



SIMULAÇÃO DE PROCESSOS APLICADA NA UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO SÓLIDO URBANO PARA PRODUÇÃO DE UREIA

Raphael Conde Pereira de Amorim Murta

Monografia em Engenharia Química

Orientadores

Prof^a. Raquel Massad Cavalcante, D.Sc.

Prof. André Ferreira Young, D.Sc.

Prof. Miguel J. Bagajewicz, Ph.D.

Janeiro de 2023

SIMULAÇÃO DE PROCESSOS APLICADA NA UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO SÓLIDO URBANO PARA PRODUÇÃO DE UREIA

Raphael Conde Pereira de Amorim Murta

RIO DE JANEIRO

2022

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
1.2 OBJETIVO	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU)	12
2.1.1 Caracterização de RSU	12
2.1.2 Aplicações para RSU	13
2.1.3 RSU no município do Rio de Janeiro	14
2.2 GASEIFICAÇÃO	16
2.2.1 Agentes Gaseificantes	20
2.2.2 Material Orgânico	20
2.2.3 Alcatrão	21
2.2.4 Razão de equivalência (ER)	22
2.2.5 Tempo de Residência	23
2.2.6 Temperatura	24
2.2.7 Gaseificação Catalítica e Deslocamento Gás-Água	24
2.2.8 Gaseificadores	26
2.3 AMÔNIA	28
2.3.1 O Processo Haber-Bosch	29
2.3.2 Matéria-Prima e Fonte de Energia	30
2.3.3 Reação	31
2.3.4 Pressão	32
2.3.5 Reciclo	33
2.3.6 Catálise	34
2.4 UREIA	35
2.4.1 O Processo	35
2.4.2 Reciclo	37
2.4.3 Pressão e Temperatura	40
2.4.4 Reações	40
2.4.5 Biureto	42
3. METODOLOGIA	43
3.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO	43
4. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO URBANO (RSU)	46
5. SIMULAÇÕES	47
5.1 SIMULAÇÃO DAS ETAPA DE GASEIFICAÇÃO E DESCOLAMENTO GÁS-ÁGUA	47
5.2 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE AMÔNIA	51
5.3 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UREIA	53
6. DIMENSIONAMENTO E ANÁLISE ECONÔMICA	59
6.1 SECADORA	62

6.2 VASOS REACIONAIS _____	62
6.3 SISTEMAS DE SEPARAÇÃO _____	70
6.4 COMPRESSORES _____	72
6.5 TROCADORES DE CALOR _____	74
6.6 ANÁLISE DE LUCRATIVIDADE _____	78
6.7 ANÁLISE DE FLUXO DE CAIXA _____	78
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO _____	81
7.1 CENÁRIO BASE – CONVERSÃO TOTAL DE RSU EM UREIA _____	81
7.1.1 Variação do preço da ureia _____	90
7.2 CENÁRIO HIDROGÊNIO – CONVERSÃO PARCIAL DO RSU EM UREIA _____	92
7.3 CENÁRIO AMÔNIA – CONVERSÃO PARCIAL DO RSU EM UREIA _____	94
7.4 CAPACIDADE DE SUPRIMENTO NACIONAL DE FERTILIZANTES NITROGENADOS _____	97
7.5 ANÁLISE AMBIENTAL PRELIMINAR _____	97
7.5.1 Volume de resíduo em aterros _____	97
7.5.2 Emissões de CO ₂ _____	99
8. CONCLUSÃO _____	103
REFERÊNCIAS _____	105
ANEXOS _____	113
Anexo 1 – Descrição das correntes da simulação de gaseificação e deslocamento gás-água _____	113
Anexo 2 – Descrição das correntes da simulação de síntese de amônia _____	114
Anexo 3 – Descrição das correntes da simulação de síntese de ureia _____	114
Anexo 4 – Dimensionamento de equipamentos e quantidade aplicada na planta _____	115

Lista de Figuras

Figura 1 - Massa Anual RSU no Município do Rio de Janeiro	15
Figura 2 - Modelo das seções de gaseificador	17
Figura 3 - Processo Haber-Bosch de Síntese de Amônia	30
Figura 4 - Processo Stamicarbon	38
Figura 5 - Diagrama de blocos da unidade proposta.....	44
Figura 6 - Fluxograma de Gaseificação e Deslocamento gás-água	48
Figura 7 - Janela “Components” do Aspen Plus v12.0 para o processo de produção de amônia.....	51
Figura 8 - Fluxograma da síntese de amônia	52
Figura 9 - Janela “Components” Aspen Plus v12.0 para o processo de produção de ureia..	54
Figura 10 - Fluxograma processo Stamicarbon.....	55
Figura 11 -Avaliação do Comportamento da Curva de Peso x Custo para o Reator Haber Bosch.....	69
Figura 12 -Avaliação do Comportamento da Curva de Custo vs Potência para Compressores	74
Figura 13 -Avaliação do Comportamento da Curva de Pressão x F_p para Trocadores de Calor Casco-Tubo	76
Figura 14 - Diferença de porcentagens dos custos de equipamentos de baixa pressão e alta pressão.....	84
Figura 15 - Custo acumulado por equipamentos em US\$.....	85
Figura 16 - Custo proporcional do investimento por tipo de equipamento.....	86
Figura 17 - Custo proporcional do investimento por tipo de custo anual da planta.....	88
Figura 18 - Porcentagem do custo com utilidades e nitrogênio	89
Figura 19 - Ilustração do Cenário com Venda de Metade da Produção de Hidrogênio.....	92
Figura 20 - VPL do Cenário Hidrogênio x preço do hidrogênio, em 10^6 US\$ e US\$/Kg respectivamente	93
Figura 21 - Ilustração do Cenário com Venda de Metade da Produção de Amônia	94
Figura 22 - VPL do Cenário Hidrogênio x preço da amônia, em 10^6 US\$ e US\$/Kg respectivamente	96
Figura 23 - Valor cumulativo de volume de resíduo que deixa de ser destinado a aterros sanitários em 30 anos.....	98

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Valores anuais de RSU coletados no município do Rio de Janeiro	14
Tabela 2 - Caracterização do RSU na cidade do Rio de Janeiro	46
Tabela 3 - Estimativa de análise elementar de RSU da cidade do Rio de Janeiro	47
Tabela 4 - Entradas e Saídas da etapa de Gaseificação e Deslocamento gás-água.....	51
Tabela 5 - Entradas e Saídas da etapa de síntese de amônia	53
Tabela 6 - Entradas e Saídas da etapa de síntese de ureia	58
Tabela 7 - Peso x Custo para Reator Haber-Bosch	68
Tabela 8 - Potência x Custo para Compressor.....	73
Tabela 9 - Pressão x Fator Fp para Trocador Casco-Tubo.....	75
Tabela 10 - Custo de equipamentos em US\$.....	83
Tabela 11 - Investimentos para a implementação da planta simulada, em US\$	86
Tabela 12 - Custos diretos, indiretos e despesas gerais da planta simulada, em US\$.....	87
Tabela 13 - Preço das utilidades e do nitrogênio	89
Tabela 14 - VPL e Payback de acordo com a variação mensal do preço da ureia de outubro de 2021 até setembro de 2022	91

Lista de Abreviaturas e Siglas

A	Área	ha	Altura
AAI	Ano atual do investimento	H	Hidrogênio
Al	Alumínio	H ₂	Hidrogênio Elementar
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio	H ₂ O	Água
AP	Equipamentos atuando a Altas Pressões	H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
Amônia _{equip.}	Somatório dos Custos de Equip. Síntese de Amônia	in	Polegadas
BP	Equipamentos atuando a Baixas Pressões	k _i	Constante de Cinética do Componente i
C	Carbono	K	Constante de Equilíbrio Cinético
C _b	Custo de Compressores	Kg	Quilogramas
C _b	Custo do Equipamento Calculado	Kj	Quilojoule
C _{MO}	Custo de Mão de Obra	Lb	Libra
C _p	Calor Específico da Água	LF	Leito Fluidizado
C _p	Custo de Implementação do Equipamento	LFX	Leito Fixo
C _{pl}	Adicional para Plataf. e Escadas no Corpo do Vaso	Li	Lítio
C _t	Custo do Equipamento Corrigido no Tempo	LLA	Lucro Líquido Após Taxas
C _v	Custo do Vaso	Mg	Magnésio
CFC	Cúbico de Face Centrada	m	metros
CeO ₂	Óxido de Cério	ma	massa
CH ₄	Metano	mm	Milímetros
CO	Monóxido de Carbono	m ³	Metros Cúbicos
CO ₂	Dióxido de Carbono	N	Nitrogênio
Cs	Césio	N	Newton
Cs	Césio	N ₂	Nitrogênio Elementar
CSLL	Contribuição Social sobre Lucro Líquido	NH ₂ CONH ₂	Ureia
CSTR	Reator Tanque Agitado Contínuo	NH ₂ CONH ₄	Carbamato de Amônio
d	Diâmetro	NH ₃	Amônia
E	Eficiência da Solda Fracionada	Ni	Níquel
EA _A et al. (2016)	Emissão de CO ₂ Equivalente de Acordo com Borba	O	Oxigênio
EE	Emissão Evitada	O ₂	Oxigênio Elementar
ER	Razão de Equivalência	P	Pressão
Fe	Ferro	P ⁰	Pressão de Referência (1 atm)
F _M	Fator Material	Pt	Platina
ft	Pés	PCI _{Book}	Plant Cost Index Descrito em Seider et al. (2016)
g	Gramas	PCI _{Imp}	Plant Cost Index da Data de Implement. do Projeto
G ⁰ _i Componente i a T e P ⁰	Energia Livre de Gibbs de Gás Ideal do	Pot	Potência
Geseif _{equip.} Gaseificação	Somatório dos Custos de Equipamentos de	PSA	Pressure Swing Adsorption
h	Horas	Q	Calor Trocado
		R	Constante dos Gases
		Rh	Ródio
		RSU	Resíduo Sólido Urbano

RSU _A	RSU Disposta no Aterro Sanitário de Seropédics	V _v	Vazão de Vapor
RSU _{DB}	Quantidade de RSU que Deixa de ser Disposta	vol.	Volume
Ru	Rutênio	VPL	Valor Presente Líquido
R\$	Reais	x	Vetor de Frações Molares
S	Estresse Máximo	x _i	Fração Molar do Componente i
S	Enxofre	W	Peso
S _a	Fluxo Gasoso de Entrada	ΔH_r^0	Entalpia de Reação
SO ₂	Dióxido de Enxofre	°C	Grau Celsius
t	Toneladas	%	Porcentagem
T	Temperatura	ϕ_i e x	Coefficiente de Fugacidade do Componente i a T, P
TIR	Taxa Interna de Retorno	λ	Calor Latente de Vaporização da Água
TMA	Taxa Mínima de Atratividade	f	Densidade
TRAI	Taxa de Retorno Anual Sobre o Investimento	ΔT	Varição de Temperatura
u _s	Velocidade de Separação das Gotículas de Líquido	ρ_l	Densidade da Fase Líquida
US\$	Dólares	ρ_g	Densidade da Fase Gasosa
Ureia _{equip.}	Somatório dos Custos de Equip. Síntese de Ureia	Δ_{correc}	Delta corrigido
v.	Versão		
V	Volume de Vaso		
V _L	Volume Molar de Líquido		

RESUMO

Em paralelo ao crescimento da capacidade de produção global está a geração de resíduos, que também atinge altos valores conforme aumento do consumo. A gestão destes resíduos sempre se deu de forma a diminuir os custos do processamento e nunca se prospectou o lixo como ativo econômico de valor agregado. Existem atualmente diferentes frentes de pesquisa que visam desenvolver tecnologias para transformação de resíduos sólidos urbanos (RSU) em produtos aplicáveis na sociedade. Neste trabalho se faz o desenvolvimento preliminar de um processo de conversão de RSU em ureia sem incluir uma comparação com outras tecnologias. Para realização deste trabalho foram simulados os processos de gaseificação do RSU, Haber-Bosch para a produção de Amônia e Stamicarbon para produção de ureia. O *software* utilizado foi o Aspen Plus v.12. Os demais processos associados - a planta de separação de ar e a planta de produção de vapor - não foram simulados. Os custos de vapor e nitrogênio foram estimados com base nos preços aplicados no mercado. Foi utilizada uma fração real da quantidade de resíduo sólido urbano no município do Rio de Janeiro para estabelecer a vazão de entrada do processo. Uma vez que os processos foram dimensionados, foi realizado um estudo econômico simplificado para avaliar o custo de instalação e de operação da planta. Após a simulação se obteve uma vazão de 85500 kg/h de ureia, com valor de revenda de 0,774 US\$/kg, garantindo um lucro líquido anual após taxas de 295.195.938 US\$. O estudo econômico revelou custo de instalação da planta de 818.548.369 US\$ e um custo de operação anual da planta de 219.595.489 US\$, implicando em retorno do investimento em 10 anos. Visando avaliar a flexibilidade de produção da planta proposta foi também realizado um estudo econômico que indica preços para venda de produtos intermediários da produção de ureia. Esta revelou valores dentro dos praticados no mercado para hidrogênio e amônia ao se considerar indicadores econômicos semelhantes ao do cenário com venda apenas de ureia. E por fim foi comparada a quantidade de CO₂ emitida por aterros sanitários à quantidade de CO₂ emitida pela simulação realizada, como avaliação preliminar de impacto ambiental. Foi constatada uma redução relevante na emissão de CO₂ em comparação com as emissões estudadas em aterros sanitários no estado do Rio de Janeiro e no mundo. Percebe-se também uma redução na área ocupada por resíduos em aterros sanitários que proporciona a extensão da vida útil destes locais sem alteração no plano inicial.

1 INTRODUÇÃO

O avanço da revolução industrial e crescimento da população nos anos posteriores a este período revelaram desafios que deverão ser endereçados por gerações futuras, as quais sofrem as consequências das largas produções que vem ocorrendo desde então. Deste modo, o gerenciamento de resíduos se tornou tarefa árdua e resultou em relevantes problemas ecológicos. O processamento de lixo se deu visando mitigar custos totais empregados e não houve preocupação com os efeitos poluentes que as soluções encontradas poderiam trazer, a curto e longo prazo (BARLES, S., 2014).

Em sua pesquisa, Nagashima et al. (2011) explicitam o fato de que entre 1979 e 1990 a população mundial cresceu 18% enquanto a produção de resíduos sólidos urbanos (RSU) aumentou 25%. De acordo com pesquisa realizada por Hoornweg e Bahda-Tata (2012), o cenário global de disposição de resíduo sólido urbano é composto em maior parte por aterros sanitários, cerca de 45%. O estudo indica ainda que países com renda média mais alta tendem a encaminhar seus resíduos para aterros sanitários ou tratamento térmico, enquanto regiões de menor poder aquisitivo destinam os resíduos em lixões a céu aberto. Em diversos casos o RSU é depositado diretamente no solo sem que nenhuma forma de barreira seja instalada para proteção do terreno, levando à contaminação do solo, do ar, da água superficial e da água subterrânea. Deste modo fica facilitada a proliferação de vetores de doenças (RAMOS et al., 2017).

Conforme o tema da gestão de resíduos foi ganhando relevância na sociedade, novas ações foram determinadas no intuito de melhor destinar os resíduos, entre elas a reciclagem, compostagem, substituição de embalagens plásticas por embalagens biodegradáveis e até campanhas que visam a redução de lixo produzido. De acordo com o apresentado, gestão de resíduos sólidos é um dos grandes gargalos do século XXI e peça fundamental para um desenvolvimento sustentável. Diversos são os estudos que buscam soluções para lidar com os resíduos gerados na sociedade atual (LOHRI et al., 2017).

Reciclagem de materiais e incineração de material orgânico já são amplamente aplicados, mas ainda não cobrem a maior parte dos resíduos gerados além de estarem relacionados a demais problemas como emissão de gases de incineração e

dificuldade de coleta. Segundo Wilson et al. (2012), cerca de 70% dos resíduos gerados em cidades de remuneração baixa e média são orgânicos. Uma vez em porte desse conhecimento, pode-se enxergar os resíduos como um produto de valor agregado relevante.

O Plano Nacional de Resíduos Sólidos de 2022 estipula, como um de suas metas, o avanço do uso de tratamento térmico do RSU para aproveitamento energético. Esperando-se que em 2040 cerca de 14,6% de todo o RSU gerado no país seja aplicado a processos térmicos para geração de energia.

Neste contexto, diversas pesquisas são desenvolvidas com o intuito de equilibrar a gestão de resíduos, tentando endereçar os resíduos com potencial energético para atividades lucrativas. O trabalho realizado por Farberow, Bailey e Bagajewicz (2007) visou identificar qual processo de transformação de RSU seria mais interessante e lucrativo. Após análise dos processos, custos de implementação, custos de operação e mercado, pode-se observar que a ureia seria o produto de maior interesse. Apesar da pesquisa ter sido realizada com dados e referências estadunidenses, este resultado pode ser assumido também para a realidade brasileira, uma vez que ambos os países fazem uso considerável de ureia como fertilizante e possuem grandes regiões metropolitanas onde há alta concentração de RSU.

De acordo com estudo realizado pelo órgão federal brasileiro Secretaria de Assuntos Especiais (2022), apenas 24% dos fertilizantes nitrogenados utilizados no Brasil são produzidos em solos brasileiros. Após a pandemia de COVID-19, diversas plantas industriais foram obrigadas a parar sua produção e este número se tornou ainda mais crítico. Segundo de Almeida (2021), o Brasil consumiu em 2020 cerca de 7,5 milhões de toneladas de ureia, sendo 85% desse valor oriundo de importação.

Dentro deste contexto, vale ressaltar que, ao se utilizar os resíduos sólidos urbanos (RSU) como matéria-prima para a produção de fertilizantes, será destinado um resíduo que carrega consigo problemas ambientais complexos e ainda será produzido um composto estratégico para o país. Além do mais, todo o processo tende a ser lucrativo, visto que o preço do RSU é virtualmente nulo e o produto acabado tem valor agregado relevante.

1.2 OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo avaliar uma planta de produção de ureia através da gasificação de resíduo sólido urbano. As avaliações de parâmetros de operação da planta foram realizadas pelo *software* de simulação *Aspen Plus* v.12, enquanto a análise econômica da planta se deu de acordo com cálculos descritos na literatura. Por fim, a análise ambiental foi centrada na comparação de emissões de plantas de incineração já concebidas.

Como objetivos específicos deste trabalho, podem ser destacados:

- i. Estudar a possibilidade de produção de ureia verde partindo de resíduo sólido urbano, através do processo de gaseificação para obtenção de gás de síntese.
- ii. Determinar o custo de instalação da planta simulada, além de gastos com a operação e indicadores econômicos.
- iii. Avaliar possíveis reduções de emissão de gases em comparação com plantas de incineração de resíduos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU)

O crescimento dos grandes centros urbanos e da cultura do consumo levaram a um acúmulo relevante de resíduos descartados em ambientes adequados e inadequados, geralmente em localidades próximas aos tais centros. Este material descartado é denominado Resíduo Sólido Urbano (RSU) e ainda apresenta possibilidades para a sociedade (NAGASHIMA et al., 2011).

Em 2016 foram gerados cerca de 2 bilhões de toneladas de resíduo sólido urbano em todo o planeta. Em média, cada indivíduo gera 0,74 kg por dia de RSU, podendo variar de acordo com localização, renda, clima e demais fatores. A expectativa é de que em 2050 sejam gerados mais de 3 bilhões de toneladas de RSU no ano (KAZA et al., 2018).

Só no território brasileiro foram contabilizados 79 milhões de toneladas de RSU geradas no ano de 2018. O país representa 40% de todo resíduo gerado na América Latina. Estimativas baseadas nos dados históricos para o Brasil indicam que a geração anual de resíduos poderá alcançar as 100 milhões de toneladas em 2030 (Souza, L., 2019).

Estes valores são de extrema relevância e obrigaram diversos setores da sociedade a se mobilizarem para tratar da gestão do RSU. Atualmente, municípios apresentam um plano para lidar com o resíduo gerado, indo desde a compactação deste resíduo até suas possíveis aplicações.

2.1.1 Caracterização de RSU

Segundo Martinho e Gonçalves (2000), a produção de resíduos em certa comunidade não é constante ao longo do tempo. Alterações são registradas dentro de anos, meses e até semanas. Varia, também, de acordo com o nível econômico da região, estação do ano, clima, evolução tecnológica e outros fatores. Devido à dificuldade de caracterização deste material, muitos estudos são limitados por regiões, agregando dados locais para que seja possível extrapolá-los para outras regiões de características minimamente semelhantes. Vergara e Tchobanoflous (2012) coletaram os dados de composição de RSU para 20 cidades ao redor do mundo e

constatarem que a fração orgânica é a mais relevante para a maior parte das cidades, apresentando porcentagens maiores que 50% em 12 das 20 cidades estudadas.

