeno no C6 não aromático

Uma regressão simples foi realizada para avaliar o nível e a direção da correlação de cada uma delas. Os resultados estão apresentados nas figuras a seguir.

Figura 17 - Influência da razão de solvente na recuperação de benzeno.



Fonte: Minitab 2017.

De acordo com o resultado apresentado, 25,34% da variação na recuperação de benzeno pode ser explicada pelo modelo que relaciona a razão de solvente com a recuperação e existe uma correlação positiva entre as variáveis; ou seja, aumentando a razão de solvente, aumenta a recuperação.

A equação que descreve esse modelo pode ser descrita por:

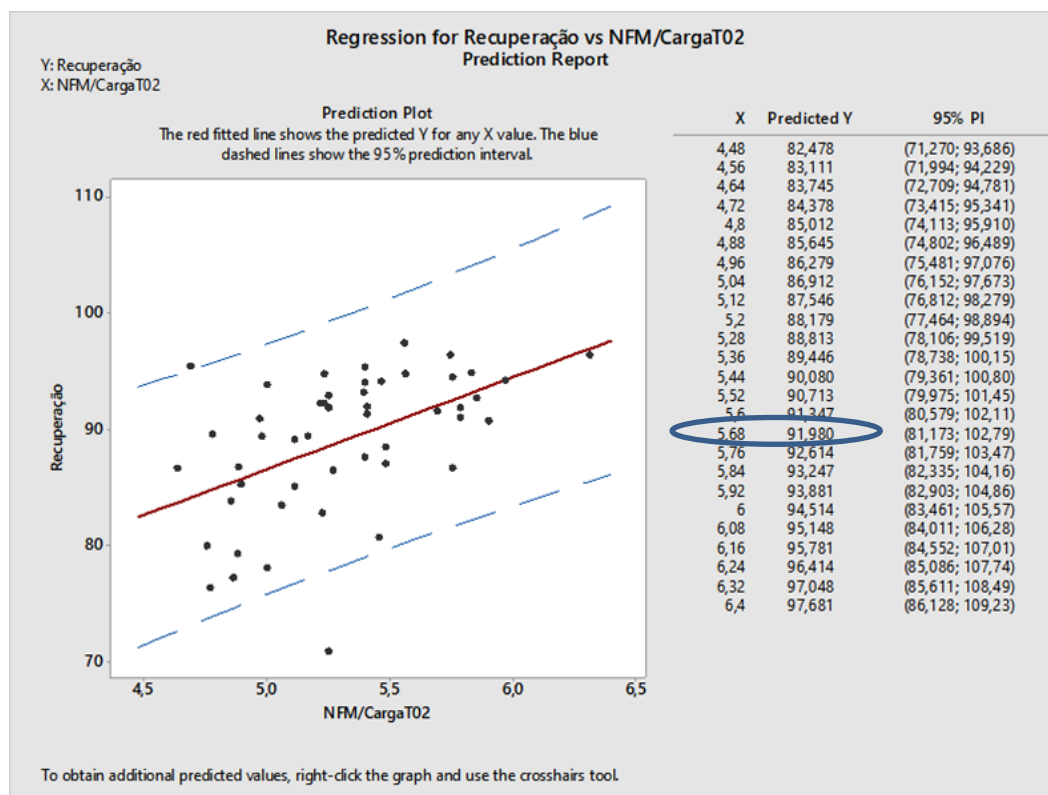
$$y = 47 + 7,19 x$$

Onde y é a recuperação e x é a razão de solvente.

A razão de solvente na coluna de destilação extrativa impacta diretamente na extração, pois é o NFM o responsável por extrair o benzeno da corrente C6, portanto quanto mais solvente, melhor será a extração. Um excesso de solvente não é desejável, pois ele causa um resfriamento na coluna, sendo necessário um gasto energético excessivo para evitar que os não aromáticos saiam com o extrato na corrente de fundo. O aumento da razão de solvente é limitado pelo projeto dos trocadores de calor da torre.

Na Figura 18, pode-se observar que a razão de solvente mínima necessária para uma recuperação de 92% é de 5,68.

Figura 18 - Previsão de recuperação em função da relação de solvente.

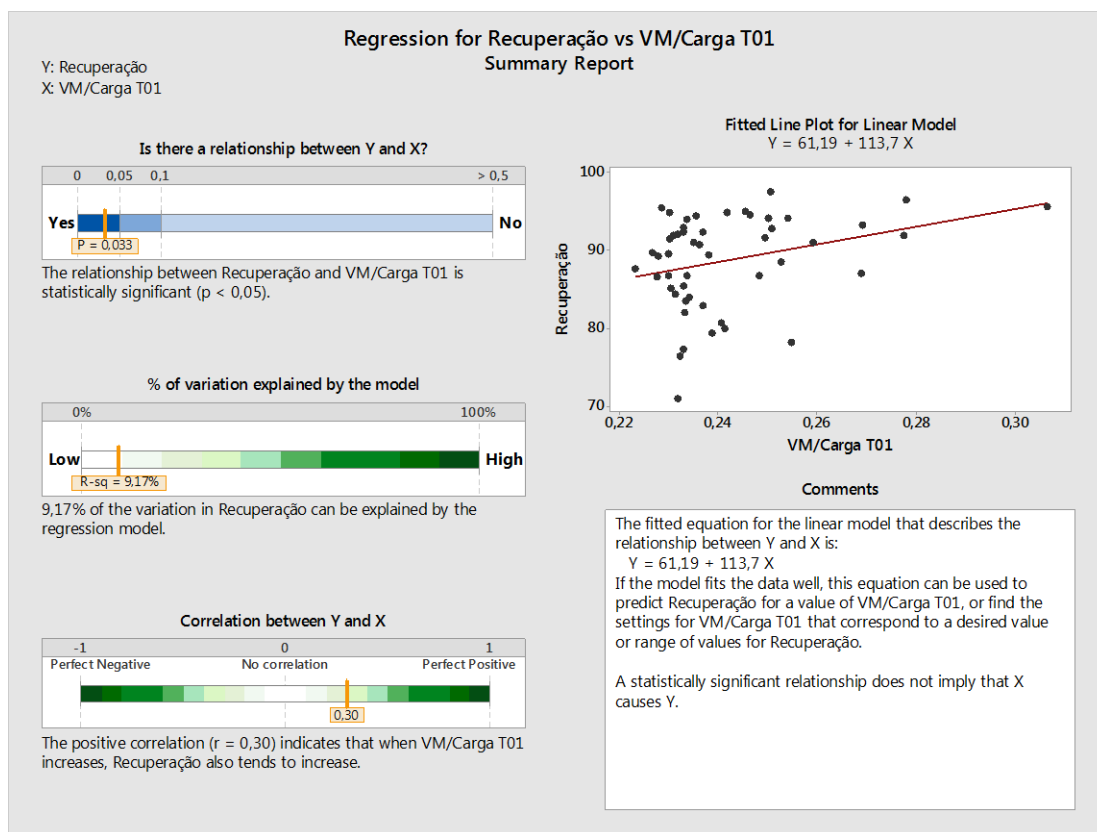


Fonte: Minitab 2017.

Analisando a correlação da razão vapor/carga na primeira torre foram obtidos os resultados apresentados na Figura 19.