Outro estudo, realizado por De Oliveira et al. (2019), estima a composição elementar do RSU de Curitiba com base nos dados de composição para o município de São Paulo. Criou-se assim um precedente para que sejam caracterizados os resíduos sólidos urbanos de cidades distintas baseando-se em caracterizações já existentes.

2.1.2 Aplicações para RSU

São diversas as destinações de RSU aplicadas na atualidade, mas as mais comuns são o despejo em aterros sanitários e lixões (HAMER, 2003). No entanto, visto que a fração orgânica é alta no resíduo e seu potencial energético é relevante, é comum a incineração de RSU para gerar energia elétrica. Apesar da queima do material resolver o problema da contaminação dos solos, gera outros problemas, uma vez que os gases gerados contribuem para a intensificação do efeito estufa e podem ainda ter componentes ácidos (ROKNI, 2015).

Incineração também deixa finos de cinza no ar e estes são passivos ambientais, deste modo surgem estudos para viabilizar aplicações para este material. Ferreira, Ribeiro e Ottosen (2003) estudaram possíveis segmentos que poderiam utilizar estes finos em seus processos visando destinar esse resíduo e endereçar a questão ambiental atrelada. Entre as opções destacadas estavam a indústria de cimento e concreto, produção de cerâmica, produção de vidros, pavimentação e correção de solo.

Outra aplicação comum para resíduos em geral é a compostagem. Apesar de RSU não contar apenas com fração orgânica, boa parte do resíduo está na faixa orgânica. No entanto, é necessária uma separação dos materiais para que o processo possa ocorrer de forma correta, gerando ao final o adubo orgânico. De Siqueira e Assad (2015) coletaram dados referentes a compostagem no estado de São Paulo para compreender o funcionamento das atividades de compostagem. O estudo demonstrou que atividades de compostagem que ocorrem de forma descentralizadas, isto é, de forma domiciliar ou comunitária, são mais eficientes em desviar resíduos de destinações inadequadas. As atividades centralizadas, isto é, usinas de triagem e

compostagem e usinas de adubo orgânico, se mostraram falhas, levando parte relevante do resíduo compostado de volta para locais de destinação final inadequada.

Uma aplicação mais recente é a gaseificação de resíduos sólidos urbanos. Gaseificação é a conversão térmica de matéria-prima sólida ou líquida em gases com potencial energético alto ou compostos químicos de valor agregado (BASU, 2013). Biomassa é comumente utilizada como matéria-prima deste processo por não depender necessariamente de região e clima (SIKARWAR et al., 2016). Estudos recentes vêm utilizando como biomassa o resíduo sólido urbano com o intuito de gerar gases com aplicações na indústria química. Zheng, X. et al (2018) realizaram estudos para avaliar a produção de gás de síntese e hidrogênio através da gaseificação de RSU. Os autores estudaram o rendimento da produção de hidrogênio quando se adiciona CO₂ ao reator de gaseificação e concluíram que é possível aumentar sua produção utilizando diferentes frações deste gás.

2.1.3 RSU no município do Rio de Janeiro

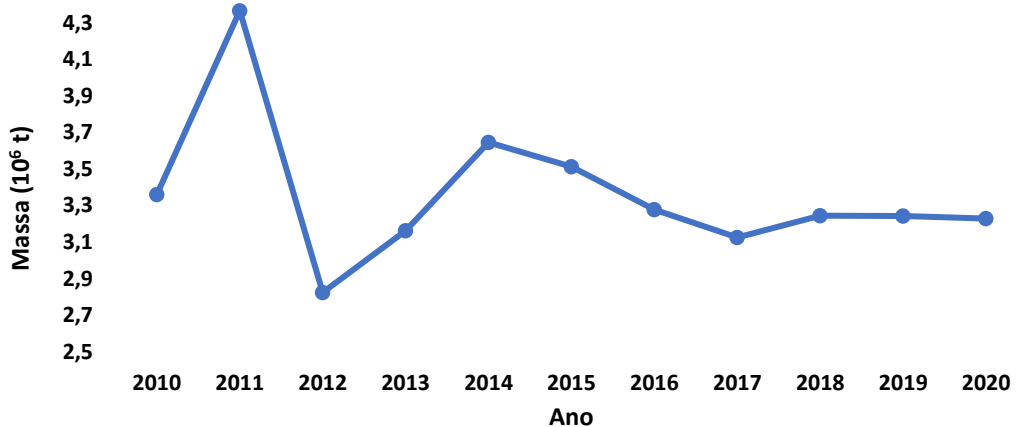
A Secretaria Nacional de Informação sobre Saneamento, em parceria com a COMLURB, disponibiliza dados anuais de RSU coletados no município do Rio de Janeiro. Anualmente uma planilha é gerada com todas as unidades de recebimento de resíduos e a quantidade em toneladas que cada uma recebe. A série histórica conta com valores de 2010 até 2020. Estes valores e a média de material recebido nos 10 anos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores anuais de RSU coletados no município do Rio de Janeiro

Ano	Volume Total RSU (t)
2010	3360007,00
2011	4365672,00
2012	2824902,00
2013	3162087,00
2014	3646390,00
2015	3512314,00
2016	3277671,00
2017	3125562,00
2018	3244332,00
2019	3242761,00
2020	3229448,00
Média	3362831,45

Pode-se avaliar pela série histórica que nos últimos anos houve uma tendência de estabilização para o município do Rio de Janeiro. E os valores de 2011 e 2012 podem ser considerados *outliers*, já que destoam de dados posteriores e anteriores. Os dados não necessariamente ilustram a situação real de resíduos do município: é de conhecimento público a ineficácia da coleta de lixo em diversas áreas da cidade. Portanto os valores podem estar bem abaixo da quantidade real. De todo modo, é o montante que chega às unidades de processamento ou destinação final que interessa para o projeto da unidade neste trabalho. A Figura 2 expressa a evolução da quantidade em toneladas de RSU coletada no município do Rio de Janeiro por ano.

Figura 1- Massa Anual RSU no Município do Rio de Janeiro



Fonte: autoria própria, com base em dados da SNIS (2020)

Uma vez ciente da existência de diversos pontos de coleta e destinação final de RSU na cidade do Rio de Janeiro, fica clara a dificuldade ainda maior de se caracterizar o resíduo. Não foram encontrados na literatura dados definitivos para conhecimento profundo e elementar do RSU gerado no Rio de Janeiro.

Está disponível, porém uma avaliação da composição do resíduo do município do Rio de Janeiro em porcentagens. Este documento é gerado pela prefeitura do próprio município e fornece dados quando a frações de diferentes classificações de resíduos, entre elas: vidro, plástico, metais, papel, matéria orgânica e outros componentes (PMGIRS-RJ, 2021).

O Plano Municipal de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos do município do Rio de Janeiro (2021) indica que são gerados 8822 t/dia de resíduos diversos, destes 50,78% são compostos por matéria orgânica, 14,72% são compostos por papeis,

10,51 % compostos de demais matérias. O restante é composto por vidros, plásticos e metais. O plano destaca ainda que cerca de 95,5% de todo o resíduo coletado no município é destinado a aterro de Seropédica.

2.2 GASEIFICAÇÃO

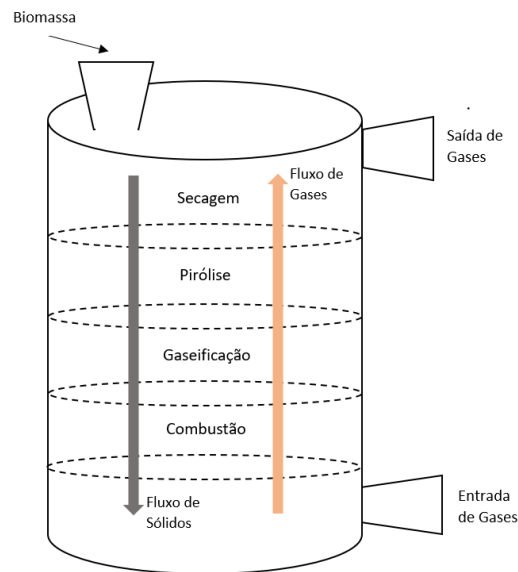
O processo de gaseificação vem se desenvolvendo durante muitos anos. Este se mostrou uma alternativa viável para momentos da história nos quais a oferta de combustíveis fosseis diminuiu consideravelmente. Uma parte significativa das aplicações ocorreram durante o período de guerras na Europa, quando a produção de combustíveis era direcionada para as frentes de batalha, tornando escassas as opções para a população civil (NEATHERY, 2010).

Com a estabilização do mercado de óleo e gás, o processo de gaseificação perdeu concorrência e atualmente está presente em áreas rurais e em países em desenvolvimento, onde a distribuição de energia é precária. Tendo em vista os riscos trazidos pelo aquecimento global e os altos preços dos combustíveis fosseis, processos de gaseificação estão novamente em pauta. O interesse na última década se deu, principalmente, em processar resíduos de madeira, da agricultura, da pecuária e urbanos (NEATHERY, 2010; SIKARWAR et al., 2016).

Gaseificação pode ser compreendida como a conversão termoquímica de matéria orgânica sólida ou líquida em gases combustíveis ou gases ricos em moléculas químicas de interesse, podendo ser, posteriormente, comburidos para geração de energia ou processados para formar um produto químico de maior valor agregado. Todo o processamento no interior de um gaseificador é bastante complexo. Para se obter os produtos de interesse, os gases são submetidos a diferentes estágios do gaseificador, onde ocorrem diferentes reações (BASU, 2013; DE LASA et al., 2011).

Para diversos autores, um processo de gaseificação é comumente composto por quatro etapas: secagem, pirólise, combustão e gaseificação propriamente dita, conforme exemplificado na Figura 3. A primeira etapa conta com temperaturas mais baixas e tem por intuito retirada de água e componentes voláteis da matéria orgânica. Já as demais irão de fato promover reações de transformação da biomassa (BASU, 2013).

Figura 2 - Modelo das seções de gaseificador



Fonte: autoria própria, com base em Basu (2013).

Antes de sua entrada no processo, a matéria orgânica é triturada para atingir a granulometria ideal, uma vez que o tamanho de partícula é relevante para as questões de transferência de massa, transferência de calor e cinética da reação. Nikoo e Mahinpey (2008) realizaram um estudo de simulação para tamanhos de partícula entre 0,25 – 0,75 mm. A caracterização da biomassa ocorreu de acordo com a análise elementar de serragem de pinheiros. Para o software, foram apropriados valores retirados da literatura para caracterizar este material. Entre eles a quantidade de matéria volátil, de cinzas, de carbono fixado, de umidade e uma análise elementar que indica porcentagem de C, H, O, N e S na biomassa. Os resultados mostraram uma semelhança com os dados experimentais para composição final do gás. Valores de concentração de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano se apresentaram muito próximos aos dados experimentais. Uma vez definida a granulometria da biomassa, pode-se seguir para o seguinte processo, a secagem deste material.

O processo de secagem da matéria orgânica ocorre na área do reator onde a temperatura dos gases ao redor da biomassa se encontra em uma faixa de 100 – 200 °C. Nesta etapa, a umidade da matéria orgânica é evaporada, tanto a superficial quanto a inerente à biomassa (BASU, 2013; NEATHERY, 2010). Ainda que simples, o processo de secagem realizado de forma correta poderá tornar todos os estágios

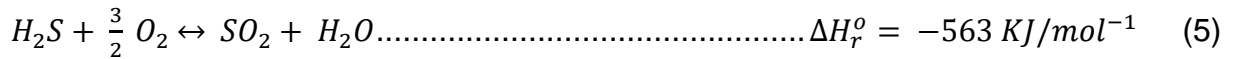
seguintes mais eficazes. Isto porque o gasto energético para atingir os valores requeridos para o calor latente da água são bastante elevados (NEATHERY, 2010).

Seguida à seção de secagem, a pirólise é o processo de transformação térmica da matéria orgânica em combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos e produtos químicos de maior valor na ausência de um agente oxidante. Esse processo ocorre na faixa de temperatura de 200 – 700 °C. Na literatura são apresentados três tipos de pirólise: lenta, branda e rápida. Os textos ainda discorrem sobre a efetividade da pirólise rápida como rota de transformação termoquímica de biomassa em combustíveis líquidos, que serão sequencialmente oxidados de forma parcial e seguirão para o estágio de gaseificação propriamente dita (SIKARWAR et al., 2016). Nessa etapa uma fração pequena da biomassa é oxidada, elevando a temperatura do reator para valores próximos a 1000 °C (LORA et al., 2012).

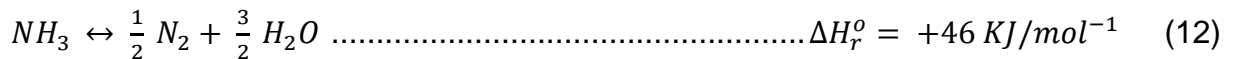
Os processos de pirólise e gaseificação podem ser diferenciados pela presença de um agente oxidante: para a pirólise não é necessário um agente oxidante, já para a gaseificação e combustão este é indispensável. O agente gaseificador interage com partículas de carvão e hidrocarbonetos gasosos convertendo-os em moléculas com baixo peso molecular, como monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂) (BASU, 2013).

Nos gaseificadores se adiciona oxigênio na zona de combustão. Nesta etapa a temperatura do processo poderá chegar a cerca de 1800 °C, dependendo da transferência de massa e da quantidade de O₂ adicionado. As reações dessa fase são exotérmicas e irão ser a fonte primária de energia para a etapa de gaseificação. As Equações de 1 – 5 correspondem a zona de combustão, estas são exotérmicas conforme suas entalpias de reação (ΔH_r^o) (BASU, 2013; NEATHERY, 2010):





As reações que ocorrem na zona de gaseificação são, em sua maioria, reações de redução, e apresentam características endotérmicas, fazendo uso, portanto, do calor gerado na fase de combustão para realizar as conversões. Nesta etapa, espera-se temperaturas entre 800 – 1100 °C. Imaginando um processo de gaseificação completo, onde a biomassa foi reagida em seu todo, espera-se que todo o carbono presente esteja convertido em CO e CO₂. Em eficiências reais, resta alguma quantidade de carbono não queimado, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, água e traços de compostos nitrogenados e sulfurados nos gases finais, além das cinzas do processo no fundo do reator. As Equações 6 - 13 descrevem a zona de gaseificação (BASU, 2013; NEATHERY, 2010):



Além da significativa complexidade apresentada pelos estágios e reações do gaseificador, existem diversas variáveis de influência no processo de gaseificação,

resultando em diversificação do produto. Algumas delas são: agente gaseificantes, razão de equivalência, tempo de residência, material orgânico utilizado e a utilização ou não de catalisadores (LORA et al., 2012).

2.2.1 Agentes Gaseificantes

O agente gaseificante é de alta relevância para os requerimentos energéticos do processo, a qualidade do gás produzido e os rendimentos alcançados (LORA et al., 2012). De maneira geral, é a atmosfera do agente gaseificante que determina os valores de poder calorífico do gás de síntese produzido (DE LASA et al., 2011).

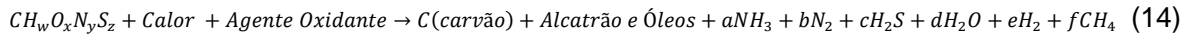
Alguns dos agentes gaseificadores mais comuns são oxigênio, vapor d'água e ar. Oxigênio (O_2) é uma alternativa comum, podendo também ser suprido por adição de ar. Neste caso, o processo tende à formação de CO e CO_2 , sendo o segundo mais favorecido quando a quantidade de O_2 aumenta. Caso seja utilizado vapor d'água, produtos com maior relação H/C são favorecidos (BASU, 2013).

Caso seja utilizado ar como agente gaseificante, espera-se que o gás produzido tenha baixos valores de poder calorífico, uma vez que estará dissolvido em N_2 (DE LASA et al., 2011). Deste modo, para se obter um produto com maior poder calorífico espera-se que o agente gaseificante possua maiores concentrações de O_2 em sua composição (MATHIEU; DUBUISSON, 2002). Já a adição de vapor ou combinações do mesmo com os demais agentes gaseificantes resulta em valores medianos de poder calorífico, já que haverá dissolução por H_2 (COLL et al., 2001; DE LASA et al., 2011).

2.2.2 Material Orgânico

A matéria orgânica utilizada como combustível para o processo não possui composição fixa. Para tal costumam ser considerados constituintes o carbono, hidrogênio e oxigênio, porém é necessário analisar também nitrogênio, compostos sulfurados e cinzas. Com o intuito de simplificar a representação do processo, pode-se representar a biomassa por $CH_wO_xN_yS_z$, onde os subscritos w, x, y e z correspondem às proporções - relativas ao carbono - de hidrogênio, oxigênio,

nitrogênio e enxofre, respectivamente. Uma representação base da reação de gaseificação pode ser vista na Equação 1 (NEATHERY, 2010):



De acordo com Basu (2013), a composição da biomassa geralmente está atrelada a uma quantidade de umidade significativa. Como já explicado, a evaporação dessa umidade exige o fornecimento de muita energia, portanto é comum que a matéria orgânica passe por um processo de pré-secagem para retirada de umidade superficial. Uma vez no gaseificador, a primeira etapa de secagem atingirá cerca de 200 °C e a umidade intrínseca também será eliminada.

Biomassa com valores de até 15% de água e voláteis requerem maiores razões de equivalência e resultam em maiores rendimentos de gás. Caso este valor esteja acima dos 15%, é esperado que se note anomalias nas variações de temperatura (DE LASA et al., 2011). Um estudo de Hanping et al. (2008) constatou que matéria orgânica com concentrações altas de voláteis geram produto com menor poder calorífico e maior quantidade de alcatrão.

2.2.3 Alcatrão

Uma mistura complexa de hidrocarbonetos condensáveis, aromáticos mono e poli nucleados e demais hidrocarbonetos contendo oxigênio é o que se chama de alcatrão. Subproduto da gaseificação, esse é um componente indesejado devido aos problemas de associação por condensação e de polimerização, ocasionando estruturas mais complexas. Além de diminuir a eficiência dos processos pela retirada de reagentes que acabam não sendo convertidos em produto, essas estruturas maiores poderão causar problemas nos equipamentos utilizados para gaseificação, desde entupimentos até corrosão (DEVI et al, 2003).

As altas temperaturas do processo viabilizam uma queda na concentração de alcatrão, no entanto aumentam exageradamente o consumo energético do processo e proporcionam aglomeração de cinzas no fundo do equipamento (ASADULLAH;

FUJIMOTO; TOMISHIGE, 2001). Barreiras físicas como filtros ou *scrubbers* removem o alcatrão de forma eficiente, mas não aliviam o problema de fato, já que o descarte dos resíduos de forma ambientalmente responsável é custoso e difícil, o que torna a catálise do processo extremamente relevante e alvo de diversos estudos recentes. Além de promover a quebra do alcatrão em gases de interesse, aumentando assim a eficiência do processo, a catálise também pode ocorrer em temperaturas mais brandas, diminuindo o gasto energético final (ZHANG et al., 2004).

2.2.4 Razão de equivalência (ER)

Estudos anteriores foram capazes de relatar a importância do efeito da razão agente gaseificante/biomassa na composição do produto gasoso. A razão de equivalência é um parâmetro chave que considera as vazões de agente gaseificante, biomassa e a estequiometria da reação, conforme a Equação 15 (DE LASA et al., 2011):

$$ER = \frac{\left(\frac{F_{Oxidante}}{F_{Biomassa}}\right)}{\left(\frac{F_{Oxidante,estequiométrico}}{F_{Biomassa}}\right)} \quad (15)$$

De Lasa et al. (2011) explica que altos valores de ER resultam em valores menores para as concentrações de H₂ e CO. Por outro lado, implicam em maiores concentrações de CO₂ nos gases finais, levando a menores valores de poder calorífico. Já para menores taxas de ER há um aumento nas concentrações de H₂ e CO no gás de síntese resultante, o que é oriundo da reação de deslocamento gás-água. Um estudo de Garcia-Ibañez et al. (2004), que realizaram a gaseificação de resíduo de azeite de oliva lixiviado, apontou o valor de ER de 0,59, para o qual a produção de H₂ foi máxima, chegando a valores de 9,3% vol.

De acordo com Narvaéz, I. et al. (1996), para se evitar a formação excessiva de alcatrão no gaseificador, a razão de equivalência também tem papel relevante. Em altas temperaturas (900 °C) a ER poderá ser baixa, de cerca de 0,25. Isto porque a temperaturas mais altas a reação de quebra do alcatrão é favorecida e moléculas menores são formadas. Contudo para temperaturas menores que 850 °C o rendimento

de alcatrão é alto e, portanto, valores de ER entre 0,3 – 0,4 são utilizados para compensar tal efeito, visto a grande concentração de O₂ para reagir com os voláteis.