Pode ser observado que 9,17% da variação na recuperação de benzeno pode ser explicada pelo modelo que relaciona a razão vapor/carga na torre pré-fracionadora com a recuperação e que aumentando a razão, aumenta a recuperação, já que temos uma correlação positiva.

Figura 19 - Influência da taxa de aquecimento da T01 na recuperação de benzeno.



Fonte: Minitab 2017.

A taxa de aquecimento na torre pré-fracionadora tem influência no teor de benzeno que sai junto com C7+ pelo fundo da coluna. Aumentando a relação de vapor, menor será a quantidade de benzeno nesta corrente. Existe um controlador lógico instalado nesta coluna, conhecido por DMC - controle dinâmico de matriz, do inglês Dynamic Matrix Control - que já faz os ajustes necessários para otimizar o gasto energético de forma a manter minimizada a perda de benzeno pelo fundo da coluna, portanto a influência desta variável para a recuperação é baixa.

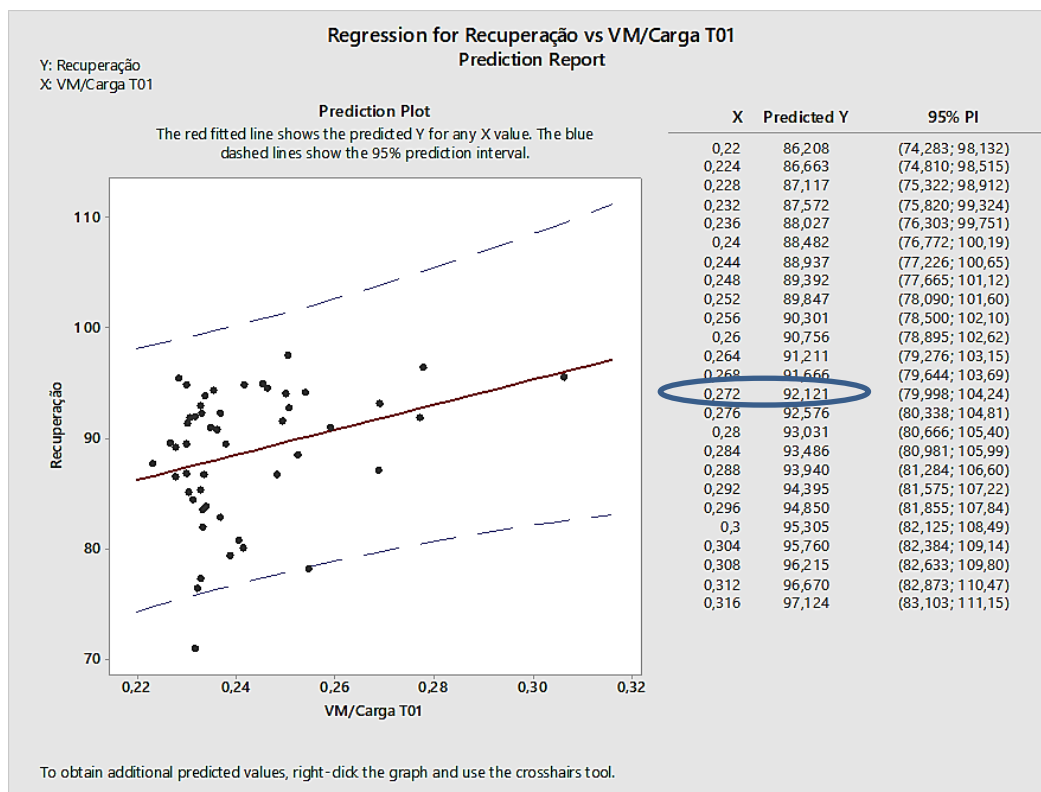
A equação que descreve essa correlação pode ser descrita por:

$$y = 61,19 + 113,7 x$$

Onde y é a recuperação e x é a razão vapor/carga da T01.

Na Figura 20, vemos que a razão mínima para obter a recuperação desejada é de 0,27.

Figura 20 - Previsão de recuperação em função da taxa de aquecimento na T01.



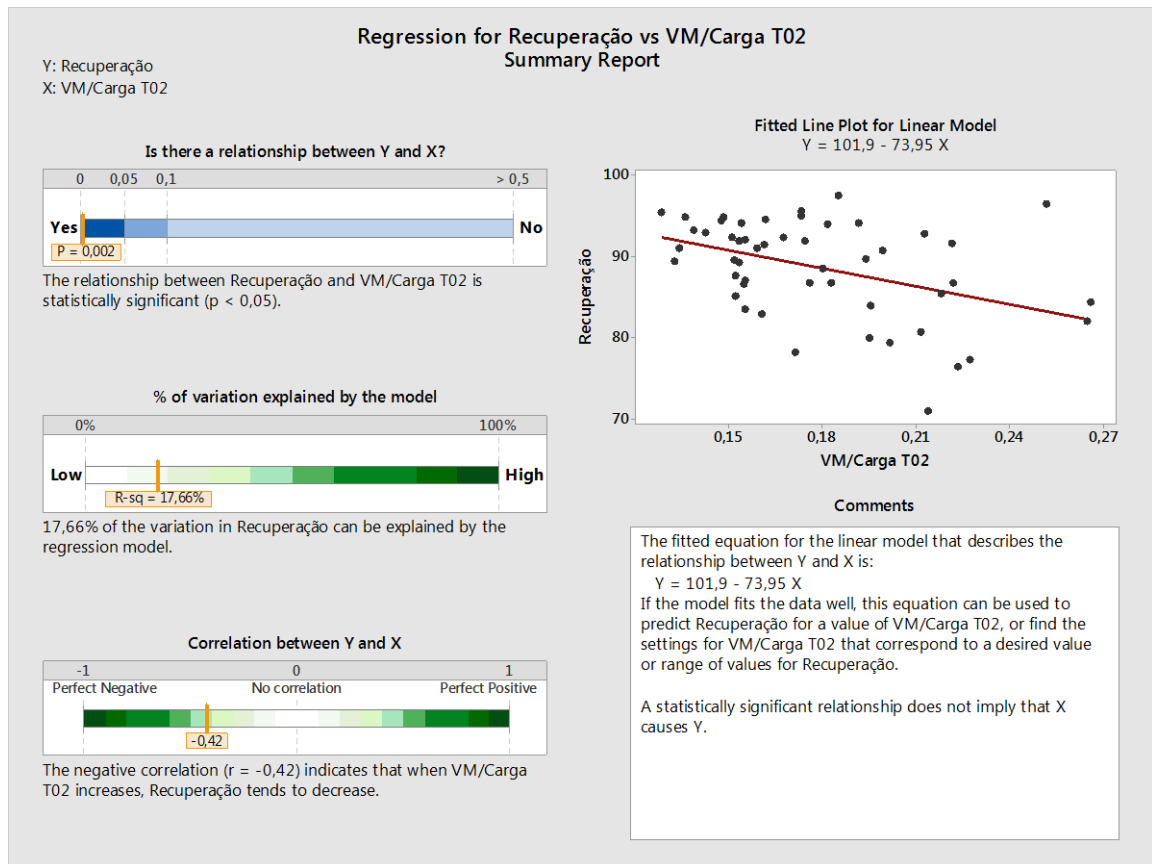
Fonte: Minitab 2017.

A mesma análise foi feita para as outras torres e os resultados são apresentados a seguir.

Na coluna de destilação extrativa, uma razão de vapor excessiva faz com que vapores de benzeno sejam arrastados para o topo, junto com o C6 não aromático. Em temperaturas baixas, parte dos não aromáticos passam para a região de fundo da coluna, afetando a especificação do benzeno; portanto o ajuste de temperatura nesta coluna tem impacto direto na pureza do benzeno e na quantidade de benzeno que é perdida pelo topo da coluna.

Na Figura 21 está representada a correlação da razão de vapor na ED com a taxa de recuperação de benzeno.

Figura 21 - Influência da taxa de aquecimento da T02 na recuperação de benzeno.



Fonte: Minitab 2017.

Observa-se que 17,66% da variação na recuperação de benzeno pode ser explicada pelo modelo que relaciona a taxa de aquecimento nesta coluna com a recuperação e temos uma correlação negativa, portanto, a recuperação aumenta com a redução da relação vapor/carga.

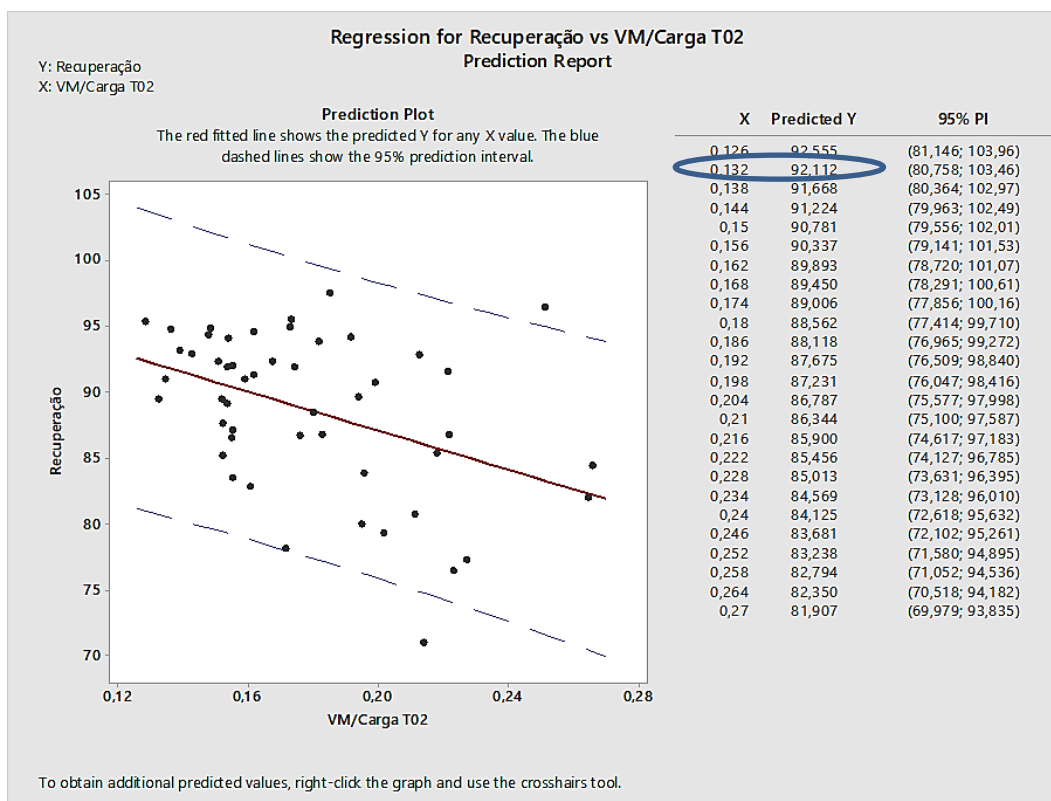
A equação que descreve esse modelo é dada por:

$$y = 101,9 - 73,95 x$$

Onde y é a recuperação e x é a razão vapor/carga da T02.

A Figura 22 mostra que a razão máxima para obter a recuperação desejada é de 0,132.

Figura 22 - Previsão de recuperação em função da taxa de aquecimento na T02.



Fonte: Minitab 2017.

Na prática, não é possível atingir essa razão de vapor, pois a necessidade de vazões mais altas de solvente para a extração, torna necessária uma taxa de aquecimento maior para evitar a contaminação do benzeno por não aromáticos.

Para a torre de destilação a vácuo, a correlação foi positiva, apresentando uma influência de 16,66% na variação da recuperação de benzeno e um valor mínimo de 0,075 para atingir a recuperação mínima desejada, demonstrado nas figuras 23 e 24.

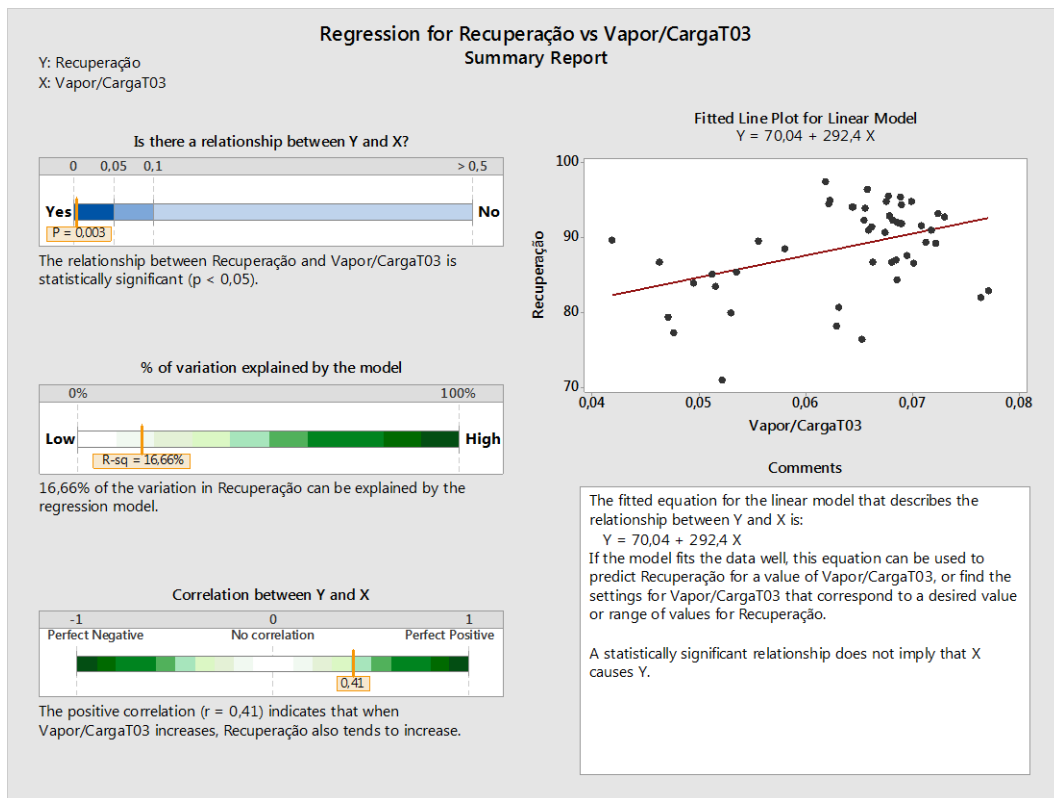
O modelo é descrito pela seguinte equação:

$$y = 70,04 - 292,4 x$$

Onde y é a recuperação e x é a razão vapor/carga da T03.