Um aumento no ER, porém, indicará maior concentração de gases oriundos do ar na mistura final. O que por sua vez leva a menores concentrações de H₂ e CO na corrente de saída do gaseificador e também a menores valores de calor específico dos gases produzidos (NARVAÉZ, I. ET AL., 1996).

A temperatura do leito está diretamente relacionada com o valor de ER. Mantendo a vazão de entrada de biomassa constante, pode-se esperar um crescimento de forma linear da temperatura com ER. Naturalmente, o aumento da vazão de entrada de biomassa promove uma redução da temperatura do leito, uma vez que haverá mais matéria-prima para ser aquecida a temperaturas de reação, isto supondo ER constante (DE LASA et al., 2011).

2.2.5 Tempo de Residência

A influência do tempo de residência se faz bastante clara em relação à produção de alcatrão (DE LASA et al., 2011). Estudos realizados por Corella et al. (1999) constataram que o tempo de residência e a conversão em alcatrão estão inversamente relacionados, isto é, quanto maior o tempo de residência, menor a formação de alcatrão. Kinoshita, Wang e Zhou (1994) também estudaram a influência do tempo de residência na formação de alcatrão. Para tal, fixaram ER em 0,22 e a temperatura em 800 °C. Diferente de de Lasa et al. (2011), os autores puderam concluir que, apesar do tempo de residência não alterar de forma significativa o rendimento do alcatrão, pode direcionar sua composição. Com o aumento do tempo de residência há um leve aumento na formação de benzeno e queda na formação de tolueno. Além disso foi constatado que compostos que contêm oxigênio tendem a ter menores concentrações com o aumento do tempo de residência. As combinações dos fatores indicados pela pesquisa indicam que um maior tempo de residência é relevante para se aprimorar a qualidade do gás produzido.

Em processos de pirólise, o tempo de residência da fase gasosa irá determinar a extensão com a qual irão ocorrer reações secundárias. Tempos de residência significativamente curtos irão favorecer a produção de líquidos, uma vez que o craqueamento secundário dos produtos iniciais não deve proceder (ZHANG et al., 2007).

2.2.6 Temperatura

Diversas pesquisas se preocuparam em compreender a influência da temperatura durante a gaseificação de biomassa. Para obter uma alta conversão do carbono da biomassa e baixos teores de alcatrão, são recomendadas altas temperaturas de atuação em gaseificadores (maiores que 800 °C). Temperaturas elevadas proporcionam altos rendimentos de gás, concentrações de hidrogênio, valor de poder calorífico e baixas composições de alcatrão (DE LASA et al., 2011).

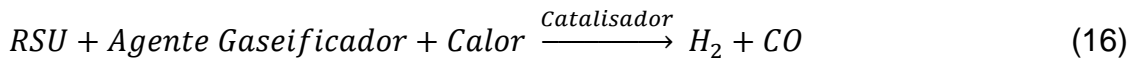
Em sua pesquisa, Skoulou et al. (2009) avaliaram a presença de alcatrão em diferentes faixas de temperatura de um gaseificador e puderam constatar uma tendência inversa entre os parâmetros. Em 750 °C o teor de alcatrão era 124,07 g/Nm³, já na temperatura máxima do experimento, 1050 °C, o teor caiu para 26,26 g/Nm³, uma queda de quase 80%. No entanto, o menor teor de alcatrão foi notado em 850 °C, cerca de 10,5 g/Nm³. Tal variação está relacionada com a composição do alcatrão. Segundo Kinoshita, Wang e Zhou (1994), o aumento de temperatura exacerbado diminui o teor de componentes com um ou dois anéis aromáticos, porém aumenta o teor de componentes com três ou quatro anéis, gerando um ponto de mínimo para a formação de alcatrão.

A seleção do perfil de temperatura de um gaseificador deverá considerar cuidadosamente diversos fatores a fim de determinar a composição final dos gases de interesse, de diminuir a concentração de alcatrão, de ajustar valores de poder calorífico do produto final e de proporcionar melhor conversão em cinzas (DE LASA et al., 2011).

2.2.7 Gaseificação Catalítica e Deslocamento Gás-Água

Visando aumentar a eficiência na produção de gás de síntese e reduzir o teor de alcatrão formado, pode-se fazer uso de catalisadores específicos (gaseificação catalítica) ou de uma etapa posterior de deslocamento gás-água. Aplicações do primeiro tipo são decorrentes da necessidade de se reformar o alcatrão e hidrocarbonetos condensáveis formados, gerando ainda mais hidrogênio e monóxido de carbono.

Já o deslocamento gás-água é um processo que avisa aumentar a produção de hidrogênio enquanto consome monóxido de carbono (RYU, H. et al, 2010). As reações são colocadas a seguir de forma simplificada, onde a Equação 16 se refere a gaseificação catalítica e a Equação 17 ao deslocamento gás-água.



Coll et al. (2001) avaliaram a reatividade de diferentes compostos aromáticos frente a dois diferentes catalisadores comerciais. Os autores concluíram que o número de anéis aromáticos está indiretamente ligado à reatividade do componente com o catalisador em questão. Compostos com mais anéis se mostraram menos reativos do que compostos com menos anéis, exceção para o naftaleno, que é o menos reativo.

São diversos os estudos e aplicações para catalisadores a base de níquel e dolomita (um carbonato de cálcio e magnésio). Estes entregam maiores conversões de carbono e podem ser dopados com alguns outros metais para favorecer a produção de componentes específicos (DE LASA et al., 2011). Narvaés et al. (1996) descreveram uma produção de gases de maior qualidade fazendo uso de catalisadores de níquel e monolitos não comercializados em gaseificadores. Não só houve um aumento na razão H/C, mas também se percebeu uma redução considerável no teor de alcatrão.

Um estudo realizado por Nishikawa et al. (2008) propôs modificações no catalisador Ni/CeO₂/Al₂O₃, adicionando metais nobres à sua composição. Os resultados indicaram que a Pt foi mais eficaz que os demais metais, interagindo de forma mais clara com o níquel e formando, inclusive, ligações. Já Asadullah, Fujimoto e Tomishige (2001) avaliaram o uso de Rh suportado em CeO₂ e conseguiram avaliar um aumento na conversão de carbono no sentido de formação de CO e H₂. Porém, este catalisador inibiu a produção de metano no processo de gaseificação.

Estudo realizado por Coll et al. (2001) avaliou a reforma de compostos aromáticos em gaseificadores catalíticos. Para tal, algumas condições de processo

foram variadas, entre elas a temperatura e a razão vapor/carbono (V/C). Os resultados mostraram que os valores para esses dois parâmetros devem ser mais altos do que os utilizados na indústria para reforma a vapor de hidrocarbonetos. Com o adendo de que moléculas policíclicas necessitarão de valores de temperatura e razão V/C ainda maiores.

A pesquisa desenvolvida por Ryu, H. et al (2010), avaliou dois diferentes catalisadores para implementação no processo de deslocamento gás-água. O processo foi avaliado a 360°C e pressão atmosférica, ambos entregaram resultados semelhantes com conversões próximas a 92% nas condições de processo citadas.

2.2.8 Gaseificadores

Diversas são as formas de se arranjar um equipamento para gaseificação de matéria orgânica, no entanto existem dois principais tipos de gaseificadores aplicados: de Leito Fixo (LFX) e de Leito Fluidizado (LF). Existe ainda o gaseificador de fluxo arrastado, porém só é utilizado para partículas muito finas de carvão e não tem aplicação para material fibroso (DE LASA et al., 2011).

Os gaseificadores de Leito Fixo são os mais antigos e foram comumente utilizados na produção de gás de síntese, devido a sua simplicidade de construção e operação. Dependendo do sentido da corrente do agente gaseificante, podem ser categorizados como *updraft* ou *downdraft*. Em ambos a biomassa é adicionada pelo topo do equipamento, porém no caso do gaseificador LFX *updraft*, o gás sobe pelo leito do reator passando pelas zonas de combustão, gaseificação, pirólise e secagem, respectivamente (BASU, 2013; DE LASA et al., 2011). O gaseificador LFX *downdraft* faz o processo inverso: o agente gaseificante desce pelo equipamento e o gás produzido é retirado pelo fundo do gaseificador (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006). Neste caso, as regiões de reação são diferentes em comparação com os gaseificadores LFX *updraft*. Os gases descem, passando por uma região de secagem, seguida da pirólise e combustão, para enfim passar pela zona de redução, onde ocorrem de fato as reações de gaseificação.

Sharma et al. (2016) realizaram um estudo experimental usando um gaseificador LFX *downdraft* para investigar diversas condições nas variáveis do

processo. Foram avaliados diferentes teores de umidade na biomassa, fluxo do agente gaseificante, adição de vapor em diferentes regiões do reator e diversos valores de razão de equivalência. O estudo vai além e tenta traçar um modelo termodinâmico para prever a composição do gás de saída. Considerando as reações em equilíbrio, os valores encontrados foram considerados aceitáveis. Contudo, o experimento não ocorre com as reações em equilíbrio, uma vez que se adiciona o vapor na zona de redução, levando a resultados de modelagem incoerentes (SHARMA; SHETH, 2016).

Reatores de gaseificação com leito fixo podem também ser arranjos de maneira na qual a biomassa é adicionada pelo topo e se move para o fundo, o agente gaseificante é adicionado pelo lado contrário da unidade. Os gases formados são retirados pelo topo próximo à altura de entrada da biomassa. Na injeção de ar/vapor/O₂/CO₂ se forma uma zona quente de combustão e gaseificação, com pirólise e secagem ocorrendo em regiões mais próximas à entrada de biomassa (DE LASA et al., 2011).

Por volta dos anos 90, o gaseificador LFX perdeu seu espaço no mercado, pelo menos em aplicações de maior escala (DE LASA et al., 2011). Gaseificadores de Leito Fluidizado (LF) são recomendados para essas aplicações. Nesses, a biomassa é previamente reduzida a partículas menores e inserida no leito do reator juntamente com o agente gaseificante, que por sua vez também irá atuar como agente de fluidização (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006). As partículas de biomassa entram em contato com o leito de sólidos a altas temperaturas, que promovem rápidos processos de secagem e pirólise, produzindo gases e carvão. Ainda no leito são iniciadas as reações de combustão e gaseificação (BASU, 2013). O leito fluidizado promove melhor mistura e transferência do calor no processo, o que implica na maior flexibilidade deste método quanto a diferentes tipos de matérias orgânicas (BARTELS et al., 2008).

Alguns autores investigaram modelos para simular o processo de gaseificação em LF. Um exemplo foram Chejne e Hernández (2002), que formularam um modelo com as equações básicas de conservação de forma compacta para obter soluções numéricas adequadas e acuradas. Após comparativo entre os resultados dos cálculos realizados por COMPAQ Deskpro, pode-se averiguar similaridades dos resultados com valores experimentais. Chen et al. (2008) realizaram experimentos com um

gaseificador LF em escala piloto e conseguiram compreender a conversão de carbono para diferentes tipos de biomassa, foram capazes de averiguar que um aumento de ER leva a um maior rendimento na produção de gases, e estudaram, também, a temperatura no reator, percebendo que um aumento na mesma leva a um gás final com maior poder calorífico.

Nikoo e Mahinpey, (2008) utilizaram o simulador de processos Aspen Plus para simulação de um reator de gaseificação de leito fluidizado. No intuito de modelar o processo, foram combinados diversos blocos de operações unitárias do simulador com equações de cinética e hidrodinâmica onde necessário. Para validar a simulação, os resultados foram comparados com dados de gaseificação em LF de pinho em escala de laboratório oriundos da literatura. Os resultados do modelo se mostraram próximos aos da literatura, podendo ser percebida uma maior produção de hidrogênio e maior conversão de carbono com o aumento da temperatura e maior produção de dióxido de carbono e conversão de carbono com o aumento de ER, apesar de haver queda na produção de H₂ e CO.

2.3 AMÔNIA

Amônia é uma molécula composta por nitrogênio e hidrogênio de fórmula NH₃. Não têm cor, porém possui forte odor característico. Amônia tem relevante significância para a nutrição de organismos presentes no solo, sendo um precursor de alimentos e fertilizantes. Além de seu vasto uso na indústria de fertilizantes - produção de ureia -, é também utilizada como “*building-block*” na indústria farmacêutica e, também, no setor de produtos de limpeza comercial (AMIN, 2013).

Até o início do século XVIII, era comum que as fontes de nitrogênio fossem oriundas de resíduos da própria agricultura, como excrementos de animais e humanos, restos de colheitas e resíduos sólidos orgânicos. A rotação de colheitas também era bastante comum, fazendo uso de gramíneas e em seguida de leguminosas, o que mantinha os níveis de nitrogênio no solo em valores desejáveis (CHAGAS, 2007).

No entanto, em 1908, Fritz Haber consegue desenvolver um reator capaz de produzir amônia a partir de seus componentes primordiais: N₂ e H₂ (HUMPHREYS; LAN; TAO, 2021). Em seu livro, Smil (2001) credita ao desenvolvimento do processo

de produção de amônia o crescimento da população mundial no século XX. Segundo o autor, a expansão da população mundial de 1,6 bilhões de pessoas em 1900 para 6 bilhões no início dos anos 2000 não seria viável sem o processo de síntese da amônia.

2.3.1 O Processo Haber-Bosch

Antes mesmo de Fritz Haber começar a se dedicar à síntese da amônia, outros nomes de relevo já tinham se aventurado por esses caminhos. Nomes como Wilhelm Ostwald e Henry Louis Le Chatelier. No entanto, foi de fato Haber que desenvolveu o primeiro processo piloto para a produção de quantidades relevantes de amônia partindo de N_2 e H_2 . Originalmente Haber estudou o equilíbrio da reação de síntese e decomposição de amônia a pressão atmosférica e chegou a valores muito baixos, que inviabilizavam a produção (CHAGAS, 2007). Durante os anos que se seguiram, Fritz Haber e demais pesquisadores da época desenvolveram novos experimentos no âmbito da síntese de amônia e perceberam que para atingir uma eficiência válida seria necessário o uso de catalisadores, pressão elevada, temperaturas também elevadas, e ainda assim seria necessário o uso de um reciclo para os gases não reagidos (HUMPHREYS; LAN; TAO, 2021).

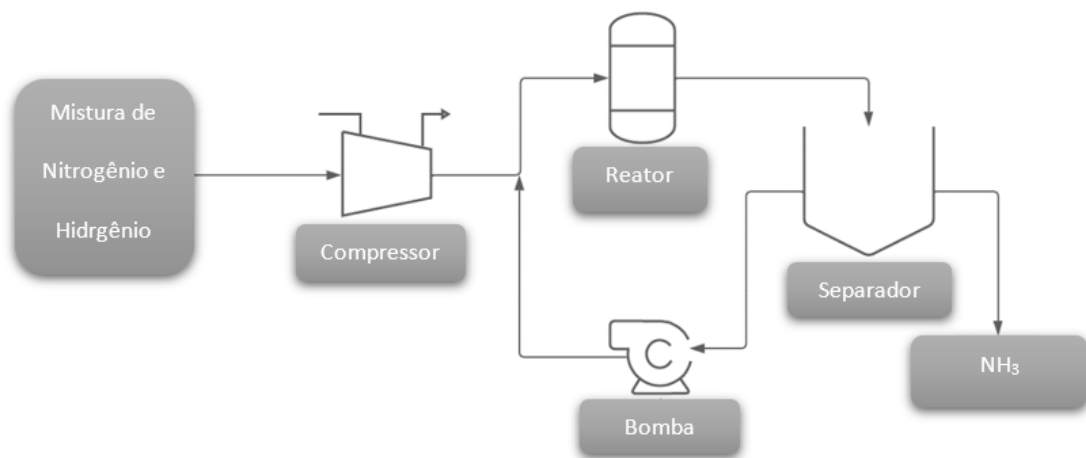
Isto tudo, porém, só se deu em escala laboratorial, e o escalonamento se mostrou bastante desafiador. Foi neste íterim que Carl Bosch contribuiu para o processo, realizando estudos e conseguindo adaptar o conhecimento obtido até então com os conceitos de mecânica vigentes na época. Os primeiros protótipos de reatores faziam uso de aço carbono e se fragmentavam após 8 h de uso. Bosch constatou, através de análise metalográfica, que naquelas condições o hidrogênio era capaz de permear pelas paredes do reator, reagindo com o carbono ali presente e enfraquecendo a estrutura do vaso reacional. Para evitar o contato dos gases com o aço carbono, foi adicionada uma camada interna de ferro doce, menos resistente, porém sem carbono em sua composição (CHAGAS, 2007; HUMPHREYS; LAN; TAO, 2021).

Haber já havia se familiarizado com o processo de liquefação do ar e foi capaz de desenvolver algo semelhante para condensar a amônia presente nos gases efluentes do reator. O processo de separação ocorre promovendo um resfriamento dos gases sob pressão, que leva à liquefação da amônia e permite que os gases não

reagidos sejam reconduzidos ao reator (CHAGAS, 2007). A Figura 4 ilustra de forma simplificada as etapas do processo desenvolvido por Haber e Bosch. A seção de separação, no entanto, acarreta gastos energéticos altos tanto para resfriamento quanto para pressurização do sistema. Visando reduzir estes gastos, Smith e Torrente-Murciano (2021) dedicaram uma parte de sua pesquisa à análise de modelos cinéticos para um material absorvente a base de cloreto de magnésio, que atuaria em temperaturas mais altas e poderia trabalhar associado ao catalisador do processo (Ru/Cs/CeO₂). A pesquisa visa a redução de gasto energético tanto com o processo reativo, quanto com a separação dos gases de exaustão. Os autores reiteram que futuros avanços tecnológicos serão necessários para recuperar a amônia de forma economicamente viável.

A Figura 4 indica a sequência de equipamentos utilizados para síntese de amônia através do processo Haber-Bosch.

Figura 3 - Processo Haber-Bosch de Síntese de Amônia



Fonte: autoria própria, com base em Chagas (2007)

2.3.2 Matéria-Prima e Fonte de Energia

No processo Haber-Bosch original se utilizou reforma de coque, oriundo de carvão, para a produção de hidrogênio (HOCKING, 1985). Atualmente é comumente utilizado gás natural e/ou metano para produção de gás de síntese, que é aplicado ao reator juntamente com ar para geração de amônia. Além disso, normalmente são fontes fósseis que geram energia para o processo de síntese de amônia

(HUMPHREYS; LAN; TAO, 2021). Essas práticas comuns ao processo tornam as unidades de síntese de amônia uma das maiores emissoras de gases do efeito estufa do mundo (SMITH; HILL; TORRENTE-MURCIANO, 2020).

De acordo com o trabalho de Souza, Prata e Silva (2015), que utilizaram o *software* Unisim Design Suite R309 para simular a produção de amônia e avaliar a quantidade de CO₂ liberada no processo, as emissões diretas são na verdade inexistentes, havendo emissão de CO₂ apenas pela produção de vapor e geração de energia para a planta. Os autores afirmaram ainda que a escolha da fonte energética tem impacto relevante nos níveis de emissão.

Bicer et al. (2016) descrevem em sua pesquisa sistemas de produção de amônia com menor emissão de CO₂. Entre as opções estão a queima de resíduo municipal e gaseificação de biomassa para a geração de eletricidade. Naturalmente, em ambos os casos são esperados gastos com a limpeza dos gases produzidos para evitar poluição subsequente. Os autores concluem que a substituição de combustíveis fósseis por matérias renováveis pode reduzir as emissões do processo de forma substancial.

Smith e Torrente-Murciano (2021) indicam a possibilidade de se obter H₂ através da eletrólise da água, reduzindo drasticamente as emissões de CO₂. Mas também advertem que seriam necessárias grandes baterias e tanques de armazenamento de hidrogênio, que trariam outros custos financeiros, ambientais e de segurança.

2.3.3 Reação

A reação de formação de amônia partindo de seus constituintes básicos é de característica exotérmica e reversível. Ela é ilustrada na Equação 18 (CHANG, 2010):



Portanto, a reação tem seu equilíbrio deslocado para o sentido dos produtos quando ocorre a baixas temperaturas. Por outro lado, baixas temperaturas implicam baixas taxas de reação e menor produção. O processo Haber-Bosch ocorre a temperaturas na faixa de 500-600 °C, o que definitivamente não se pode classificar

como temperaturas brandas, mas que também não são tão elevadas quanto se poderia alcançar. A opção é por não deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos, mas aumentar a taxa de reação e se obter uma maior produção global (HUMPHREYS; LAN; TAO, 2021).