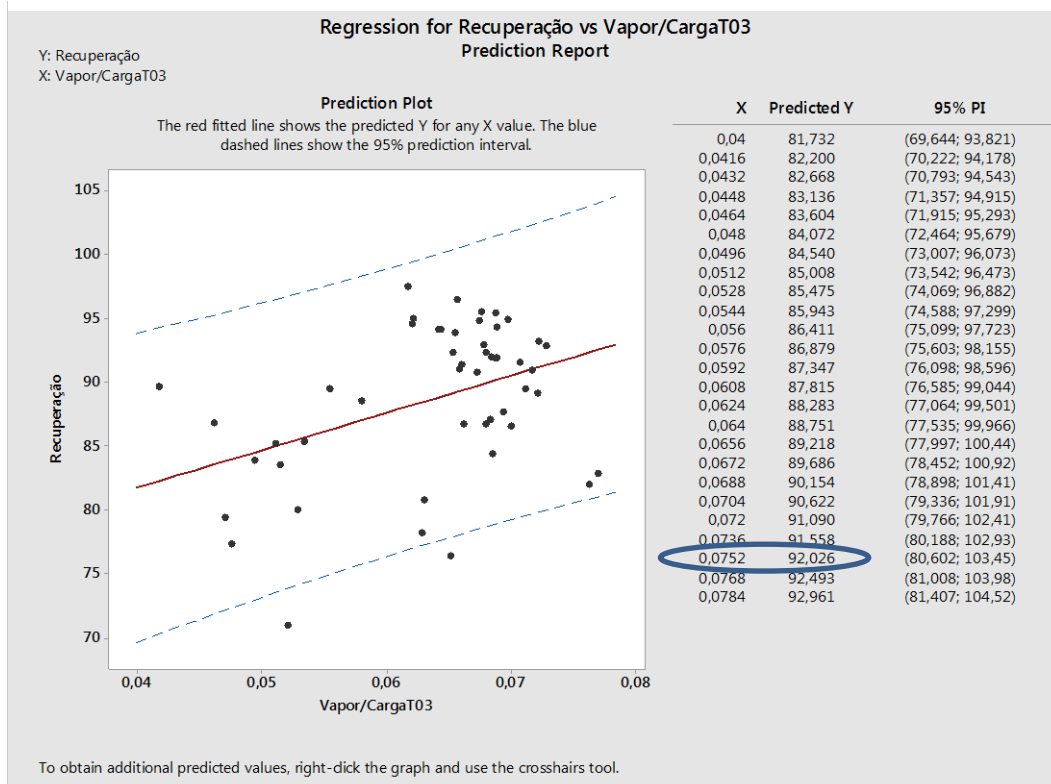
A taxa de aquecimento nesta coluna, tem efeito no teor de benzeno no solvente circulante. Quanto maior a relação, menor será a quantidade de benzeno no solvente que sai pelo fundo da coluna e retorna para a ED, sendo favorável para a recuperação.

Figura 23 - Influência da taxa de aquecimento da T03 na recuperação de benzeno.



Fonte: Minitab 2017.

Figura 24 - Previsão de recuperação em função da taxa de aquecimento na T03.

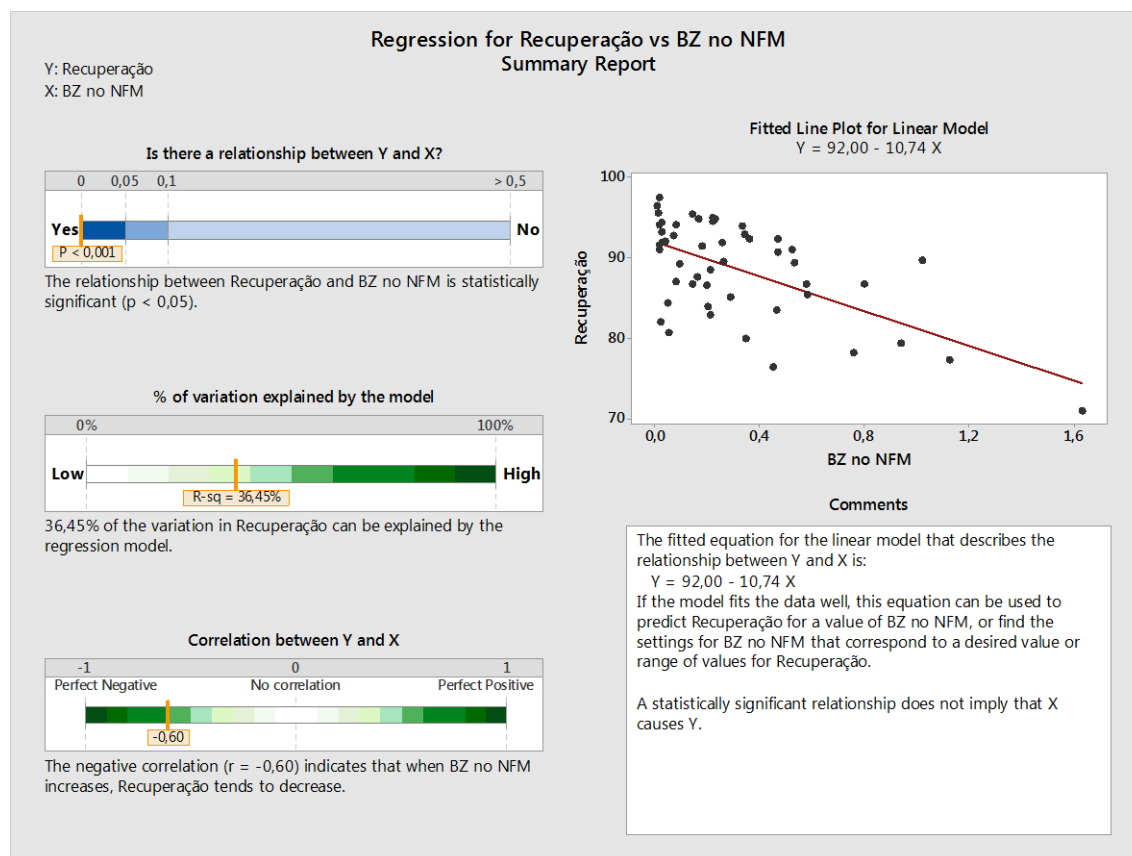


Fonte: Minitab 2017.

Analisando a influência da taxa de aquecimento das três torres na variação da recuperação de benzeno, pode-se concluir que não são estatisticamente significativas, portanto não iremos atuar nestas variáveis.

Avaliando a influência do teor de benzeno nas correntes de C6 não aromático e no solvente circulante, obteve-se os seguintes resultados:

Figura 25 - Influência do teor de benzeno no solvente circulante.



Fonte: Minitab 2017.

O modelo que relaciona o teor de benzeno no solvente circulante com a recuperação, representa 36,45% de influência na variação da recuperação. Observa-se uma correlação negativa, portanto, quanto menos benzeno no NFM, maior a recuperação.