A estequiometria da reação é mais um parâmetro de alta relevância ao se avaliar o processo Haber-Bosch. Há interesse em se respeitar a estequiometria da reação, uma vez que adicionar excesso de algum componente poderá baixar a temperatura do meio reacional; ou demandar maior gasto energético para aquecer o processo; impedir o contato dos gases com o catalisador; e demandar mais energia para bombeamento. Uma proposta na qual haja excesso de alguma das partes só teria sentido caso um dos reagentes tivesse custo muito elevado e houvesse interesse econômico de consumi-lo por inteiro (HOCKING, 1985).

2.3.4 Pressão

Como visto na equação da reação que rege o processo, existem quatro moléculas como reagentes e apenas duas como produto. Segundo os princípios de Le Chatelier, o equilíbrio desta reação tenderá para o sentido dos produtos quanto maior for a pressão do sistema, isto porque o aumento da pressão resulta na compressão do volume, deslocando o equilíbrio da reação no sentido do menor volume. (LIU; AGREN; HILLERT, 1996). Todavia, pressões muito altas são difíceis de serem atingidas. Para isso são necessários encanamentos, revestimentos e vasos bastante específicos, o que eleva demais o preço inicial de construção da planta. Além disso, toda a questão de manutenção para operações de alta pressão é mais custosa, elevando o preço final de operação. Por essa razão, boa parte dos processos fazem uso de pressões próximas a 200 atm, o que não demandará investimentos fora de escala nem para construção da planta, nem para sua operação (CHAGAS, 2007), mas ainda assim representa um custo.

Narasimharao et al. (2015) estudaram um catalisador de rutênio nano-dimensionado suportado em hidrotalcita de Mg–Al coberta de carbono, com diferentes preparações. As investigações desses catalisadores demonstraram a reatividade dos mesmos perante pressão atmosférica. A possibilidade de abatimento de gastos

energéticos para pressurizar o sistema é de extremo interesse e pode alterar todo o panorama da produção de amônia mundial.

A pesquisa de Amin (2013) foi direcionada em parte para a avaliação do rendimento de amônia com a variação da pressão do processo. Para sua realização foi utilizado o *software* Aspen Hysys v7.1 e o modelo de Peng-Robinson. Os resultados obtidos - apresentados na forma de gráfico - mostram uma curva “Fluxo molar de amônia x Pressão”, que cresce conforme o aumento da pressão do sistema até que se atinja um platô, demonstrando a relação intrínseca com a pressão já pensada por Fritz Haber em 1908.

2.3.5 Reciclo

Apenas pressões elevadas não garantem conversão total dos reagentes, por isso é necessária a implementação de uma corrente de reciclo para aumentar a conversão da reação de formação da amônia. De acordo com Hocking (1985), espera-se uma eficiência de conversão de cerca de 15% por passe no leito de catalisadores, ficando clara a necessidade de reciclar os gases de exaustão para que possam entrar em contato múltiplas vezes com o leito de catalisador e aumentar a eficiência total do processo. Atualmente os processos de produção de amônia atingem valores de cerca de 97% de eficiência global fazendo uso de reciclo (HELMENSTINE, 2020). Como já mencionado, a separação ocorre pela liquefação da amônia devido à diferença de pressão de vapor entre os componentes gasosos do efluente reacional, levando N_2 e H_2 não reagidos de volta ao reator (CHAGAS, 2007).

O parâmetro que explica a necessidade de reciclo é a “velocidade espacial” no reator, que pode ser compreendida como a razão entre vazão fornecida ao reator e o volume do reator. Com a diminuição desse parâmetro se espera uma maior conversão dos reagentes em amônia, porém o processo se torna muito lento. Aumentar a vazão de adição dos gases, e conseqüentemente o valor de “velocidade espacial”, leva a um menor tempo de contato dos reagentes com os sítios ativos do catalisador, diminuindo assim a conversão em amônia. No entanto, uma maior vazão dos gases leva a uma produção final maior em períodos iguais. Isso acaba por estabelecer uma condição limitante para o processo, e a forma de se conseguir elevada produção com elevado rendimento é através do reciclo (HOCKING, 1985).

2.3.6 Catálise

Inicialmente, Haber fez uso de catalisadores de ósmio, o que gerou resultados significativos para o desenvolvimento do processo. No entanto, ósmio é um componente de custo bastante elevado e foi rapidamente substituído por catalisadores mais baratos a base de ferro. Essa transição era essencial, uma vez que a indústria tinha a intenção de escalonar o processo para a produção em massa de amônia (HELMENSTINE, 2020).

Os catalisadores a base de ferro mais comumente utilizados no processo de produção de amônia ao longo do tempo são as magnetitas Fe_3O_4 , e seguem sendo até os dias atuais. Nesta molécula, os cátions Fe^{+2} e Fe^{+3} estão localizados nos interstícios dos ânions de oxigênio, formando uma rede cúbica de face centrada (CFC) compactada (HUMPHREYS; LAN; TAO, 2021). No intuito de determinar a proporção ótima entre os cátions - que resulta em maior atividade catalítica -, diversos pesquisadores desenvolveram estudos, entre eles Almquist e Crittenden (1926), e Bridger et al. (1947). Ambos os estudos conseguiram provar que há variação da ação catalítica da magnetita com a alteração da proporção de cátions na molécula, sendo que um valor de 0.5 se mostrou ideal.

A fronteira científica do processo Haber-Bosch vem se estendendo com o avanço dos estudos de catalisadores. Wang et al. (2017) conseguiram estudar catalisadores com um segundo sítio catalítico, hidrato de lítio (LiH), além dos metais de transição utilizados. Essa formulação demonstrou resultados que proporcionam a síntese da amônia sob condições mais brandas, reduzindo consideravelmente o gasto energético do processo.

Os estudos de catalisadores não se limitam ao uso de materiais ferrosos. Alguns processos mais modernos já fazem uso de catalisadores de rutênio, que são mais reativos do que os catalisadores a base de ferro (HELMENSTINE, 2020). Conforme já explicado, Narasimharao et al. (2015) estudaram diferentes catalisadores de rutênio para aplicar alterações no processo Haber-Bosch. Os catalisadores foram preparados por métodos de impregnação e redução a poliol, e os experimentos foram realizados a baixas temperaturas reacionais e pressão atmosférica. Os resultados mostraram alta reatividade para os catalisadores preparados por redução a poliol,

levando os autores a concluir que tais formulações seriam fundamentais para uma revolução nas condições aplicadas ao processo de síntese de amônia.

2.4 UREIA

Ureia, cuja fórmula molecular é NH_2CONH_2 , é um composto orgânico nitrogenado com um grupo carbonila ligado a dois grupos amina. Em temperaturas ambientes se encontra no estado sólido em forma de cristais brancos. Não possui odor e não é combustível. Sua principal aplicação está relacionada à indústria de fertilizantes (JEENCHAY; SIEMANOND, 2018), estando presente na agricultura global mesmo antes do desenvolvimento do Processo Haber-Bosch. É o fertilizante mais utilizado no Brasil, que por sua relação com o agronegócio torna a ureia produto de vasto interesse nacional (FRAZÃO et al., 2014). Dentre os fertilizantes nitrogenados, a ureia possui alta taxa de concentração de nitrogênio - cerca de 45% de sua composição -, resultando em menores custos para transporte e aplicação no solo (STAFANATO et al., 2013).

De acordo com Stafanato et al. (2013), o crescimento populacional dos últimos anos indica que fertilizantes como a ureia terão papel ainda mais decisivo no cenário global. Por isso é necessário que haja constante desenvolvimento, inclusive do ponto de vista de simulação e otimização, de modo a tornar o processo produtivo mais simples e menos oneroso (BISPO; PESSOA; SOUZA, 2021).

2.4.1 O Processo

Antes, quando a oferta de amônia no mercado era menor, havia diferentes frentes na produção de ureia. No início do século XVIII, Wohler descobriu a possibilidade de se obter ureia através da reação de amônia com ácido cianídrico, no entanto este estudo foi limitado a uma escala de bancada. O começo da produção industrial se dá com a introdução da chamada síntese de Basaroff, que gera ureia através da desidratação do carbamato de amônio a altas pressões e temperaturas. No início do século XX, ureia passou a ser produzida em larga escala pelo processo de hidratação da cianamida. Após as pesquisas de Haber, o mercado abriu as portas para processos de larga escala que usam amônia para produção de ureia. Foi então que se passou a reagir amônia com dióxido de carbono para gerar carbamato de

amônio, e depois desidratá-lo para, finalmente, se obter ureia, segundo as Equações 19 - 20 (MEESSEN e PETERSEN, 2005).



De acordo com Meessen e Petersen (2005), o desenvolvimento dos processos para produção de ureia foi bastante vasto e evoluiu com o passar do tempo. As primeiras unidades não contavam com reciclo de material não reagido - apesar da baixa conversão por passe no reator - e neutralizavam a amônia restante com ácidos (ácido nítrico) para a produção de sais, o que “reacendeu” parcialmente o desenvolvimento de unidades de produção combinada de ureia e nitrato de amônio. Estes eram dois elementos significativos para a indústria de fertilizantes e uma unidade combinada tendo produto e subproduto com valor de interesse para a mesma área poderia ser bastante lucrativa.

Apesar do reator de síntese de ureia apresentar configuração bastante complexa, onde existem fases líquidas e gasosas, a etapa de reação foi rapidamente consolidada e os grandes avanços do processo ocorreram na seção de separação, não impedindo que estudos fossem realizados para otimização de parâmetros reacionais (DENTE et al., 1992; ZHANG et al., 2005).

Isla, Genoud e Irazoqui (1993) desenvolveram um algoritmo computacional para avaliar de forma simplificada alguns dos principais fatores de relevância em um reator de síntese de ureia. Os cálculos computacionais entregaram resultados correspondentes aos valores experimentais retirados da literatura. Os autores concluem ainda que o modelo proposto poderia ser utilizado para estudar diferentes configurações de reatores, equipamentos de operação e razões entre amônia e CO₂.

Hamidipour, Mostoufi e Sotudeh-Gharebagh (2005) realizaram uma modelagem para a síntese de ureia na qual o reator foi subdividido em diversos reatores do tipo reator tanque agitado contínuo (CSTR) organizados em série. Os resultados obtidos pelo modelo para perfil de temperatura do reator e conversão em ureia foram comparados aos dados da indústria e, em sua maioria, mostraram consistência. Os

autores indicam que o número encontrado de reatores em série adequado para o modelo foi de 10.

2.4.2 Reciclo

Como a eficiência de conversão dos reagentes era baixa para processos com apenas um passe no reator, começaram a ser desenvolvidos sistemas com reciclo para que a conversão global do processo fosse maior. No início desta nova era, todo o material não reagido era reciclado de volta para o vaso reacional. No entanto, diversos produtores desenvolveram sistemas para tal reciclo contanto com duas etapas: uma a pressões médias (18 – 25 bar) e outra a pressões baixas (2 – 5 bar). No primeiro estágio há uma decomposição parcial do carbamato de amônio formando NH_3 e CO_2 . O gás resultante da primeira etapa se dirige à segunda, onde um retificador é capaz de separar a corrente em amônia pura no topo e uma solução aquosa de carbamato de amônio no fundo. Ambas as correntes são retornadas ao reator de forma separada. Neste processo, todo o CO_2 reciclado se encontra em forma de solução aquosa. Dado que a água exerce um efeito negativo na conversão dos reagentes em produto, o processo visa a maior conversão de CO_2 possível, para que a presença de H_2O no reator seja mínima. Com a inserção do reciclo ao processo, a produção de ureia teve um crescimento relevante, e algumas plantas deste tipo ainda estiveram operando até o início do século XXI (MEESSEN; PETERSEN, 2005).

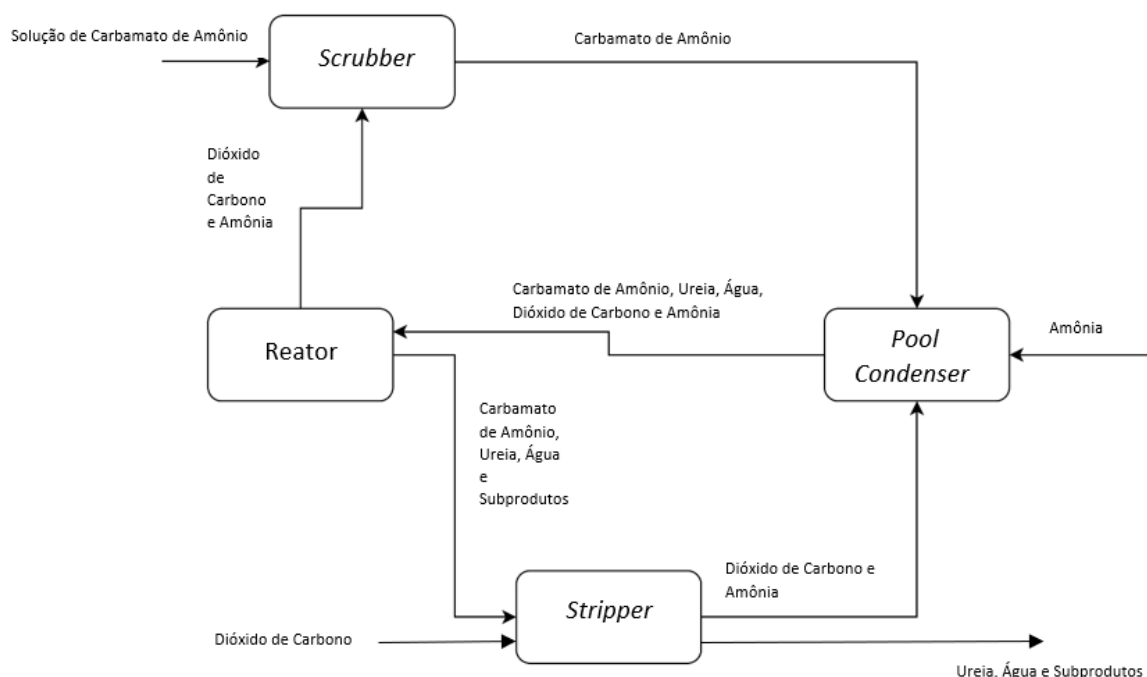
Todavia, com o desenvolvimento do processo de *stripping* houve uma nova revolução na indústria de produção de ureia: o processo *Stamicarbon*. Este processo conta com quatro equipamentos principais: reator, condensador *pool*, *scrubber* e *stripper*, (BISPO; PESSOA; SOUZA, 2021).

No condensador *pool* são adicionados amônia e CO_2 para que estes sejam condensados e assim gerem carbamato de amônio no estado líquido. Nesta etapa já é formada grande quantidade de ureia. Duas correntes deixam este equipamento em direção ao reator: uma líquida e outra gasosa. Na gasosa se encontram amônia e dióxido de carbono não reagidos, e na líquida se têm ureia, carbamato de amônio e água. No reator, NH_3 e CO_2 reagem para gerar mais carbamato e também energia, que por sua vez é utilizada na desidratação do próprio carbamato gerando ureia e

água. Uma corrente gasosa do reator se dirige ao *scrubber* e outra, líquida, se encaminha para o *stripper* (CHINDA, 2015).

No *scrubber*, os gases não reagidos que saíram do reator - NH_3 e CO_2 - são alimentados em contracorrente com solução de carbamato de amônio oriunda da seção de recuperação. Desta forma, os gases são condensados e enviados novamente ao condensador *pool*. Já a corrente líquida proveniente do reator - ureia, água, carbamato de amônio e subprodutos - se dirige ao *stripper*, onde é colocada em contato em contracorrente com o CO_2 da alimentação. Neste equipamento é realizada a decomposição do carbamato de amônio em CO_2 e NH_3 , fazendo uso de vapor no casco do equipamento. Assim se tem duas correntes de saída do *stripper*: uma gasosa com CO_2 e NH_3 seguindo para o condensador *pool*, e outra líquida com ureia, água e subprodutos seguindo para a seção de concentração (CHINDA, 2015). O diagrama da Figura 5 ilustra o processo *Stamicarbon*.

Figura 4 - Processo Stamicarbon



Fonte: autoria própria, com base em Chinda (2015)

Há duas principais diferenças entre o processo denominado convencional e o processo *Stamicarbon*. O segundo realiza o reciclo via correntes gasosas, o que reduz drasticamente a presença de água no reator. Além disso, plantas que operam o processo *Stamicarbon* possuem um balanço energético mais eficiente. Enquanto o

processamento convencional faz uso de calor em todos os equipamentos térmicos de forma separada e apenas uma vez, o processo *Stamicarbon* tem uso integrado do calor que alimenta processos subsequentes, reduzindo de forma considerável o gasto energético da planta (MEESEN; PETERSEN, 2005; ZHANG et al., 2005). Há ainda outras possibilidades de otimização para o processo *Stamicarbon* e alguns autores ainda atuam este tema.

Sikder, Afrose e Amin (2015) avaliaram o lado financeiro do processo *Stamicarbon*, fazendo uso do *software* de simulação Aspen HYSYS. Os autores conseguiram chegar a um valor de lucro máximo para o processo uma vez que todas as otimizações propostas fossem aplicadas. A pesquisa conclui que as ferramentas de simulação possibilitam o estudo do processo de forma clara e sem gastos com reações e experimentos físicos.

Simulações realizadas por Chinda et al. (2019) englobaram mais de 30 parâmetros industriais do processo *Stamicarbon*. Os autores utilizaram o *software* de simulação Aspen Plus para avaliar a síntese da ureia e obtiveram resultados similares aos dados industriais coletados. Os autores acreditam que o modelo gerado poderia ser utilizado tanto para otimização de processos já existentes quanto para a criação de novas unidade produtoras de ureia.

Alfian e Purwanto (2019) dedicaram sua pesquisa à busca por fontes de matéria-prima sustentáveis para a produção de ureia. Os autores constataram que a reforma a vapor convencional emite quantidades muito altas de CO₂ e buscaram outras fontes de hidrogênio para iniciar a cadeia de produção. Fizerem uso do *software* de simulação Aspen Plus para avaliar outras opções, como hidrólise da água e gaseificação de biomassa seguida da produção de amônia e finalmente a síntese de ureia. Os parâmetros usados pelos autores para comparar o processo foram custo e emissão de CO₂. Após análise dos cálculos, puderam concluir que a gaseificação de biomassa é uma solução que entrega redução de custos para produção de ureia “verde” e ainda promove redução considerável de toneladas de CO₂ emitido por tonelada de ureia produzida.

2.4.3 Pressão e Temperatura

Hamidipour, Mostoufi e Sotudeh-Gharebagh (2005) avaliaram o comportamento reacional com a variação da pressão no condensador *pool* e constataram a existência de um valor ótimo para a pressão no casco do equipamento. Isto porque se tem a reação de formação de carbamato de amônio como exotérmica, e um aumento de temperatura irá deslocar o equilíbrio no sentido dos reagentes. Além disso, como a reação de formação de ureia é endotérmica, um aumento na temperatura favorece a formação da ureia. Deste modo, o gráfico gerado pelos autores indica um pico onde a pressão é ótima e entrega valores máximos de produção de ureia.

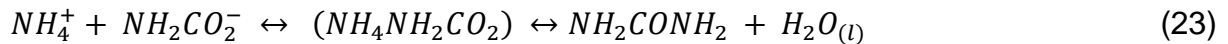
A pressão na qual atua o reator está diretamente relacionada com a temperatura: quanto maior a pressão, mais alta a temperatura, aumentando assim as taxas de reação e possibilitando um menor volume para o reator (CHINDA, 2015). A produção de ureia pelo processo *Stamicarbon* faz uso de pressões altas, na faixa entre 140 e 170 bar. Portanto, espera-se que o perfil de temperatura do processo também se encontre em faixas severas, variando em cada equipamento conforme se altera a pressão (CHINDA, 2015). No entanto, Isla, Genoud e Irazoqui (1993) indicam a necessidade de se manter a temperatura abaixo dos valores críticos para garantir maior conversão em ureia e segurança do processo contra corrosão.

O perfil de temperatura do processo é parâmetro fundamental para avaliação da corrosão nos equipamentos. Aumentos nos valores de temperatura indicam aumento na corrosão ativa. Acima de temperaturas críticas podem ocorrer ativações espontâneas de metais antes passivos (MEESSEN; PETERSEN, 2005).

2.4.4 Reações

As reações 21 – 23 representam a formação de íons na fase líquida do processo, são reversíveis, sendo as duas últimas bastante rápidas, podendo ser consideradas em equilíbrio quase que instantaneamente. Já a reação 23 é mais lenta e é tida como a etapa que controla a taxa de conversão do processo. A reação 21 é fortemente exotérmica, já as demais são endotérmicas e fazem uso do calor gerado na primeira embora ainda sejam supridas de calor por corrente de vapor externa. O processo reacional não será regulado somente pela termodinâmica. Em se tratando

de um reator bastante complexo, deve-se avaliar também a dinâmica dos fluidos envolvidos e a cinética das reações 21 - 23 (DENTE et al., 1992; ZHANG et al., 2005).