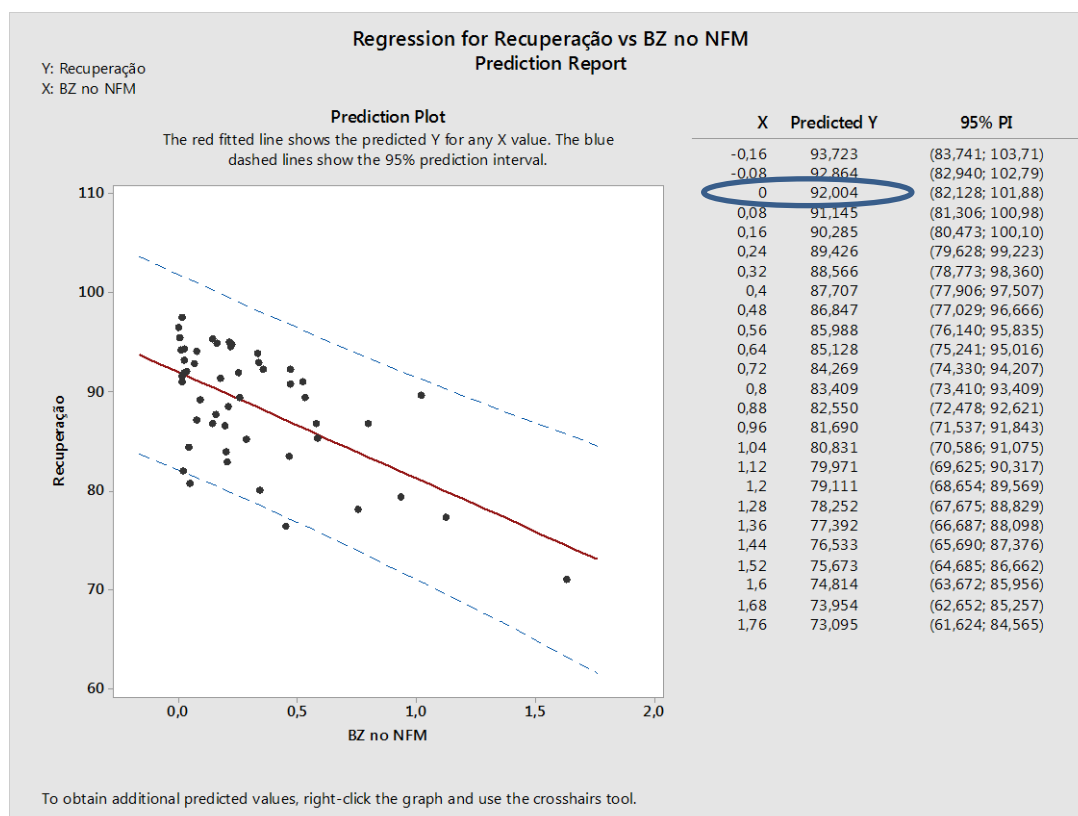
A equação que descreve tal modelo é apresentada a seguir.

$$y = 92 - 10,74 x$$

Onde y é a recuperação e x é o teor de benzeno no NFM.

Na Figura 26, observa-se que esse valor deve se aproximar de zero para que a recuperação desejada seja atingida.

Figura 26 - Previsão de recuperação em função do Benzeno no NFM.



Fonte: Minitab 2017.

Na prática, não existe um limite de especificação para o teor de benzeno no solvente circulante e este valor varia de zero a 1%. É possível atingir valores bem próximos de zero e, como a vazão de solvente necessária para a extração é alta, uma redução de 1% no benzeno contido no solvente, tem um impacto significativo na recuperação de benzeno.

Ao analisar a influência do teor de benzeno no C6 não aromático, observamos que o modelo explica 85,36% da variação na recuperação. Portanto, esta variável é a principal causa da baixa recuperação de benzeno e será o foco de atuação. A correlação é negativa, ou seja, quanto maior o teor de benzeno no C6 não aromático, menor será a recuperação.

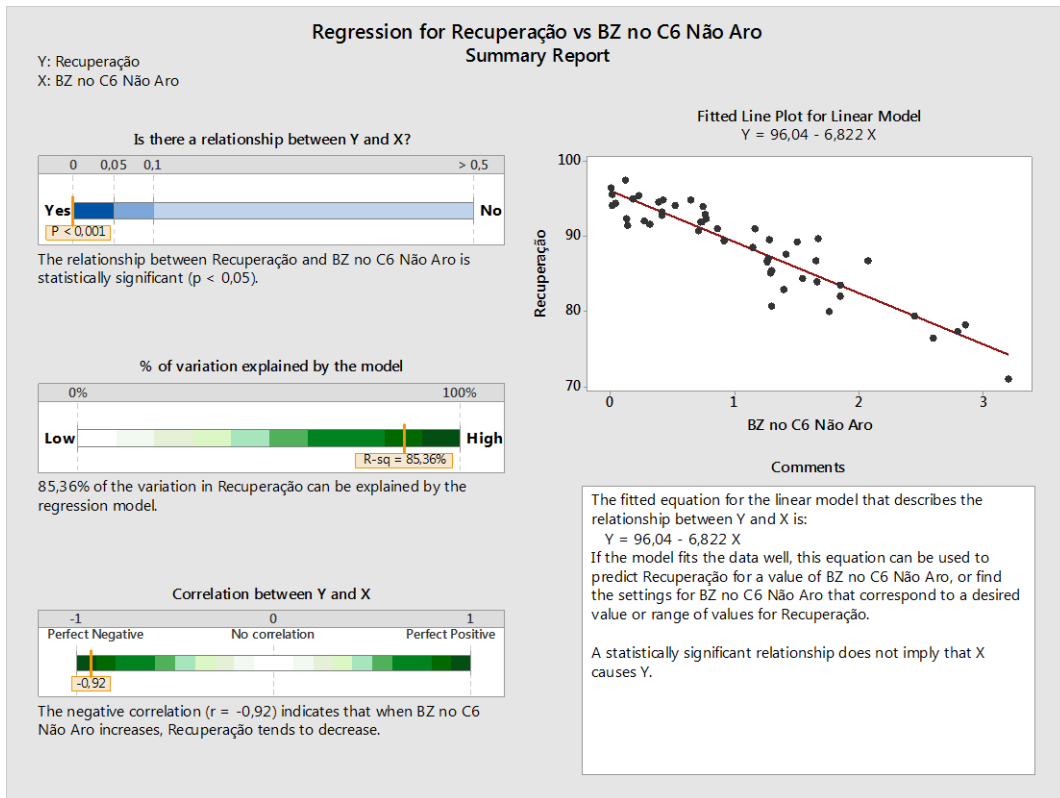
A equação que descreve esse modelo é a seguinte:

$$y = 96,04 - 6,82 x$$

Onde y é a recuperação e x é o teor de benzeno no C6 não aromático.

A Figura 27 demonstra este resultado.