Algumas reações paralelas são de alta relevância para a eficiência do processo de síntese da ureia. Aqui serão tratadas a hidrólise da ureia na Equação 24 e a formação de biureto a partir de ureia na Equação 25: ambas ocorrem no vaso reacional e nos estágios subsequentes.



Um processo de síntese de ureia bem ajustado deverá minimizar a ocorrência destas reações, uma vez que decompõem o composto de interesse final, a ureia. Pode-se perceber que a hidrólise da ureia é a reação reversa da síntese, estando no reator em equilíbrio. No entanto é importante destacá-la porque nas seções posteriores ao vaso racional há a retirada de NH_3 e CO_2 do meio, reduzindo a concentração de ambos e deslocando o equilíbrio no sentido de decomposição da ureia. Neste sentido, há um entendimento de que altas temperaturas devem ser evitadas. Logo, espera-se que nas seções de *downstream* não haja longos períodos de residência do produto em regiões de alta temperatura, impedindo, assim, altas taxas de hidrólise da ureia (MEESSEN; PETERSEN, 2005).

2.4.5 Biureto

A reação representada na Equação 24 produz um componente chamado biureto, que é a condensação de dois monômeros equivalentes de ureia. Este produto é tóxico para plantas e deverá estar presente em quantidades mínimas na formulação final do fertilizante. Esta reação está em equilíbrio no vaso reacional e a alta concentração de NH_3 no meio desloca o equilíbrio no sentido de formação de ureia. Já nas seções subsequentes, onde o NH_3 é retirado, o equilíbrio é deslocado no sentido de formação de biureto. A taxa com a qual o biureto é formado depende da cinética da reação e as medidas para evitar a sua formação serão as mesmas da hidrólise da ureia: evitar a exposição a altas temperaturas por períodos estendidos para que não se alcance a energia de ativação da reação (MEESSEN; PETERSEN, 2005). Mais uma vez a otimização do processo é primordial para evitar altas concentrações de biureto no produto final, e algumas pesquisas tratam do assunto com profundidade.

Em sua modelagem da síntese de ureia, Hamidipour, Mostoufi e Sotudeh-Gharebagh (2005) avaliaram parâmetros que poderiam influenciar na concentração final de biureto. Modelando os equipamentos do processo *Stamicarbon*, os autores avaliaram uma redução de 10% no nível de líquido no condensador *pool*, o que reduz a área de troca térmica no equipamento e, portanto, a formação de carbamato. Deste modo há um fluxo maior de gases - NH_3 e CO_2 - para o reator, o que gera um aumento na produção de ureia. A grande concentração de ureia presente no meio junto com a energia liberada pela reação de síntese torna o ambiente propício para a formação de biureto. Os cálculos demonstraram que após menos de 10 minutos da alteração do nível de líquido no condensador *pool* já se podia notar um aumento na concentração de biureto no reator.

Nos estudos de Bispo, Pessoa e Souza (2021), foram utilizadas rotinas já existentes no *software* de simulação Aspen Plus, em conjunto com equações cinéticas de formação de carbamato, biureto e ureia para a síntese da própria ureia. O estudo teve por objetivo a criar uma metodologia que pudesse ser utilizada para otimizar o processo de síntese de ureia através do processo *Stamicarbon*. Os resultados obtidos foram comparados a resultados da literatura apresentaram coesão. Quando comparados a valores da literatura apresentaram erros menores que 5%.

3. METODOLOGIA

No intuito de viabilizar uma planta que converta resíduos sólidos urbanos em ureia no município do Rio de Janeiro, foi realizada uma revisão dos dados referentes a RSU coletados em toda a cidade. Além disso, foi feita uma extensa revisão bibliográfica de todos os processos envolvidos para avaliar outros estudos que lidaram com a simulação destes processos.

Uma parcela dos números retirados da pesquisa de RSU coletados foram usados como valores de entrada do primeiro processo simulado (cerca de 25% da média anual), a gaseificação. Os valores de saída da simulação de gaseificação foram aplicados na segunda simulação, síntese de amônia. E por fim, os valores de saída da síntese de amônia foram aplicados na simulação do processo Stamicarbon, para produção de ureia.

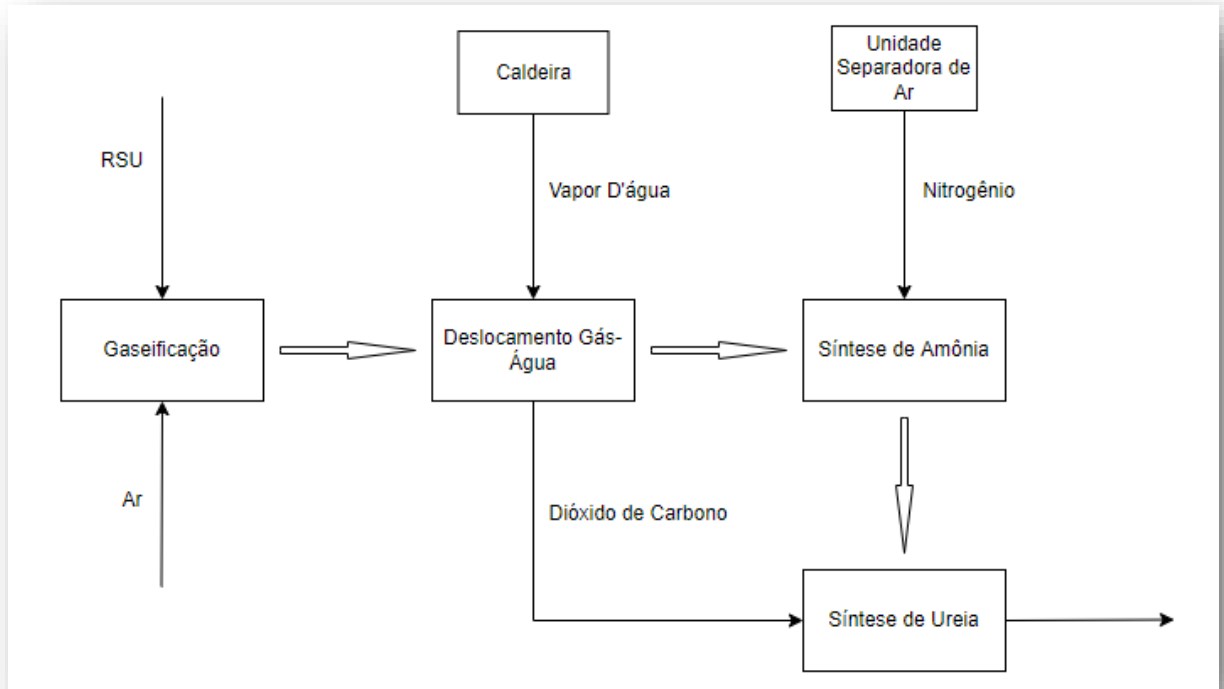
Após a conclusão das simulações, foram realizadas duas diferentes análises: econômica e ambiental. Para realização de ambas foram utilizados os valores encontrados na pesquisa inicial e na simulação, além de preços atuais dos componentes produzidos e avaliação de gases gerados para fins comparativos.

Já em posse de todos os dados coletados tanto por pesquisa como pelas simulações e análises realizadas, foram tecidas as discussões e conclusões sobre a real viabilidade para aplicação desta unidade no município do Rio de Janeiro. Adicionalmente foi considerada a necessidade de demais estudos para complementar o estudo de caso em questão.

3.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO

A Figura 1 apresenta a unidade completa que está sendo proposta no presente trabalho. Os quatro principais blocos (gaseificação; deslocamento gás-água com separação de hidrogênio e dióxido de carbono; produção de amônia; e produção de ureia) foram simulados de forma independente.

Figura 5 - Diagrama de blocos da unidade proposta



Fonte: autoria própria

O primeiro bloco usou dados retirados da produção de RSU no município do Rio de Janeiro com caracterização do material oriunda da literatura. A gaseificação foi modelada usando ar como agente gaseificador, isto porque o uso de oxigênio puro elevaria a temperatura do reator a valores mais altos que irão prejudicar a produção dos gases de interesse. Uma mistura de ar e oxigênio poderia ser considerada para o processo, porém o valor do oxigênio puro no mercado é relevante e se optou por seguir com a aplicação do ar. Pesquisas futuras poderão investigar a otimização do processo de gaseificação através da mistura destes gases como agente gaseificador.

O bloco deslocamento gás-água está relacionado à conversão completa do monóxido de carbono presente na corrente gerada na gaseificação em dióxido de carbono. Para tal é necessária a produção de vapor d'água, que participará da reação com o CO. Apesar de não se simular o processo de produção de vapor, os dados relevantes para as análises econômicas desta planta foram estimados com base na literatura (SEIDER, 2016 e HE et al., 2020), de plantas reais e de valores oferecidos

como *input* no *software* de simulação. Desta etapa também será separado o CO₂ para envio ao processo de síntese de ureia, onde este irá reagir com amônia.

A terceira etapa é constituída pelo processo Haber-Bosch, com os parâmetros cinéticos obtidos na literatura (HUMPHREYS; LAN; TAO, 2021). Será assumido o uso dos catalisadores a base de ferro, magnetitas que proporcionam conversões de até 25% no reator. A corrente efluente de hidrogênio do processo de deslocamento gás-água é uma das entradas do processo, juntamente com uma corrente de nitrogênio. Esta segunda é oriunda de uma planta de separação do ar, onde se produz N₂ com grau de pureza necessário para o processo (YOUNG, A. F. et al., 2021).

As simulações dos blocos de separação de ar e de produção de vapor não foram realizadas. Os dados relevantes para o estudo que estão relacionados a estes sistemas foram retirados de fontes da literatura (YOUNG, A. F. et al., 2021; HE et al., 2020), estimados com base em plantas reais e obtidos através de seus valores no mercado.

O quarto e último bloco simulado é referente ao processo Stamicarbon, onde é feita a síntese da ureia. Assim como para os demais processos, a simulação foi baseada em parâmetros atuais utilizados pela indústria (DENTE et al., 1992; ZHANG et al., 2005; CHINDA, 2015; MEESEN; PETERSEN, 2005; HAMIDIPOUR, 2005).

4. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO URBANO (RSU)

Utilizou-se então os dados de caracterização gravimétrica do RSU do município do Rio de Janeiro, retirados do Plano Municipal de Gestão integrada de Resíduos Sólidos do Rio de Janeiro (2021). E foi assumido, que materiais recicláveis como papel, vidro, metal e plástico foram separados e enviados para o processo de reciclagem, restando do RSU original a fração orgânica, tecidos, couro e madeira, que podem ter sua caracterização universal aproximada para valores constantes segundo o trabalho de Oliveira et al. (2019).

Deste modo foi possível realizar uma estimativa bastante válida para a caracterização elementar de RSU na cidade do Rio de Janeiro. A Tabela 2 reflete os resultados obtidos.

Tabela 2 - Caracterização do RSU na cidade do Rio de Janeiro

Caracterização RSU - Município do Rio de Janeiro								
Composição RSU		Fração Orgânica	Tecidos	Couro	Madeira	Soma	Percentual Seco (wt%)	Percentual abs (wt%)
	wt%	52,78%	2,38	0,34%	0,49%			
	Umidade	0,7	0,1	0,1	0,015			
	Kg(Seco)	15,83528	2,145301	0,30553	0,485525	18,7716		
C	wt%	0,48	0,55	0,6	0,495			
	Kg	7,600933	1,179916	0,18332	0,240335	9,2045	49,03%	16,44%
H	wt%	0,064	0,066	0,08	0,06			
	Kg	1,013458	0,14159	0,02444	0,029132	1,20862	6,44%	2,16%
N	wt%	0,026	0,046	0,1	0,002			
	Kg	0,411717	0,098684	0,03055	0,000971	0,54193	2,89%	0,97%
S	wt%	0,004	0,002	0,004	0,1			
	Kg	0,063341	0,004291	0,00122	0,048553	0,11741	0,63%	0,21%
O	wt%	0,376	0,312	0,116	0,427			
	Kg	5,954064	0,669334	0,03544	0,207319	6,86616	36,58%	12,26%
Cinzas	wt%	0,05	0,025	0,1	0,015			
	Kg	0,791764	0,053633	0,03055	0,007283	0,88323	4,71%	1,58%

Fonte: autoria própria, com base em dados do PMGIRS-RJ (2021) e de Oliveira (2019)

5. SIMULAÇÕES

Todas as simulações foram realizadas utilizando o *software* Aspen Plus v12.0 e visaram representar da forma mais próxima possível as correntes e configurações de equipamentos utilizados nos processos observados na indústria. Vale ressaltar que todas as simulações foram realizadas para processos estacionários e contínuos.

5.1 SIMULAÇÃO DAS ETAPA DE GASEIFICAÇÃO E DESCOLAMENTO GÁS-ÁGUA

A primeira demanda do *software* é o preenchimento dos componentes que serão utilizados para a simulação do processo. Nesta etapa é importante ressaltar a diferença entre os componentes “convencionais” e os “não-convencionais”. Para o primeiro caso, todas as propriedades dos componentes já estão presentes na base de dados do *software*. Já para o segundo caso é necessário fornecer a caracterização do material para que o *software* possa estimar as suas propriedades e utilizá-las durante a simulação.

Para esta caracterização é necessário fornecer três diferentes tipos de análises que especificam o componente: “Proxanal”, “Ultanal” e “Sulfanal”. Os dados fornecidos são oriundos dos dados estimados na Tabela 2 conforme proposto por de Oliveira, J. F., et al (2019). A Tabela 3 indica os valores inseridos no *software* para análise “Ultanal” do RSU representado no processo.

Tabela 3 - Estimativa de análise elementar de RSU da cidade do Rio de Janeiro

Análise Elementar Aplicada ao Software	
Elemento	Percentual Seco (wt%)
C	49,03
H	6,44
N	2,61
S	0,63
Cl	0
O	36,58
Cinzas	4,71

Fonte: autoria própria com base em de Oliveira, J. F., et al. (2019)

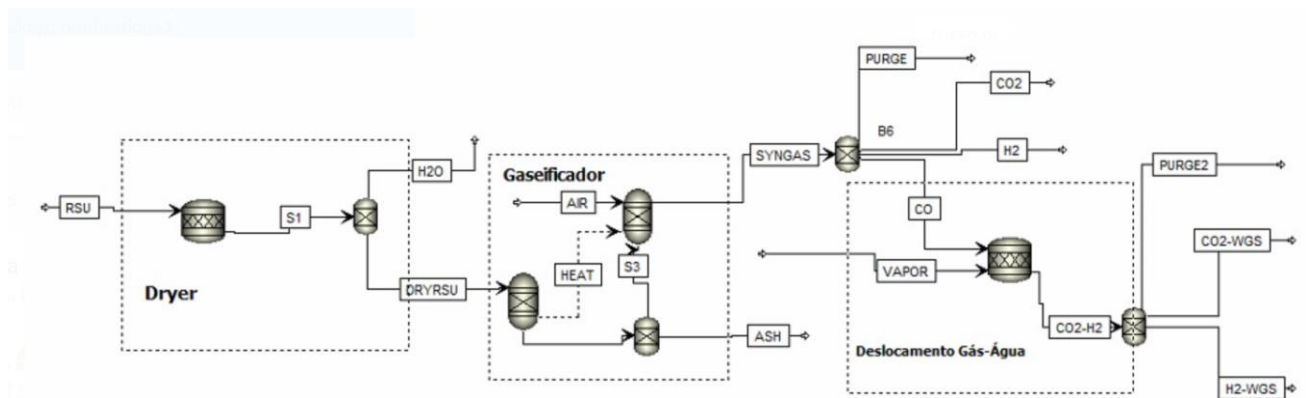
Foi considerada para a corrente de entrada do processo uma umidade de 8,32%, que foi inserida na análise “Proxanal”. Para análise “Sulfanal” foi considerado

que todo enxofre presente no resíduo é orgânico, logo o valor inserido na análise foi o mesmo do apresentado na Tabela 3 para enxofre.

Uma vez que todos os componentes e suas propriedades já estão determinadas, segue-se para a definição do pacote termodinâmico. Para o processo de gaseificação foi utilizado o modelo de Peng-Robinson, método que foi capaz de atender às demandas da simulação e gerar resultados condizentes com a literatura (NIKOO, M.B. e MAHINPEY, N., 2008).

Uma vez concluídos os *inputs* da aba “Properties”, pode-se seguir para a elaboração do fluxograma. Este contará com uma seção de secagem e outra de gaseificação. Os equipamentos e correntes utilizados estão ilustrados na Figura 6.

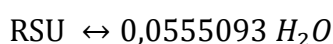
Figura 6 - Fluxograma de Gaseificação e Deslocamento gás-água



Fonte: autoria própria

As duas primeiras áreas delimitadas por linhas pontilhadas no fluxograma tem por intuito simular as seções de um único equipamento, o gaseificador. São descritos no software de formas individuais, porém na realidade os processos de secagem, combustão e gaseificação ocorrem de forma contínua e concomitante em um vaso reacional.

O primeiro bloco, destacado com a linha pontilhada, é denominado secagem e este conta com um reator do tipo “RStoich” a pressão de 1 bar e temperatura de 100 °C. A reação recebe como *input* a estequiometria descrita na Equação 26, esta análise supõe um valor unitário para a massa molar do RSU que é dividida pela massa molar da água para se obter uma estimativa da estequiometria de reação.



(26)

A reação aplicada ao reator tem conversão programada para 8,32%, este é obtido através da divisão do fluxo mássico de água na biomassa pelo fluxo mássico total de biomassa. O primeiro é obtido multiplicando a umidade do resíduo pelo fluxo de entrada dele mesmo e o segundo é determinado pelo problema, 100000 Kg/h. Esta análise matemática visa garantir que toda a água é retirada do RSU ao final da etapa de secagem.

Para o bloco de secagem será ainda indicada uma nova análise “Proxanal” na qual a umidade do RSU será de 0%. As demais análises seguem sem alterações e nesta etapa não será necessária qualquer descrição para o componente “Cinzas”.

Após o reator, foi colocado um vaso separador que simula a retirada da água - que agora se encontra na forma de vapor - da corrente de RSU. A pressão de atuação segue sendo 1 bar e a temperatura da corrente é de 100 °C. A corrente de RSU seca segue então para a seção de gaseificação.

O segundo bloco se inicia com um reator do tipo “RYield” que irá decompor o RSU em seus componentes elementares. Este bloco é programado com temperatura de 700 °C e pressão de 1 bar (BASU, 2013 e NEATHERY, 2010). Os rendimentos aplicados ao bloco são semelhantes aos dados aplicados na análise “Ultanal”. Neste bloco foram dados novos inputs para as análises elementares dos componentes “não-convencionais”: para o RSU todos os componentes foram alterados para 0 em todas as análises; já para o componente “Cinzas” todos os componentes receberam o valor de 100 no espaço dedicado a “ASH”.

Duas correntes saem deste reator: uma de energia e outra de material. A primeira segue para o segundo reator do bloco e será a fonte de calor para o segundo processo. Já a segunda segue para um separador sólido-gás, como um ciclone, onde as cinzas são retiradas da corrente que seguirá para o segundo reator do bloco. Neste momento a pressão do sistema segue sendo 1 bar, porém a temperatura aumenta para 700 °C.

O segundo reator do bloco gaseificador é do tipo “RGibbs”, este visa simular a seção de gaseificação do equipamento. Logo são realizados cálculos de minimização da energia de Gibbs para os possíveis componentes e então é gerada a composição da corrente de saída (NIKOO, M.B. e MAHINPEY, N., 2008). Neste reator há uma entrada de ar, que é utilizado como agente gaseificante no processo. A demanda de

ar foi considerada de acordo com a temperatura final do processo: a vazão mássica é tal que a temperatura do processo atinja os 750 °C (BASU, 2013 e NEATHERY, 2010).

Após a saída do reator, a corrente passa por um *componente splitter* que a divide em 4 correntes: uma de hidrogênio, outra de dióxido de carbono, uma terceira de monóxido de carbono e uma purga dos demais componentes. Este bloco de simulação foi aplicado no intuito de reproduzir de forma simplificada um sistema *Pressure Swing Adsorption* (PSA). A corrente de CO segue para a seção de deslocamento gás-água. Nesta etapa foi colocado um reator do tipo “RStoich” e atuando conforme Equação 17, no entanto a vazão de vapor está em excesso. A reação ocorre conforme descrito por Ryu (2010), com temperatura de 360 °C e pressão atmosférica, obtendo uma conversão de 92%.

Nesta etapa existe uma fonte de vapor – caldeira - que fornece tanto calor quanto vapor d’água para o processo de deslocamento gás-água. Apesar de não estar presente na simulação a caldeira será considerada em análises econômicas e ambientais. A adição da corrente de vapor ao sistema se deu através da uma corrente de entrada, especificada a pressão atmosférica e na temperatura da reação.

A corrente de saída do reator de deslocamento gás-água segue para um novo *component splitter*, que gera três correntes: uma de hidrogênio puro, outra de dióxido de carbono puro e uma terceira que é composta por CO residual e principalmente água não reagida. Este bloco também visa simular um sistema PSA simplificado. Deste modo, pode-se realizar a mistura das correntes de hidrogênio, que seguem para o processo Haber-Bosch, e a mistura das correntes de CO₂, que segue para o processo Stamincarbon.

As vazões de entrada e saída desta etapa além de suas propriedades como temperatura e pressão estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Entradas e Saídas da etapa de Gaseificação e Deslocamento gás-água

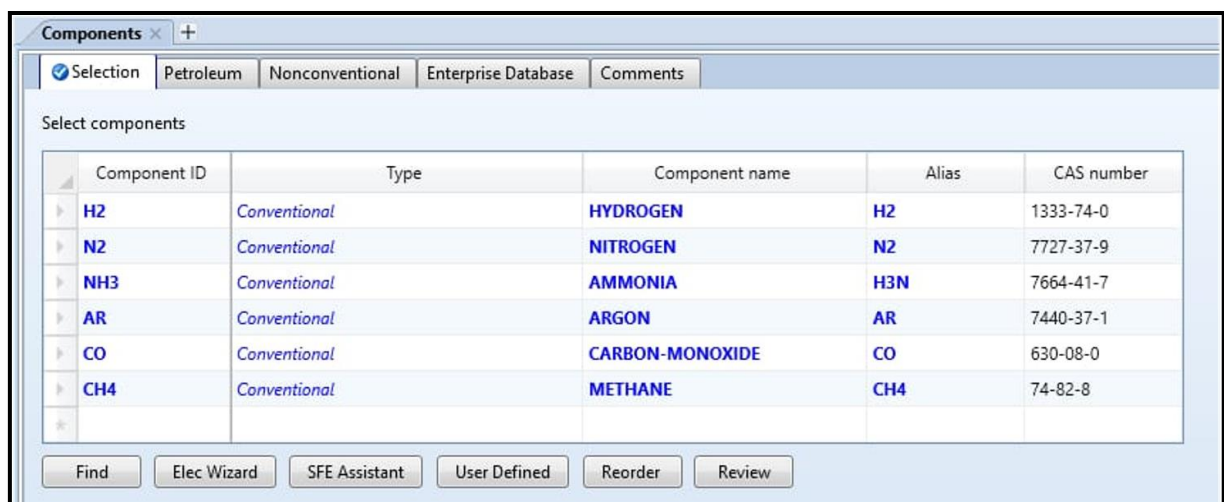
Gaseificação e WGS	Vazão Mássica (Kg/h)	Temperatura (C)	Pressão (bar)
<i>Entrada Biomassa</i>	100000	25	1
<i>Entrada Ar</i>	184200	25	1
<i>Entrada de Vapor</i>	55487,1	360	1
<i>Saída H2</i>	10691,03	750	1
<i>Saída CO</i>	6883,14	360	1
<i>Saída CO2</i>	153140,2	750	1

Fonte: autoria própria, com base nas simulações feitas no software Aspen Plus

5.2 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE AMÔNIA

O primeiro passo desta simulação foi a adição dos componentes que fizeram parte da simulação. A Figura 7 foi retirada da janela “Components” do *software* de simulação e apresenta todos os componentes presentes na simulação. O argônio está presente no ar e é inerte, já o monóxido de carbono e o metano estão presentes em frações pequenas e não tem atuação relevante nesse processo.

Figura 7 - Janela “Components” do Aspen Plus v12.0 para o processo de produção de amônia



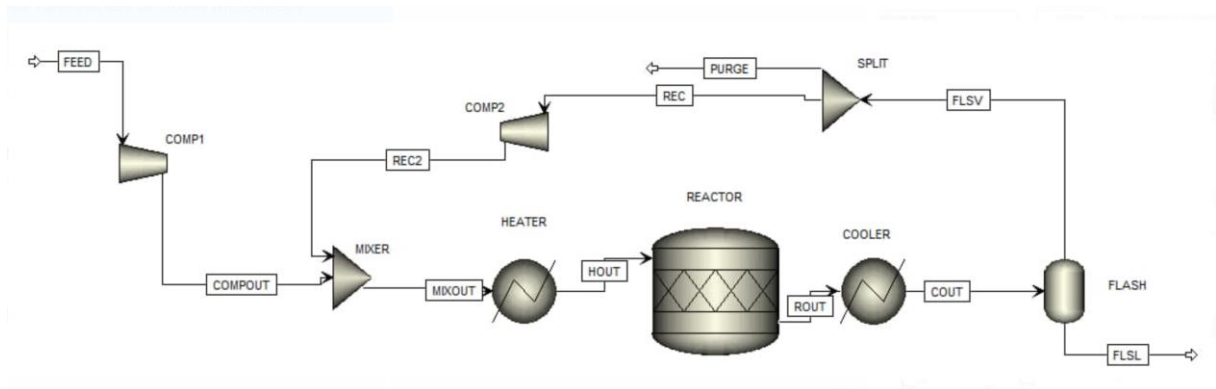
Fonte: Software de simulação Aspen Plus

Neste estágio da simulação todos os componentes presentes são “convencionais”, logo todas as propriedades já estão presentes e se segue para a janela “Methods”. Nesta seleciona-se o pacote termodinâmico que será aplicado na

simulação: para a síntese de amônia o método escolhido foi Peng-Robinson. Este método é capaz de entregar valores comparáveis a realidade dos equipamentos para as variáveis termodinâmicas do problema dadas as condições às quais o sistema é submetido, segundo estudo realizado por Amin (2013).

Uma vez que foram concluídas as etapas citadas, pode-se dar início à montagem do fluxograma. A Figura 8 indica o processo com reciclo de gases não reagidos. Isto porque a conversão proposta na literatura para o reator foi de 25% (HUMPHREYS, J., LAN, R. e TAO, S., 2021). Neste momento vale ressaltar que a simulação considera toda a amônia produzida na fase líquida.

Figura 8 - Fluxograma da síntese de amônia



Fonte: Software de simulação Aspen Plus

Antes da entrada no reator há um compressor e um aquecedor. Estes equipamentos estão presentes para garantir pressões e temperaturas nos valores necessários para que a reação ocorra nas condições reportadas na literatura: 550 °C e 200 atm, de acordo com o que foi descrito por Chagas (2007) e Humphreys, Lan e Tao (2021). A reação programada no reator do tipo “Stoich” é a representada pela Equação 18, esta conta com conversão de 25% do nitrogênio que entra no reator.

Após a saída do reator, a corrente se encontra a cerca de 600 °C e deverá ser resfriada para, em seguida, entrar no vaso de flash onde ocorrerá a separação entre a fase líquida, rica em amônia, e a fase vapor, rica nos gases não reagidos que irão recircular pelo sistema.

O reciclo conta com uma purga e um segundo compressor, visando garantir que a corrente reciclada irá entrar em contato com a corrente de entrada na mesma

pressão, evitando assim retorno do produto tanto para o reciclo quanto para o primeiro compressor.

As vazões de entrada e saída desta etapa além de suas propriedades como temperatura e pressão estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5 - Entradas e Saídas da etapa de síntese de amônia

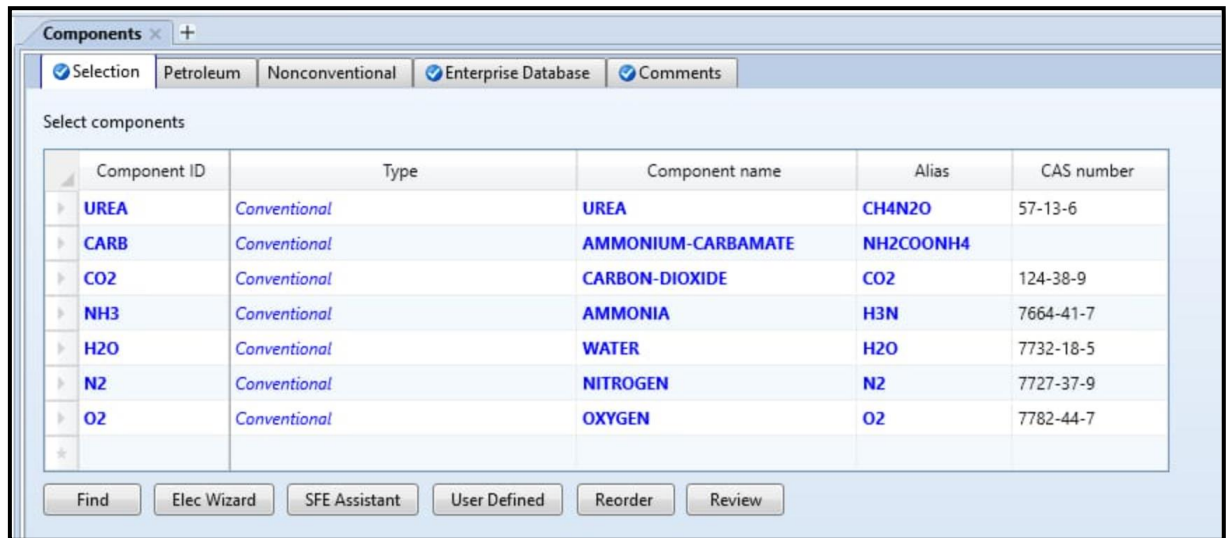
Amônia	Vazão Mássica (Kg/h)	Temperatura (C)	Pressão (bar)
<i>Entrada H2</i>	10392,9	250	25
<i>Entrada N2</i>	48278,4	250	25
<i>Saída NH3</i>	48414,9	35	205

Fonte: autoria própria, com base nas simulações feitas no software Aspen Plus

5.3 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UREIA

A simulação do processo de síntese de ureia foi baseada em um *template* já presente no *software* de simulação. Neste caso foi considerado um sistema sem queda de pressão e formação de ureia apenas em fase líquida. Assim como nas demais simulações, o primeiro passo é a identificação dos componentes que farão parte da simulação. A Figura 9 foi retirada da janela “Components” do *software*.

Figura 9 - Janela “Components” Aspen Plus v12.0 para o processo de produção de ureia



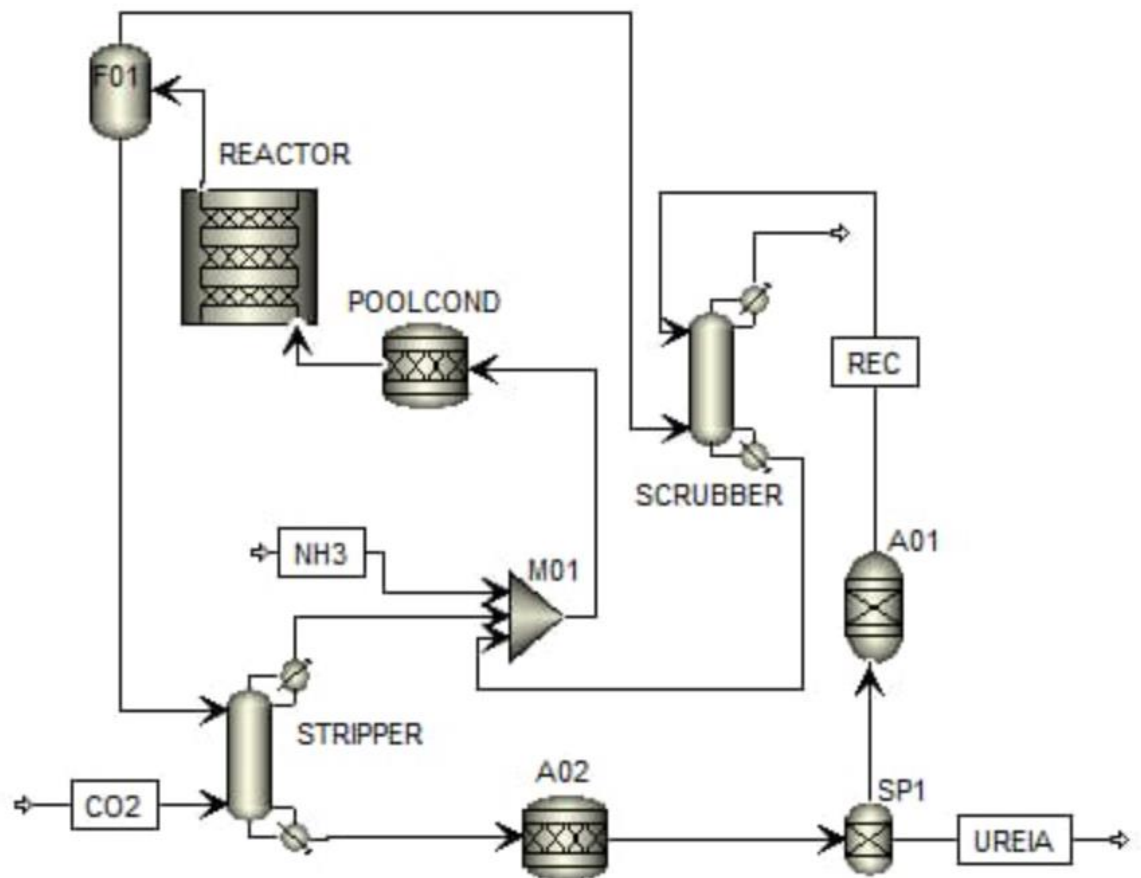
Fonte: Software de simulação Aspen Plus

Assim como na síntese da amônia, para o processo de produção da ureia todos os componentes presentes são do tipo “convencionais” e todas as informações necessárias para realizar a simulação já estão presentes na base de dados do simulador.

Nesta etapa da simulação foi utilizado como pacote termodinâmico o modelo SR-Polar (equação de Redlich-Kwong com modificação de Schwarzenuber e Renon – função alfa e translação volumétrica). O modelo é aplicável a misturas polares e apolares, misturas não-ideais e é recomendado para processos a altas temperaturas e pressões, características inerentes ao processo Stamicarbon de síntese de ureia.

O *template* proposto pelo *software* já entrega um fluxograma de síntese de ureia baseado no processo Stamicarbon, com *stripper*, condensador *pool*, reator e *scrubber*, além de uma seção de recuperação mais simplificada, para reciclo do carbamato na corrente de saída de ureia. A Figura 10 foi retirada do *software* de simulação Aspen Plus v12.0 e representa o fluxograma do processo.

Figura 10 - Fluxograma processo Stamicarbon



Fonte: autoria própria

A entrada de CO₂ no processo ocorre no *stripper*. Neste equipamento é promovido o contato em contracorrente entre a fase gasosa e a fase líquida. No topo do equipamento há a entrada da fase líquida oriunda do reator, rica em ureia e contendo carbamato, dióxido de carbono e amônia (CHINDA, 2015).

A simulação desta etapa é dada pelo bloco chamado RadFrac com 10 estágios, sendo a entrada de CO₂ no primeiro estágio e a entrada da fase líquida no estágio 10. Toda a simulação do processo Stamicarbon ocorre na mesma pressão de 136,5 atm, sendo essa a pressão de operação deste bloco em todos os seus estágios (CHINDA, 2015).

O condensador *pool* foi aproximado por um reator do tipo "RStoich" atuando a temperatura de 167 °C e na pressão do sistema (HAMIDIPOUR, MOSTOUFI e

SOTUDEH-GHAREBAGH, 2005 e CHINDA, 2015). Neste bloco foi programada apenas a reação de conversão da amônia e CO₂ em carbamato de amônio, segundo Equação 19. Além disso, a conversão considerada para o bloco foi de 38%, de acordo com os resultados obtidos em simulação por Sazali, R. (2007).

Para modelar o reator do processo, foi utilizado o bloco “RPlug”. Este foi programado como um reator adiabático com comprimento de 28,956 m e diâmetro de 2,2921 m, segundo o *template* utilizado para a simulação. O reator considera como fases válidas o vapor e o líquido, e atua na pressão do sistema sem quedas de pressão previstas. Neste bloco ocorrem quatro reações, representadas pelas Equações 19 e 20 e suas formas reversíveis. A cinética da Equação 19 apresenta é altamente exotérmica e rápida, seu equilíbrio é velozmente atingido no reator. Já a Equação 20 apresenta taxa de reação lenta e o equilíbrio não é atingido no reator.

As quatro reações têm programação do tipo “reação cinética” e ocorrem em fase líquida. Para modelagem da cinética destas reações foi utilizada uma sub-rotina chamada “USURA”, que considera o equilíbrio em termos de coeficiente de fugacidade uma vez que uma equação de estado foi utilizada como modelo termodinâmico (ASPENTECH, 2012). Para a Equação 19, temos a constante de equilíbrio dada pela Equação 27:

$$K_1 = \exp \left\{ \frac{-(G_{CARB}^0 - 2G_{NH_3}^0 - G_{CO_2}^0)}{RT} \right\} \left(\frac{P}{P^0} \right)^2 \left[\frac{\phi_{NH_3}^2 \phi_{CO_2}}{\phi_{CARB}} \right] \quad (27)$$

onde:

T – Temperatura

P – Pressão

R – Constante dos Gases

P⁰ – Pressão de referência (1 atm)

G⁰_i – Energia livre de Gibbs de gás ideal do componente i a T e P⁰

ϕ_i – Coeficiente de fugacidade do componente i a T, P e x

x – Vetor de frações molares

A Equação 20 pode ser descrita com relação semelhante, porém serão utilizados os dados para os componentes desta reação. Além de ser avaliada na temperatura e pressão do sistema ao qual os componentes estão submetidos. As Equações 28 e 29 descrevem a taxa com que ocorrem as Equações 19 e 20 respectivamente (ASPENTECH, 2012).

$$Taxa_1 = k_1(x_{NH_3}^2 x_{CO_2} - \frac{x_{carb}}{K_1}) \quad (28)$$

$$Taxa_1 = k_2(x_{carb} - \frac{x_{ureia} x_{H_2O}}{K_2}) \quad (29)$$

onde:

x_i – fração molar do componente i

k_i – constante de cinética do componente i

K_i – constante de equilíbrio do componente i

Para a Equação 20 é recomendado que se ajuste a constante de equilíbrio (K_2) para as informações da planta de trabalho, no entanto uma aproximação válida para este valor é dada pela Equação 30 (ASPENTECH, 2012).

$$K_2 = (1,5 \times 10^8) \exp \left(\frac{-(100 \times 10^6)}{RT} \right) \quad (30)$$

onde:

V^L – Volume molar de líquido

Após o bloco do reator, a corrente de saída passa por um vaso de flash que simula a retirada do reator em duas fases, líquida e vapor. A fase líquida se dirige de volta para o *stripper*, para entrar em contato com o CO_2 . Já a fase gasosa, rica em NH_3 e CO_2 , segue para o *scrubber*.

No *scrubber* a corrente gasosa oriunda do reator entra em contato com uma corrente líquida, rica em carbamato, vinda da seção de recuperação. Para simular este equipamento, também foi aplicada uma coluna do tipo "RadFrac", com 5 estágios e um refervedor do tipo *kettle*. A corrente na fase vapor é adicionada no primeiro estágio e a corrente na fase líquida é adicionada acima do quinto estágio. A configuração do refervedor foi escolhida como "Circulation without baffle" e o sistema também atua sem quedas de pressão.

A seção de recuperação conta com três equipamentos: um reator do tipo “RStoich” (A02), um vaso separador (SP1) e e outro reator do tipo “RGibbs” (A01). O primeiro reator atua a 72,4 °C e converte carbamato em amônia e CO₂. A conversão foi programada para 100% e a pressão é a mesma que a aplicada em todo o sistema.

O vaso separador atua como uma torre flash e têm por função separar os componentes de interesse para reciclo, CO₂ e NH₃, do componente final, ureia. Para tal, a corrente de saída para o reciclo é programada para receber uma fração igual a um dos componentes CO₂ e NH₃. Alguma quantidade de H₂O e ureia pode ser adicionada à corrente de reciclo por estratégia conservadora, porém para o componente de interesse final este valor idealmente deve ser baixo.

O segundo reator, do tipo “RGibbs”, também foi modelado para atuar a temperatura de 72,4 °C e somente em fase fluida. Foram adicionados como possíveis produtos CO₂, carbamato, ureia, N₂ e O₂. A opção de identificar possíveis produtos foi escolhida e a caixa referente ao “Hydrate Check” foi considerada como rigorosa. Ademais, os componentes ureia, N₂ e O₂ foram considerados como inertes, o que permite que este bloco transforme CO₂ e NH₃ em carbamato, que será introduzido no *scrubber*.