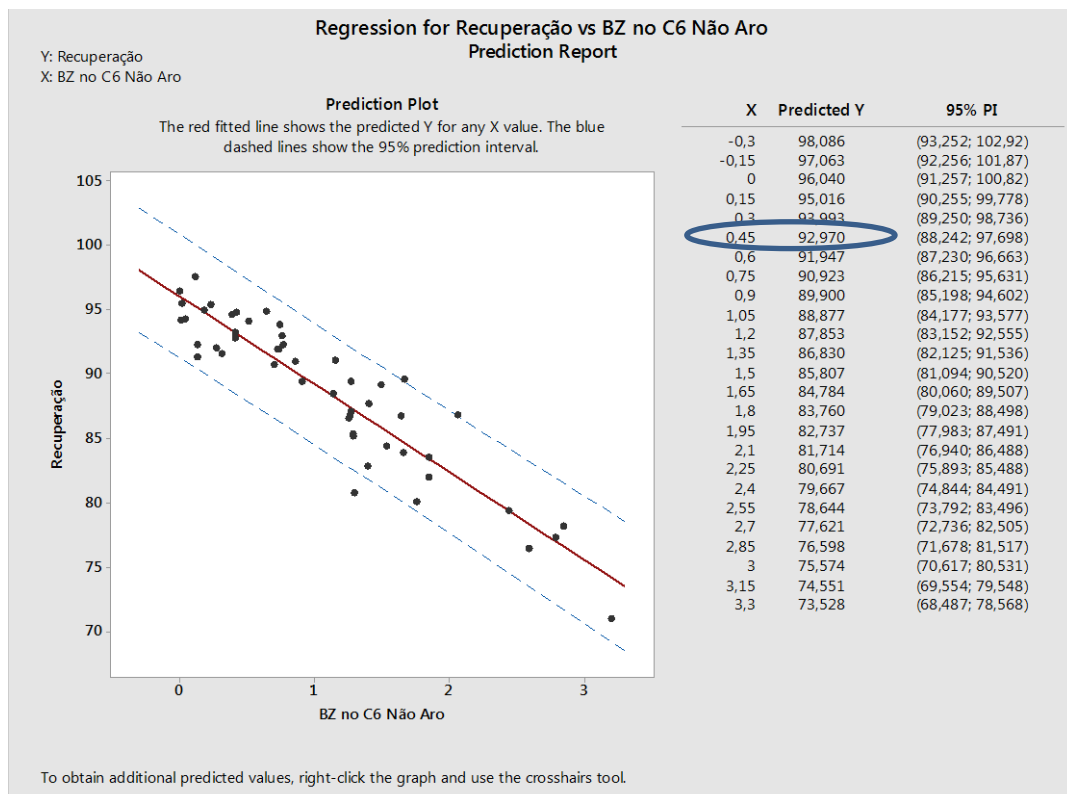
Figura 27 - Influência do teor de benzeno C6 não aromático.



Fonte: Minitab 2017.

A figura 28 demonstra que o limite de benzeno nesta corrente é de 0,45% para o atingimento da recuperação mínima requerida.

Figura 28 - Previsão de recuperação em função do teor de benzeno no C6 não aromático.



Fonte: Minitab 2017.

O limite para a especificação do C6 não aromático é de 0,1%, porém para conseguir atingir a especificação é necessário trabalhar com vazões mais baixas na coluna de destilação extrativa, em função dos problemas de projeto apresentados. Vazões mais baixas, implicam em menor produção de benzeno, portanto, quando não se tem demanda de C6 não aromático, aceitam-se perdas maiores de benzeno nesta corrente, impactando fortemente na recuperação da planta.

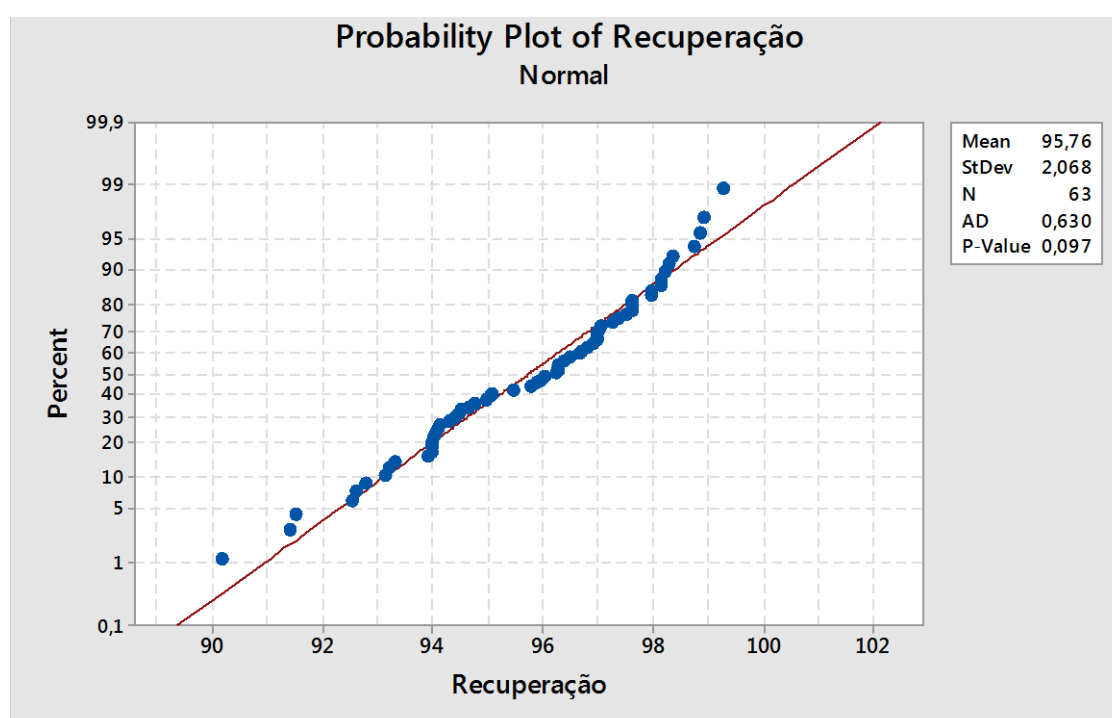
Após a avaliação dos dados, constatou-se que os parâmetros que mais interferem na taxa de recuperação da unidade são os seguintes:

- Teor de benzeno no C6 não aromático = 85,36%
- Teor de benzeno no NFM = 36,45%
- Razão de solvente = 25,34%

A otimização foi focada nestes parâmetros e, após um mês da implementação das melhorias, os dados foram novamente coletados e analisados. Chegou-se aos resultados apresentados a seguir:

Como mostrado na Figura 29, os dados passaram a ser normais, sem necessidade de realizar nenhuma transformada, o que demonstra a menor variabilidade do processo.