As vazões de entrada e saída desta etapa além de suas propriedades como temperatura e pressão estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6 - Entradas e Saídas da etapa de síntese de ureia

Ureia	Vazão Mássica (Kg/h)	Temperatura (C)	Pressão (bar)
<i>Entrada NH3</i>	48400	34	159,906
<i>Entrada CO2</i>	62845,07	100	138,274
<i>Saída Ureia</i>	85479,3	72,4	138,274

Fonte: autoria própria, com base nas simulações feitas no software Aspen Plus

6. DIMENSIONAMENTO E ANÁLISE ECONÔMICA

Esta seção descreve o dimensionamento e análise econômica de todos os equipamentos avaliados na simulação e da caldeira que fornece vapor para o processo de deslocamento gás-água. Apesar do dimensionamento dos diferentes equipamentos terem sido realizados a partir de variáveis distintas, toda a metodologia de análise econômica seguiu as orientações e correlações apresentadas por Seider, et al. (2016).

Porém, é importante ressaltar que as equações da literatura resultam em valores referentes ao ano de publicação. Para atualização destes valores, foi aplicado um coeficiente calculado através da divisão do “*Plant Cost Index*” do ano de referência da publicação e do ano atual. O index do ano de referência da publicação (2013) está descrito na própria literatura, já o index referente ao ano atual foi obtido através da literatura (Chemical Engineering Magazine, 2022). A revista publica atualizações mensais deste index, possibilitando reavaliação mensal dos custos. A Equação 31 descreve a correção no tempo para o custo de equipamentos:

$$C_t = \left(\frac{PCI_{Book}}{PCI_{Imp}} \right) \times C_b \quad (31)$$

onde:

C_t – Custo do equipamento corrigido no tempo

PCI_{Book} – Plant Cost Index descrito em Seider et al. (2016)

PCI_{Imp} – Plant Cost Index da data de implementação do projeto

C_b – Custo do equipamento calculado

Uma vez avaliados os custos dos equipamentos, foi realizada a análise econômica da planta. Nesta etapa foram calculados investimento fixo, custos diretos, custos indiretos, despesas gerais e custo total. O investimento fixo foi calculado somando o valor dos equipamentos com o capital de giro, porém o custo dos equipamentos é obtido multiplicando o somatório dos valores obtidos nos cálculos descritos pelo fator de Lang.

Este fator está diferenciado para o tipo de planta em questão, sendo que para o caso deste trabalho foi utilizado o valor para planta de processamento de sólidos e o valor para planta de processamento de fluídos. Isto porque a primeira etapa da planta simulada irá utilizar materiais sólidos e fluídos como corrente de entrada, enquanto as outras duas etapas estão tratando somente de gases e líquidos. A literatura indica um fator de Lang de 3,1 para a planta de processamento de sólidos e 4,74 para a planta de processamento de fluídos (SEIDER et al., 2016). O valor final dos equipamentos poderá ser calculado pela Equação 32:

$$Custo_{Equip.} = 1,05 \times (3,1 \times (Gaseif_{Equip.})) \times (4,74 \times (Amônia_{Equip.} + Ureia_{Equip.})) \quad (32)$$

onde:

$Gaseif_{equip.}$ – Somatório dos custos de equipamentos da etapa de gaseificação

$Amônia_{equip.}$ – Somatório dos custos de equipamentos da etapa de produção da amônia

$Ureia_{equip.}$ – Somatório dos custos de equipamentos da etapa de produção da ureia

Já o capital de giro foi calculado como 15% do investimento fixo total. Foram então calculados os custos diretos. Para matéria prima foi assumido custo zero, uma vez que o projeto visa destinar um resíduo. Para custo de mão de obra a literatura indica uma fórmula que têm como variável de interesse o número de equipamentos na planta (TURTON et al., 2009). A Equação 33 indica o cálculo realizado.

$$C_{MO} = (\sqrt{(6,29 + (0,23Num_{Equip.}))}) \times 12435 \quad (33)$$

O custo atrelado a supervisão técnica foi assumido como 15% do valor total de mão de obra. Para custo de utilidades, foi multiplicada vazão da utilidade pelo número de horas que a planta atua, pelo nível de produção da planta (100%) e pelo preço da utilidade. Foi assumida uma atuação de 7.920 horas por ano para planta, isto é, onze meses por ano com três turnos de 8h por dia. Para o caso de gás natural, o valor final foi multiplicado por um fator 3, que visa contabilizar o gasto com gás na

caldeira, já que só há valores de gasto de utilidade para o trocador de calor do tipo “*Fired Heater*”.

As separadoras localizadas após os reatores de gaseificação e deslocamento gás-água foram consideradas como torres de adsorção pressurizadas. O custo de adsorventes foi calculado multiplicando o preço do adsorvente pela massa utilizada, pelo número de vasos e pelo número de trocas de adsorventes no ano. A este custo foi somado o gasto com catalisador para o reator de deslocamento gás-água, que foi calculado de forma semelhante ao cálculo de adsorventes. Não foi considerado custo de disposição de efluentes, uma vez que as purgas do processo são cinzas e correntes ricas em nitrogênio.

Manutenção e reparos foram assumidos como 6% do custo total de equipamentos, já multiplicados pelos fatores de Lang. E suprimentos operacionais foi considerado como sendo 15% do valor atribuído para manutenção e reparos. Para encargos de laboratório também foi considerado um valor de 15% do valor total de mão de obra. Por fim, patentes e royalties foram considerados como 3% do valor do custo total (TURTON et al., 2009).

Os custos indiretos considerados são divididos em três partes: empacotamento e estocagem, impostos locais e seguro. Para o empacotamento e estocagem foi considerado um custo de 60% do valor representado pelo somatório de mão de obra, supervisão técnica e manutenção e reparos. Para impostos locais se considerou um valor de 1,5% do custo total de equipamentos, já multiplicados pelos fatores de Lang aplicados. E para o custo de seguro foi considerado um valor de 0,5% do custo total de equipamentos, já multiplicados pelos fatores de Lang aplicados (TURTON et al., 2009).

Por último foram avaliadas possíveis despesas gerais, e esta categoria também se dividiu em três principais partes: custo administrativo, distribuição e venda dos produtos e pesquisa e desenvolvimento. O custo administrativo foi considerado como 25% do custo de empacotamento e estocagem. Para distribuição e vendas de produtos se assumiu um valor de 10% do custo total da planta, enquanto para pesquisa e desenvolvimento se considerou um valor de 5% do custo total da planta (TURTON et al., 2009).

6.1 SECADORA

Para o dimensionamento da secadora é necessário apenas a determinação da vazão mássica que evapora no equipamento. Para este foi assumido um valor conservador de 10% da massa de entrada total, este é maior do que o entregue pelo simulador. Uma vez em posse deste dado, foi ajustada a sua unidade para lb/h, conforme demandado pela literatura, e então aplicado à Equação 34, onde C_p é o custo de implementação do equipamento (SEIDER et al., 2016):

$$C_p = \exp (8,5133 + 0,9847(\ln(W)) - 0,056(\ln(W)^2)) \quad (34)$$

onde W expressa a vazão mássica de evaporação do equipamento e, segundo os autores, não deverá ser maior do que 3000 lb/h. Uma vez que o valor obtido para vazão mássica se encontra acima deste limite, foi necessário dividir a corrente em sete partes iguais e realizar o cálculo de custo para 7 secadores.

No fluxograma da simulação há um *component splitter* após a secadora. Este é apenas uma ferramenta utilizada no software para se separar o vapor d'água da corrente de interesse. Na realidade esta separação ocorre na própria secadora e, portanto, não houve necessidade de se avaliar o custo de um equipamento específico para esse fim.

6.2 VASOS REACIONAIS

Durante a simulação de todo o processo foram constatados oito blocos que atuam como vasos reacionais. Sendo três deles na etapa de gaseificação, um na etapa de síntese de amônia e quatro no processo *Stamicarbon*. Para estes equipamentos o dimensionamento se deu fazendo uso da vazão de entrada dos equipamentos, fornecido pelo simulador, e do tempo de residência nos vasos, fornecido pela literatura. Realizando a multiplicação de um valor pelo outro é possível calcular o volume do vaso em questão.

Para a obtenção do diâmetro do vaso, foi utilizada a equação de volume assumindo fundo e topo circulares e uma relação entre diâmetro e altura (d/ha) igual

a um terço. Por fim, a fórmula foi reorganizada para utilizar o valor de volume previamente encontrado e evidenciar o diâmetro do vaso. As Equações 33 e 34 indicam a fórmula de volume utilizada e sua forma reorganizada, respectivamente:

$$V = \pi x \frac{d^2}{4} x ha \quad e \quad ha = 3d \quad (33)$$

$$d = \sqrt[3]{\frac{4 x V}{3 x \pi}} \quad (34)$$

onde:

V – Volume em Ft³

d – diâmetro em Ft

ha – altura em Ft

Os valores de dimensão foram calculados em pés, uma vez que os cálculos de análise econômica utilizam formulações nesta unidade. Ao final das avaliações os resultados foram convertidos e apresentados no Sistema Internacional de Unidades.

O primeiro vaso avaliado foi o gaseificador. Este foi simulado fazendo uso de dois blocos que simulam duas seções de um gaseificador. O primeiro bloco diz respeito à seção de combustão e o segundo à seção de gaseificação propriamente dita. Nesta etapa foi considerado em um tempo total de residência para o processo de cerca de 600 segundos (AGU et al., 2019). No entanto, o tempo de residência na seção de gaseificação é consideravelmente menor, já que a corrente se encontra na fase gasosa e ainda é arrastada pelo agente gaseificante. Logo, foi assumida uma proporção de 50:1 no tempo de residência dos vasos. Há necessidade desta consideração, uma vez que a simulação entrega vazões de entradas distintas para as seções. Portanto é estimado um custo para cada seção e seu somatório resulta no custo aproximado do reator de gaseificação.

Mesmo com menor tempo de residência, as dimensões do bloco de gasificação ficaram muito grandes. Isto porque a vazão de entrada do bloco de gaseificação é bastante elevada. Optou-se então pela divisão da vazão de entrada deste bloco em oito partes iguais, esta opção foi tomada para manter o diâmetro dos vasos menor que 5 metros já que este foi o limite máximo aceito na análise para estes vasos.

O segundo vaso a ser dimensionado foi o vaso de deslocamento gás-água. Este recebe uma menor vazão, já que a corrente passou por um sistema de separação onde apenas uma pequena parte, rica em monóxido de carbono, chega ao reator. Porém, esta vazão ainda é grande o suficiente para que seja necessária a divisão da corrente em 4 partes iguais no intuito de manter o limite máximo de diâmetro de 5 metros, além disso foi considerado um quinto vaso para ser utilizado durante possíveis trocas do catalisador de um dos demais vasos, neste caso foi assumido um catalisador de cobre e óxido de zinco suportado em alumina. Budhi et al. (2018) estudaram a operação de reatores de deslocamento gás-água em seu artigo e indicaram tempos de residência próximos a 3 segundos. Indicaram ainda que maiores tempos de residência implicam em maior conversão de monóxido de carbono. Portanto foi aplicado a este vaso um tempo de residência de 6 segundos.

Para o reator Haber-Bosch, de síntese de amônia, foi avaliado um tempo de residência de 180 segundos (HIMSTEDT et al., 2015). Este valor multiplicado pela vazão e resultou em valores de dimensão maiores que os demais vasos. Contudo, foi assumido somente um vaso, uma vez que este tipo de reator é projetado para grandes demandas e seu custo é muito alto visto suas pressões e temperaturas de operação.

O reator de síntese de amônia, *Pug-Flow*, foi simulado fazendo uso de dados cinéticos, segundo reações 27, 28, 29 e 30. Portanto, teve suas dimensões calculadas pelo próprio software de simulação, tornando necessária, apenas, a avaliação das dimensões do *pool condenser*, além dos reatores assumidos para a seção de recuperação.

De acordo com a literatura, o tempo de residência do *pool condenser* deverá ser três vezes menor do que o tempo de residência para o reator do processo *Stamicarbon* (CHINDA, 2015). Já que o dimensionamento do reator proposto foi realizado pelo próprio simulador, foi necessário buscar na literatura referências de tempo de residência para reatores do processo *Stamicarbon*. Segundo Sazali (2007), o tempo de residência de tal reator deverá ser maior do que vinte minutos. A autora acrescenta que a maioria dos processos atua com tempo de residência próximo aos 55 minutos.

Para o dimensionamento do *pool condenser*, portanto, foi assumido um tempo de residência de 15 minutos, já que este valor multiplicado por três entrega um

resultado que se apresenta dentro da faixa de atuação descrita para reatores do processo *Stamicarbon*.

O dimensionamento dos blocos de reação na seção de recuperação do processo *Stamicarbon* se apresentou de forma mais complicada. Uma vez que a simulação não é uma descrição exata da realidade do processo, não foi possível encontrar na literatura valores para o tempo de residência dos dois reatores propostos na seção de recuperação. Portanto, visando dimensioná-los para valores condizentes com o processo até então, foi assumido um valor de dez minutos para o tempo de residência de ambos, o que permitiu a obtenção de vasos com dimensões próximas a outros vasos do processo com vazões de entrada semelhantes.

O último vaso dimensionado foi a caldeira. Apesar de não ter sido simulada pelo *software*, é sabida a vazão de saída de vapor e, portanto, pode-se calcular o calor trocado por este equipamento através das Equações 35 e 36. Estas calculam calor necessário para aquecer a água até 100 °C e calor necessário para vaporizar a água, respectivamente:

$$Q = m a \times C_p \times \Delta T \quad (35)$$

$$Q = m a \times \lambda \quad (36)$$

onde:

$m a$ – massa

C_p – calor específico da água

λ – calor latente de vaporização da água

ΔT – variação de temperatura

Uma vez em posse do calor trocado para se aquecer e vaporizar toda a água necessária no processo, pode-se aplicar os cálculos para avaliação do custo da caldeira. Para tal, foi utilizada uma correlação apresentada por Seider et al. (2016), onde o calor trocado é variável da Equação 37:

$$C_p = 0,416 \times (Q^{0,77}) \quad (37)$$

onde:

C_p – custo total do equipamento

Q – Calor trocado no equipamento

Para os demais vasos reacionais já dimensionados, foram utilizadas fórmulas semelhantes, também oriundas de Seider et al. (2016), para cálculo do custo destes equipamentos. Para vasos verticais a baixas pressões – vaso de combustão, vasos de gaseificação e vasos de deslocamento gás-água - foram utilizadas as Equações 38, 39 e 40:

$$C_p = (F_M \times C_v) + C_{pl} \quad (38)$$

$$C_v = \exp(7,1390 + 0,18255(\ln(W)) + 0,02297(\ln(W)^2)) \quad (39)$$

$$C_{pl} = 410 \times (d)^{0,73960} \times (ha)^{0,70684} \quad (40)$$

onde o C_p é o custo total do equipamento. C_v é o custo do vaso em si, incluindo bocais, aberturas e suportes, sendo C_v calculado com base no peso de todo o equipamento (W). O C_{pl} é um custo adicional que engloba o preço de plataformas e escadas que estejam no corpo do vaso. Este é avaliado através do diâmetro (d) e altura (ha). Por último, o F_M é um fator que está relacionado ao material utilizado no equipamento. Foi assumido para este projeto o uso de aço carbono, cujo valor de F_M é 1.

Para a avaliação do peso dos vasos (W), a literatura – Seider et al. (2016) – também indica o cálculo que deverá ser aplicado. A Equação 41 representa a fórmula aplicada para cálculo do peso do equipamento.

$$W = \pi(d + t) \times (ha + 0,8d) \times t\rho \quad (41)$$

Nesta fórmula é utilizado o diâmetro do equipamento (d), a altura do equipamento (ha), a densidade do material que compõe o equipamento (ρ) e a espessura da parede do equipamento (t). A densidade aplicada no projeto foi a densidade do aço carbono, 0,284 in/ft³. Há um limite para W , segundo os autores, de

920000 lb, e este foi respeitado em todos os vasos de baixa pressão. Para avaliação da espessura foi utilizada a Equação 42, de acordo com Seider et al. (2016).

$$t = \frac{P \times d}{(2S \times E) - 1,2P} \quad (42)$$

Para resolução da Equação 40 foi necessário definir a pressão do sistema (P), o diâmetro (d), o estresse máximo permitido pelo sistema (S) e o fator de eficiência de solda fracionada (E). Para vasos com pressões entre 0 e 5 psig, os autores recomendam o uso de 10 psig como pressão do sistema. O máximo estresse permitido está ligado à temperatura de processo: para a temperatura das torres não pressurizadas o máximo estresse permitido é 13000 psi (SEIDER et al., 2016). Para o fator E foi utilizado o valor 1, que segundo os autores corresponde a espessuras de parede maiores que 1,25in, o que é o caso para todas as torres não pressurizadas em questão.

No entanto, para baixas pressões o cálculo de espessura entrega valores abaixo dos recomendados. Portanto, foi assumido um valor de espessura de 0,4375 in, conforme sugerido pela literatura. Foi ainda adicionado um incremento de 0,125 in a esta nova espessura, relacionado à eventual ocorrência de corrosão do equipamento. E, finalmente, se obtêm um valor de 0,5625 in para a espessura.

Para torres verticais pressurizadas – reator Haber-Bosch, *Pug-Flow*, *Pool Condenser* e reatores da seção de recuperação do processo *Stamicarbon* – também foi utilizada a Equação 37. No entanto, para cálculo de C_v e C_{pl} a literatura indicou outras fórmulas (SEIDER et al., 2016). As Equações 43 e 44 indicam os cálculos de C_v e C_{pl} , respectivamente.

$$C_v = \exp (10,5449 - 0,4672(\ln(W)) + 0,05482(\ln(W)^2)) \quad (43)$$

$$C_{pl} = 341(d)^{0,6316}(ha)^{0,80161} \quad (44)$$

Novamente a variável relevante para o cálculo de C_v é o peso (W), que neste caso também é obtido através da Equação 41, porém tem valor de limite superior de 2500000 lb. Este limite foi respeitado para todos os vasos pressurizados com exceção

do reator Haber-Bosch. Neste caso foi avaliada uma curva com valores de pesos dentro do limite até o valor de peso encontrado para o reator. A Tabela 7 indica os valores utilizados para análise de peso e seus respectivos custos e seus dados usados para a construção do gráfico da Figura 11.

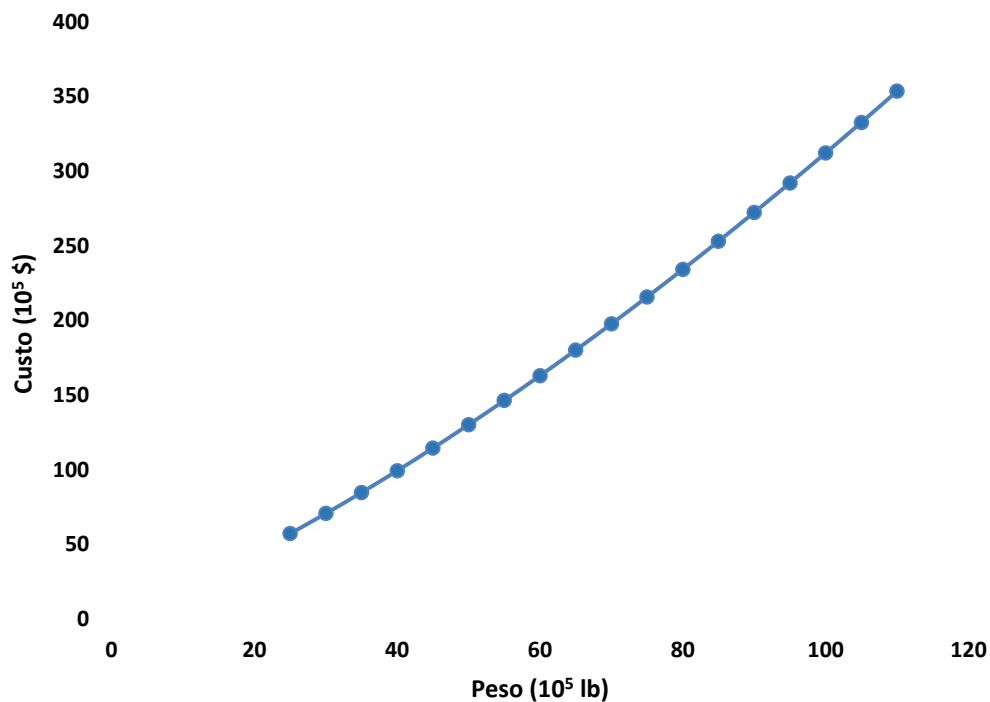
Tabela 7 - Peso x Custo para Reator Haber-Bosch

<i>Peso (lb)</i>	<i>Custo (\$)</i>
2500000	5720495,991
3000000	7065204,582
3500000	8469997,582
4000000	9931654,799
4500000	11447500,63
5000000	13015269,34
5500000	14633011,75
6000000	16299028,76
6500000	18011822,68
7000000	19770060,7
7500000	21572546,97
8000000	23418200,86
8500000	25306039,66
9000000	27235164,79
9500000	29204750,5
10000000	31214034,59
10500000	33262310,74
11000000	35348922,03

Fonte: autoria própria, com base em Seider et al. (2016)

Foi verificado que a curva apresenta comportamento monotônico e levemente não-linear, de modo que a extrapolação do valor para o peso do reator não foi considerada um problema.