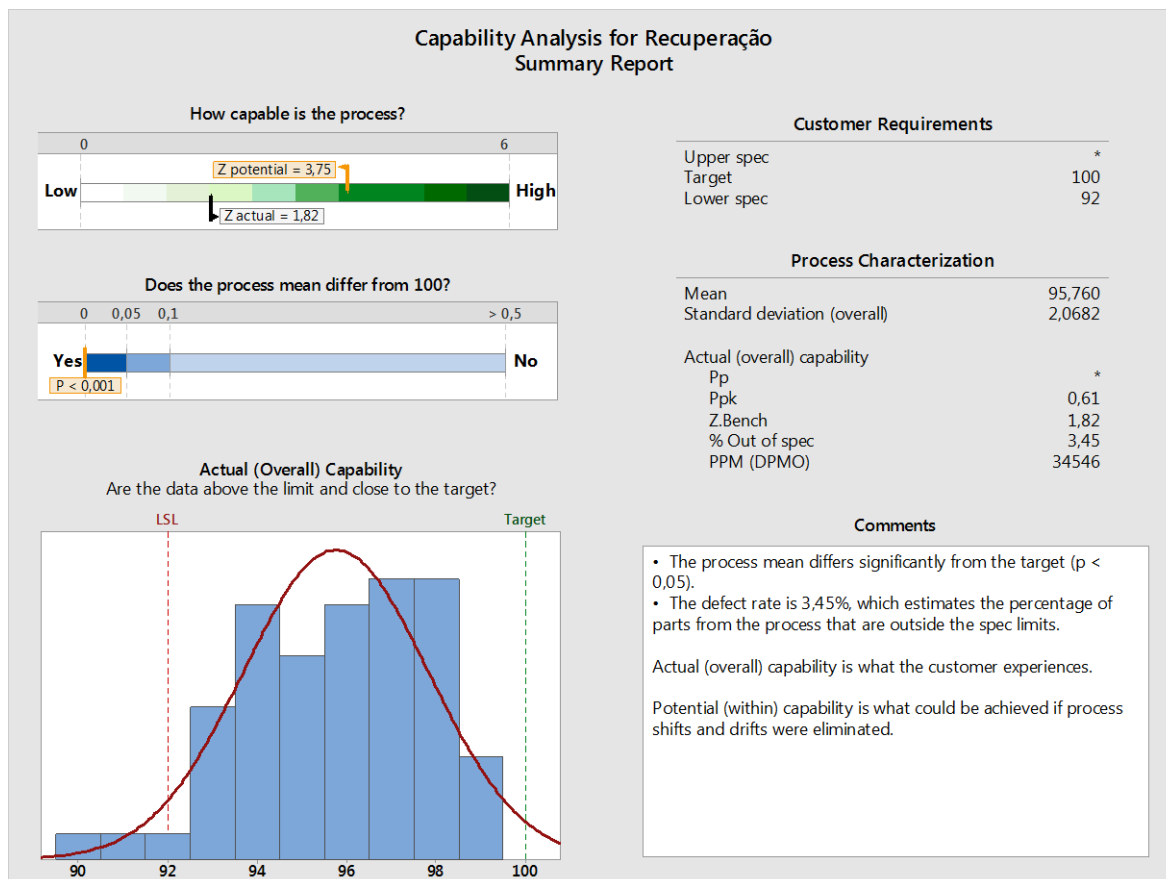
Figura 29 - Teste de normalidade após melhorias.



Fonte: Minitab 2017.

Pela Figura 30, foi calculado o novo nível sigma do processo que resultou em 3,32; uma melhora significativa, diminuindo de 70,04% para 3,45% a possibilidade de não atingimento da meta.

Figura 30 - Avaliação do nível sigma pós melhorias.



Fonte: Minitab 2017.

Para manter o processo nessa situação otimizada, foram redefinidos alguns parâmetros de operação. A razão de solvente sofreu um incremento de 5,5% em relação ao valor médio do ano tomado como base para o estudo (2017).

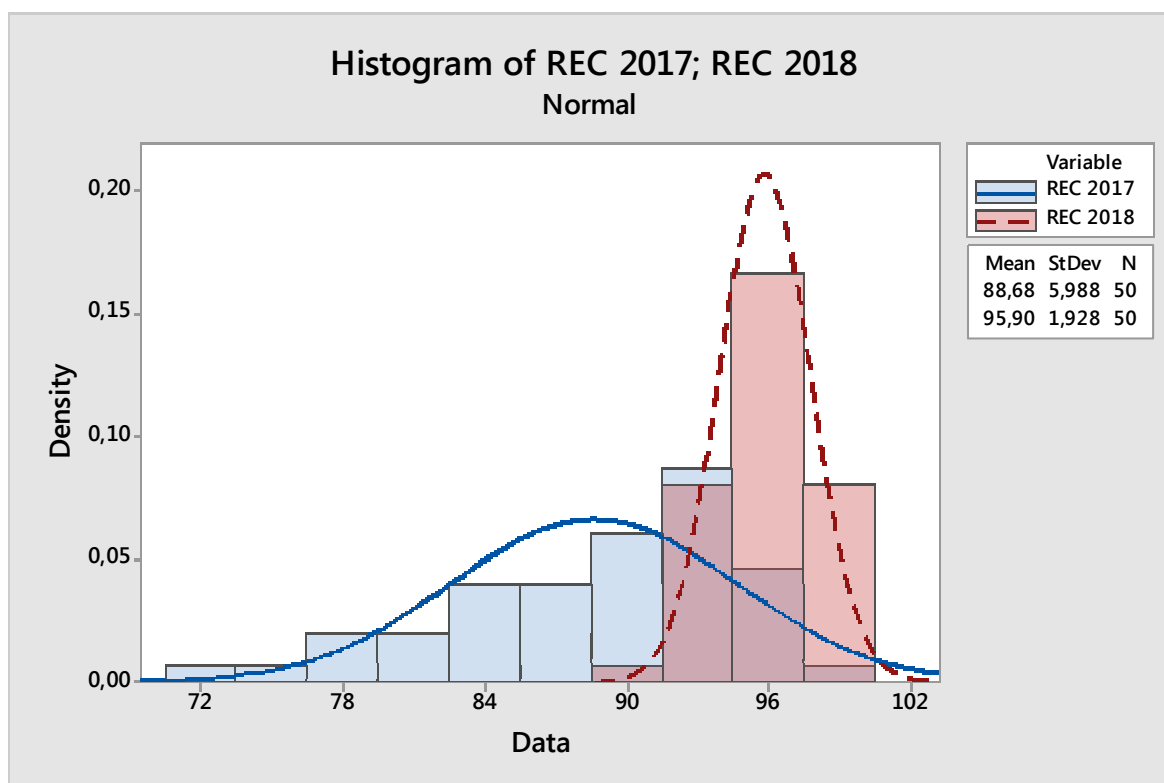
O teor de benzeno no NFM não possuía nenhum parâmetro de controle, passou-se a controlar este valor, mantendo minimizado.

Foi criada uma especificação secundária de 8% para o teor de benzeno no C6 não aromático, já que devido as dificuldades já citadas, não era viável operacionalmente manter na faixa de especificação sem comprometer a pureza do benzeno. Para alertar quanto a perda de benzeno elevada pelo topo da coluna de destilação extrativa, foi inserido um alarme no painel de controle da operação quando atingido o valor da especificação secundária.

Para facilitar o acompanhamento do rendimento da unidade, até então inexistente, foi criada uma indicação do percentual de recuperação de benzeno na tela do sistema digital de controle distribuído (SDCD), onde operadores e engenheiros podem visualizar esta recuperação em tempo real e fazer correções no processo quando ela estiver abaixo do desejado.

A Figura 31 mostra uma comparação entre a situação da planta antes e após a implementação das melhorias.

Figura 31 - Histograma do comportamento da planta antes e após a aplicação da metodologia Seis Sigma.



Fonte: Minitab 2017.

A média de recuperação de benzeno ficou em 96%, após a aplicação da metodologia Seis Sigma, 4% acima da meta definida e 7% acima da média anterior às melhorias; portanto a metodologia se mostrou eficiente para otimizar o processo estudado.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

A aplicação da metodologia Seis Sigma no processo de recuperação de benzeno por destilação extrativa permitiu a obtenção de novos parâmetros de operação com o intuito de aumentar o rendimento da planta, sem investimentos financeiros em alterações de projeto.

A recuperação de benzeno chegou a 96%, superando a meta proposta. Além de um aumento de 7% no benzeno recuperado, houve uma redução na variabilidade do percentual de recuperação da planta. A operação passou a ser feita de forma mais otimizada, fato que pode gerar algumas instabilidades no processo para cargas elevada devido aos problemas de projeto da coluna de destilação extrativa e às características do processo.

Os resultados foram obtidos após um mês da implementação dos novos parâmetros. Para uma avaliação mais consistente, seria necessário um tempo maior de acompanhamento, porém o resultado obtido alcançou um valor superior ao máximo obtido em todo o ano de 2017, deixando claro que a metodologia aplicada foi eficiente na otimização realizada.

O projeto contou com o envolvimento de uma equipe multidisciplinar trabalhando em busca de possíveis causas para o baixo rendimento da planta. O engajamento das pessoas envolvidas foi fundamental para o atingimento dos resultados e será essencial para que a performance seja mantida.

Novos estudos podem ser realizados nesta mesma planta com o intuito de minimizar os efeitos do subdimensionamento da coluna de destilação extrativa sem grandes investimentos, como por exemplo, a substituição do solvente utilizado ou a mistura com outro solvente ou com um aditivo que possibilite utilizar uma relação menor para extrair o benzeno dos C6 não aromáticos de forma a não comprometer o limite hidráulico da coluna.

Como complemento do estudo realizado, pode ser feita uma regressão multivariável das causas mais relevantes para a recuperação da planta de forma a se avaliar o impacto entre as variáveis estudadas e assim redefinir os parâmetros ótimos de operação.

6 Referências

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Produção de Solventes – total Petroquímicas**. 2017. Disponível em:

<http://www.anp.gov.br/images/DISTRIBUICAO_E_REVENDA/Distribuidor/Solventes/Dados-Mercado/TOTAL_PETROQUIMICA.pdf>. Acesso em 02 de junho de 2018.

BAIRRÃO, João. **Implementação da Metodologia 6 Sigma no Processo de Faturação**. Dissertação de mestrado. Faculdade de Ciências Tecnológicas – Universidade Nova de Lisboa, 2010.

BRITO, Romildo Pereira. **Processo de destilação extrativa: modelagem dinâmica, simulação e avaliação de nova configuração**. Universidade Estadual de Campinas-Faculdade de Engenharia Química. Campinas, 1997.

BRONDANI, Láuren Batista. **Modelagem e simulação de destilação extrativa para recuperação de benzeno**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

CETESB. **Ficha de informação de produto químico-FISPQ Benzeno**. Disponível em: <http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=BENZENO>. Acesso em 22 de maio de 2018.

DEMARCHI, Valquiria ET AL. **Aplicação do lean Seis Sigma para aumento de produtividade de ativos – um estudo de caso**. 2013. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2013_TN_STO_177_013_22216.pdf>. Acesso em: 06 de junho de 2018.

DOMENECH, Carlos. **Falemos a mesma língua. 6 Sigma ou 4,5 Sigma?** 2017. Disponível em: <<https://www.midomenech.com.br/lean-seis-sigma/downloads/artigos/111-falemos-a-mesma-lingua-6-sigma-ou-4-5-sigma.html>>. Acesso em 08 de junho de 2018.

ERAMO, Marck. **Global Petrochemical Market Outlook - Impact of Energy at the Extremes**. 2015. Disponível em: <https://c.ymcdn.com/sites/www.vma.org/resource/resmgr/2015_MEETINGS/2015_MOW_Presentations/Eramo.pdf>. Acesso em: 24 de maio de 2018.

FINAMORE JR, Weyder Alves. **Aplicação do Modelo Six Sigma na Administração de Operações**. Monografia - Universidade Federal de Juiz de Fora, 2008.

GUIMARÃES, Felipe Amaral. **Os impactos do Shale Gas/Shale Oil na indústria petroquímica e as perspectivas para o Brasil**. Niterói, 2015. Trabalho (Conclusão de Curso) – Departamento de Engenharia Química e de Petróleo – Universidade Federal Fluminense, 2015

IHS MARKIT. **Bezene – Chemical Economics Handbook**. 2017. Disponível em: <<https://ihsmarket.com/products/benzene-chemical-economics-handbook.html>>. Acesso em: 28 de maio de 2018.

LINNAVUORI, Kirsi. Techno-economic assesment of the removal of benzene impurities. Master's thesis for the degree of Master of Science in Technology submitted for inspection, Finlândia, 2016.

MAIA, Leandro. **Azeótropos**. 2010. Disponível em: <<https://leandromaiafernandes.wordpress.com>>. Acesso em: 08 de junho de 2018.

MATOS, Jorge da Luz. **Implementação de um projeto de melhorias em um processo de reação química em batelada utilizando o método DMAIC**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

MINITAB. Disponível em: <<https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/quality-and-process-improvement/capability-analysis/supporting-topics/capability-metrics/z-bench-as-an-estimate-of-sigma-capability/>>. Acesso em: 07 de junho de 2018.

MONTEIRO, de Carvalho et al. **Implementação e difusão do programa Seis Sigma no Brasil**. 2007. Disponível em: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=396742031006>>. Acesso em 06 de junho de 2018.

MOREIRA, F.S. **A Integração Refino Petroquímica como Alternativa para Atendimento do Crescente Mercado de Petroquímicos**. Dissertação de Mestrado, Programa TPQB, UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

NUNES, Gabrielle Guimarães Peixoto. **Exposição ao Benzeno. Estudo de caso: postos revendedores de combustível**. Niterói, 2017. Projeto Final (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal Fluminense, 2017

PACHECO, Diego Augusto de Jesus. **Lean e seis Sigma: explorando similaridades para a melhoria contínua**. 2016. Disponível em: <<http://www.revistaespacios.com/a16v37n18/16371804.html>>. Acesso em 08 de junho de 2018.

PORTALMS. **Vigilância em saúde - Benzeno no Brasil**. Disponível em: <<http://portalms.saude.gov.br/vigilancia-em-saude/vigilancia-ambiental/vigipeq/contaminantes-quimicos/benzeno/benzeno-no-brasil>>. Acesso em: 02 de junho de 2018.

QUÍMICA. **Petroquímica Brasileira - Oportunidades na cadeia dos aromáticos**. Disponível em: <<https://www.quimica.com.br/cenarios-da-petroquimica-brasileira-oportunidades-na-cadeia-dos-aromaticos-artigo-tecnico/>> Acesso em: 22 de maio de 2018

RENASTONLINE. Rede Nacional de Atenção Integral à Saúde do Trabalhador - Benzeno. 2017. Disponível em: <<http://renastonline.ensp.fiocruz.br/temas/benzeno>>. Acesso em 24 de maio de 2018.

SANTOS, Adriana Barbosa et al. **Contribuições do Seis Sigma: estudos de caso em multinacionais**. Prod. V. 20, n.1, p. 42-53, 2010.

SIMÃO, Stella Fernandes. **Oportunidades para a Petroquímica Brasileira Face ao Fenômeno do Shale Gas**. Rio de Janeiro, 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014

VELOSO, Sabrina Marçal. **Aplicação da metodologia six sigma em ponto crítico de transporte ferroviário**. Universidade Federal de Juiz de Fora, 2007.

YEE, Foo Chwan et al. **Application of Extractive Distillation for the Separation of Benzene and Cyclohexane Mixture**. Manan Chemical Engineering Department Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering Universiti Teknologi Malaysia, 2018.