Figura 11 -Avaliação do Comportamento da Curva de Peso x Custo para o Reator Haber Bosch



Fonte: autoria própria, com base em Seider et al. (2016)

Para o caso do C_{pl} , as variáveis seguem sendo diâmetro (d) e altura (ha), que são obtidos através dos cálculos de dimensionamento para cada equipamento. O cálculo de espessura dos vasos segue sendo realizado pela Equação 41, porém como estão a pressões mais elevadas, os valores de pressão do sistema e máximo estresse permitido foram alterados para se adequar à situação. Segundo Seider et al. (2016), para pressões maiores do que 1000 psig a pressão deverá ser obtida multiplicando-a por 1,1. Já o fator de estresse máximo foi de 13000 psi para o reator Haber-Bosch, devido à maior temperatura de processo. E 15000 psi para os demais vasos pressurizados, uma vez que a temperatura nestes equipamentos tem menor valor.

Vale ressaltar que, para o caso dos vasos pressurizados as espessuras obtidas foram bastante altas, já que as pressões foram muito maiores. Portanto, não houve necessidade de se assumir um valor mínimo para esta variável. Ainda assim, foi adicionado o fator de correção relacionado à corrosão.

6.3 SISTEMAS DE SEPARAÇÃO

O primeiro equipamento de separação dimensionado foi o ciclone localizado após o reator de combustão, que é responsável pela retirada das cinzas geradas no reator anterior. Este deverá ser dimensionado pelo seu fluxo gasoso de entrada em ft^3/min . Uma vez adequada a unidade da variável de interesse, basta aplicar a Equação 45 (SEIDER et al., 2016):

$$C_p = \exp(9,3485 - 0,7892(\ln(Sa)) + 0,08487(\ln(Sa)^2)) \quad (45)$$

onde S é justamente o valor do fluxo gasoso de entrada no aparelho. Este dado foi retirado do simulador e foi constatado que o valor estava próximo ao dobro do limite permitido para o cálculo segundo a referência, $100000 \text{ ft}^3/\text{h}$. Portanto, este fluxo foi dividido em dois e se orçou o preço de dois ciclones semelhantes.

Para o dimensionamento dos dois sistemas PSA, foi avaliado o volume do recheio das torres para poder se obter o diâmetro necessário. Para tal foi preciso determinar qual tipo de recheio seria utilizado. Para ambos os sistemas de PSA foi determinado o uso de zeólitas 13X para retirada do CO_2 e subsequente envio de gás de síntese para o deslocamento gás-água e depois para a síntese de amônia (LIMA et al., 2007).

Para cálculo do volume de recheio foi necessário multiplicar a vazão de entrada pela quantidade de contaminantes e assim se obteve a remoção desejada. Este valor foi então multiplicado pelo tempo de residência do equipamento (90 min) e pela capacidade de adsorção da zeólita. Tendo a massa de zeólita necessária em mãos, dividiu-se este valor pela densidade da mesma e se obteve o volume de zeólitas.

Novamente a Equação 34 é aplicada para este volume, se obtendo o diâmetro do equipamento. Neste caso a altura do equipamento também foi considerada como três vezes o valor do diâmetro. Como a remoção desejada é bastante grande em ambos os sistemas foram consideradas dois conjuntos de vasos para cada sistema mais dois vasos extra que serão responsáveis por suprir a demanda quando houver troca de zeólitas em um equipamento. Logo, têm-se 8 vasos para cada sistema PSA mais 2 vasos que serão utilizados quando houver troca do recheio.

Uma vez em posse das dimensões dos sistemas de PSA, o cálculo realizado para estimação do custo do sistema segue o mesmo modelo do cálculo de vasos a baixas pressões, fazendo uso das Equações 38-42 para obter o valor de cada vaso necessário. Para estes sistemas a espessura utilizada não é a indicada pela Equação 42, já que o resultado é muito baixo, mas sim a indicada pela literatura (SEIDER et al., 2016).

Se seguiu, então, com o dimensionamento dos vasos do tipo *Flash*. Estes são três na simulação como um todo: um na secção de recuperação da síntese de amônia, outro logo após o reator da síntese de ureia e um terceiro na seção de recuperação da mesma. Os dois representados nas seções de recuperação visam separar fases líquidas de produtos das fases gasosas que retornam para o processo. Já o vaso que se localiza após o reator do processo *Stamicarbon* têm por função separar gases não reagidos da fase líquida composta por componentes intermediários e o produto.

Para o dimensionamento dos vasos tipo *Flash*, foi utilizada a metodologia descrita em Towler e Sinnott (2008), onde é necessário indicar a vazão de vapor no equipamento, e a densidade das fases líquida e vapor. As três variáveis citadas podem ser extraídas do *software* de simulação e aplicadas nas respectivas equações determinadas pela literatura.

O equacionamento descrito pelos autores indica que o diâmetro do vaso deverá ser grande o suficiente para que a velocidade do gás seja menor do que a velocidade de separação das gotículas de líquido (TOWLER e SINNOT, 2008). A Equação 46 é então usada para o cálculo do diâmetro dos vasos:

$$d = \sqrt{\frac{4 \times V_v}{\pi \times u_s}} \quad (46)$$

onde V_v é a vazão de vapor do vaso em metros cúbicos por segundo e u_s é a velocidade de separação das gotículas de líquido em metros por segundo. O valor de u_s pode ser calculado através da Equação 47:

$$u_s = 0,0105 \times \sqrt{\frac{(\rho_l - \rho_g)}{\rho_g}} \quad (47)$$

sendo ρ_l a densidade da fase líquida e ρ_g a densidade da fase gasosa, ambas em quilogramas por metros cúbicos. Uma vez em posse da velocidade de separação das gotículas de líquido, pode-se aplicar u_s na Equação 46 para se obter o diâmetro do vaso *Flash*.

Os autores indicam que a altura do vaso *Flash* deverá ser igual ao diâmetro do vaso ou igual a 1 ft caso o diâmetro seja menor, este não foi o caso para os vasos analisados neste estudo (TOWLER e SINNOT, 2008). Contudo, para o vaso *Flash* na seção de recuperação da síntese de amônia foi necessária a divisão da corrente em quatro partes iguais, já que utilizando toda a vazão de vapor do equipamento resultaria em um diâmetro fora de escala.

Uma vez em posse das dimensões dos vasos *Flash*, o cálculo realizado para determinação do valor do custo do equipamento segue o mesmo modelo do cálculo de vasos pressurizados, fazendo uso da Equação 38, além das Equações 41-44, para obter o custo de cada vaso necessário no sistema. Para estes sistemas a espessura utilizada é a indicada pela Equação 42, já que o resultado para espessura se mostrou relevante (SEIDER et al., 2016).

6.4 COMPRESSORES

Durante a simulação foi necessário o uso de dois compressores, ambos localizados na seção de síntese de amônia, sendo o primeiro posterior ao reator Haber-Bosch, para realização da pressurização do sistema, e o segundo no reciclo, para readequar a pressão da corrente oriunda da seção de recuperação do sistema. A simulação indicou que o primeiro compressor tem potência bastante elevada, inclusive acima dos limites propostos pelos autores, e o segundo foi considerando como operando na mínima potência possível segundo a literatura. Isto porque o segundo compressor visa apenas corrigir a defasagem de pressão que ocorre no reciclo do sistema (SEIDER et al., 2016).

Os compressores foram dimensionados a partir de suas potências, dado que é fornecido pela própria simulação. Uma vez em mãos os dados fornecidos, foi então aplicada a fórmula para análise de custo proposta por Seider et al. (2016) para compressores de aço carbono, conforme Equação 48. Esta possui apenas a potência como variável de entrada para análise do custo do equipamento.

$$C_b = \exp(9,1553 + 0,63(\ln(Pot))) \quad (48)$$

Visando validar os cálculos realizados para custo do primeiro compressor realizou-se o processo de avaliação da curva gerada pelos dados de custo em função da potência. O gráfico foi gerado a partir de valores demonstrados na Tabela 8.

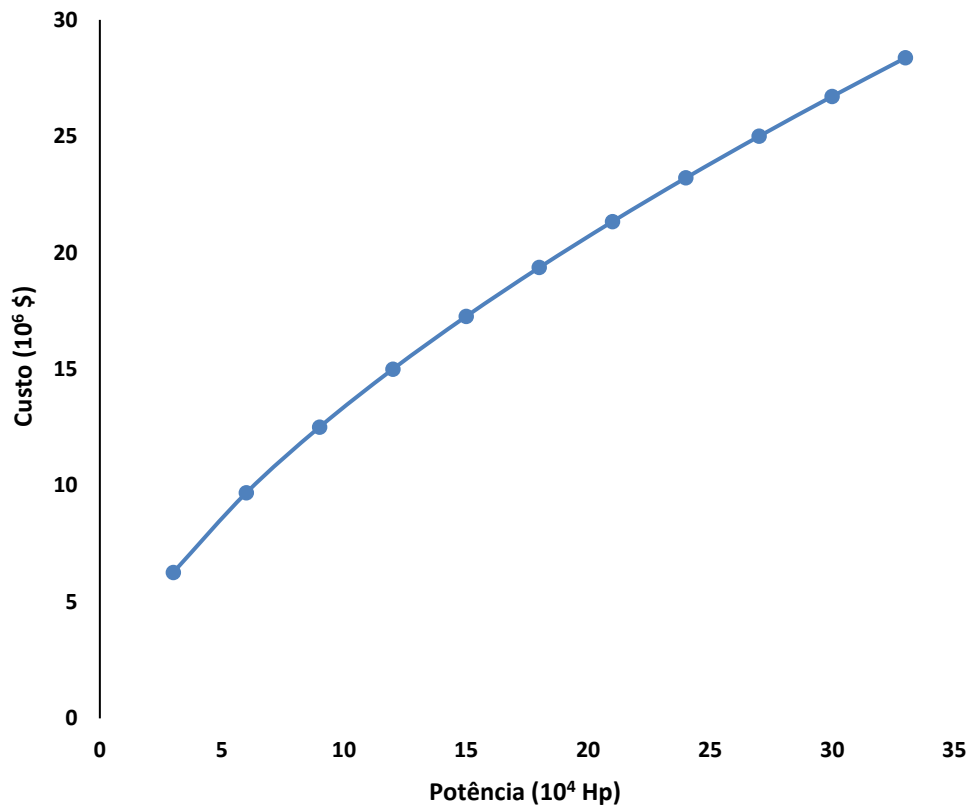
Tabela 8 - Potência x Custo para Compressor

Potência (Hp)	Custo (\$)
30000	6261561,646
60000	9690173,608
90000	12510338,22
120000	14996173,46
150000	17259720,69
180000	19360561,49
210000	21335087,38
240000	23207553,08
270000	24995132,4
300000	26710539,54
330000	28363515,11

Fonte: autoria própria, com base em Seider et al. (2016)

Partindo destes dados foi gerado o gráfico para análise do comportamento da equação em valores que estão acima do limite proposto pelos autores. A curva pode ser observada na Figura 12. Uma vez constatado que a curva possui comportamento regular e sem desvios, optou-se por seguir com o cálculo econômico com a fórmula proposta pela literatura (SEIDER et al., 2016).

Figura 12 -Avaliação do Comportamento da Curva de Custo vs Potência para Compressores



Fonte: autoria própria, com base em Seider et al. (2016)

6.5 TROCADORES DE CALOR

Para o dimensionamento dos trocadores de calor foi realizada uma análise de quantidade de calor trocada para os dois trocadores avaliados na simulação. O primeiro está localizado antes do reator Haber-Bosch e prevê um aumento de temperatura muito severo, portanto a troca de calor com vapor aquecido não foi suficiente para atender à demanda de energia do processo. O *software* de simulação indicou a possibilidade de se utilizar um outro trocador, chamado *Fired Heater*, que realiza a troca térmica em uma câmara em combustão, permitindo que se atinja temperaturas muito maiores do que o vapor consegue prover (SEIDER et al., 2016).

O segundo trocador está localizado após o reator Haber-Bosch e visa resfriar a corrente de saída do mesmo para direcioná-la ao vaso *Flash* da seção de recuperação. Este trocador foi simulado como um casco-tubo que faz uso de água para resfriamento. Para este segundo caso, a troca de calor atribuída foi um pouco

menor e o cálculo se deu de forma mais direta. A Equação 49 descreve o cálculo necessário para se avaliar o custo de um trocador casco-tubo do tipo *Fixed Head*.

$$C_p = F_m \times F_p \times F_l \times C_b \quad (49)$$

Neste caso, F_m é um fator material para a combinação de diferentes tipos de materiais que compõem o casco e os tubos do trocador de calor, este fator é calculado através da Equação 50, onde os coeficientes a e b são para a combinação aço carbono e aço inox, de acordo com Seider et al. (2016).

$$F_m = a + \left(\frac{A}{100}\right)^b \quad (50)$$

Já F_p é um fator de pressão, baseado na pressão no lado do casco, em psig. Este cálculo está limitado à pressão de 2000 psig, porém a pressão de atuação é maior do que o limite. Logo, foi avaliada uma curva com valores acima do limite para garantir a aplicabilidade da fórmula, com os dados da Tabela 9.

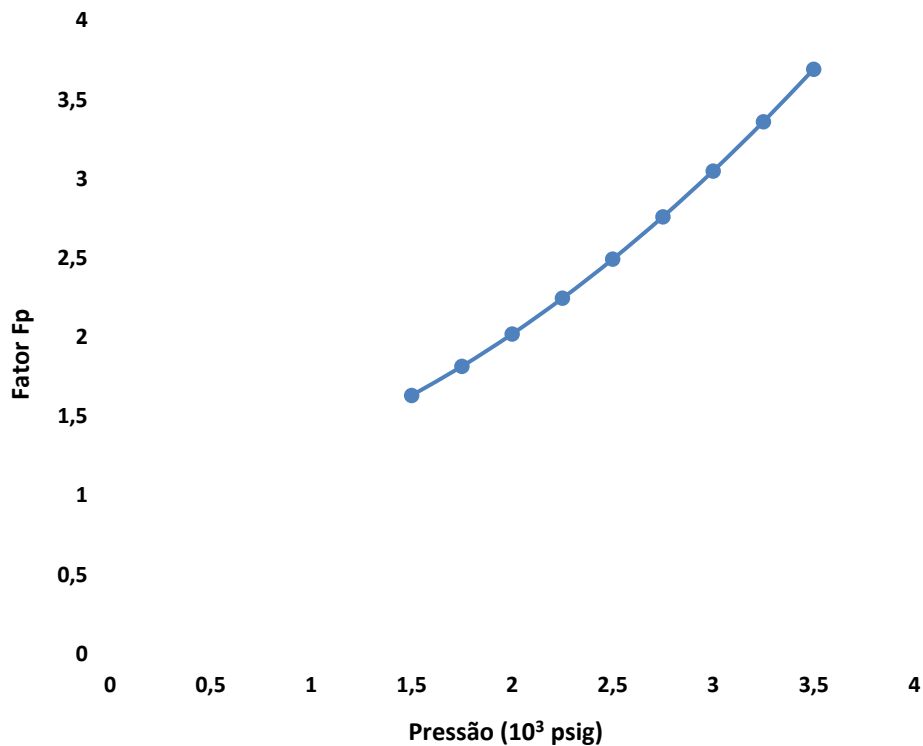
Tabela 9 - Pressão x Fator F_p para Trocador Casco-Tubo

Pressão (psig)	F_p
1500	1,6328
1750	1,815925
2000	2,0203
2250	2,245925
2500	2,4928
2750	2,760925
3000	3,0503
3250	3,360925
3500	3,6928

Fonte: autoria própria, com base em Seider et al. (2016)

Ao se gerar um gráfico com os dados presentes na Tabela 9, pode-se observar uma curva sem grandes variações de derivada, o que suporta a aplicabilidade do cálculo de F_p para o caso deste trocador de calor. A Figura 13 ilustra o gráfico e a curva em questão.

Figura 13 -Avaliação do Comportamento da Curva de Pressão x F_p para Trocadores de Calor Casco-Tubo



Fonte: autoria própria, com base em Seider et al. (2016)

Pode-se aplicar, portanto, a Equação 51, que faz uso da pressão no sistema para avaliar o fator de pressão.

$$F_p = 0,9803 + 0,018 x \left(\frac{P}{100}\right) + 0,0017 x \left(\frac{P}{100}\right)^2 \quad (51)$$

O último fator para este caso é o F_l , que está relacionado ao comprimento do tubo. Foi considerado o caso em que o comprimento do tubo é o maior possível, 20 ft. Para este comprimento, F_l tem valor de 1, segundo Seider et al. (2016). Restando apenas o cálculo de C_b , que é a avaliação de custo do material aplicado na construção do trocador de calor, estando demonstrado na Equação 52 (SEIDER et al., 2016).

$$C_b = \exp(11.4185 - 0.9228(\ln(A)) + 0.09861(\ln(A))^2) \quad (52)$$

Para a avaliação de C_b e F_m é necessário o conhecimento da área de troca térmica, que pode ser calculada pela Equação 53. Esta relaciona a troca térmica com

a área de troca, assumindo U como 100 BTU/(°F-h-ft²), que foi estipulado com base na literatura (EDWARDS, 2008 e KARA e GURARAS, 2003).

$$A = \frac{q}{U \times \Delta T_l} \quad (53)$$

onde,

q – calor trocado, BTU/h

ΔT_l – diferença de temperatura média logarítmica, °F

O custo de um *Fired Heater*, por sua vez, não é estimado com base na área de troca térmica, sendo necessário retirar do *software* de simulação informações como quantidade de calor trocado (Q) e pressão do sistema (P). Será aplicada então a Equação 54, que se assemelha à Equação 49, no entanto não conta com o fator de comprimento do tubo (SEIDER et al., 2016).

$$C_p = F_m \times F_p \times C_b \quad (54)$$

Para o *Fired Heater*, o F_m tem valor de 1,7 para material do tipo aço inoxidável, que foi considerado. Para o fator de pressão, F_p , a literatura indica o uso da Equação 55 (SEIDER et al., 2016).

$$F_p = 0,986 + 0,035 \times \left(\frac{P}{500}\right) + 0,0175 \times \left(\frac{P}{500}\right)^2 \quad (55)$$

Por fim, basta avaliar o custo base do equipamento, C_b . Este está descrito através da Equação 56.

$$C_b = \exp(-0.15241 + 0.785(\ln(Q))) \quad (56)$$

Para este sistema de aquecimento, o valor de troca térmica está um pouco acima do valor limite, logo se dividiu esta troca em dois *Fired Heaters* com metade da troca térmica demandada. Isso entregou trocas térmicas dentro dos limites para ambos *Fired Heaters* e ainda resultou em um custo menor do que uma possível extrapolação do limite da equação para um único equipamento.

6.6 ANÁLISE DE LUCRATIVIDADE

Para a realização da análise de lucratividade foi inicialmente calculado o Lucro Líquido Anual. Este é uma simples subtração da receita pelos custos totais anuais. A receita é composta pela produção anual de ureia multiplicada pelo seu custo. Assumindo o custo como uma média do preço da ureia no mercado global no segundo trimestre de 2022, tem-se 0,774 US\$/kg (INDEXMUNDI, 2022). Já o custo total anual é dado pela soma dos custos diretos, indiretos e despesas gerais.

Uma vez calculado o Lucro Líquido Anual, foi aplicado um cálculo para avaliação do imposto sobre o lucro. Este é descrito pela Equação 57 e é calculado por uma taxa fixa mais um adicional se o valor atingir determinado patamar. Foram considerados Imposto de Renda sobre Pessoa Jurídica (IR) e a Contribuição Social sobre Lucro Líquido (CSLL). No Brasil o CSLL é calculado como 9% de 12% do lucro líquido anual, este valor é denominado Lucro Presumido. Já o IR é composto por uma taxa de 15% sobre R\$ 240.000,00 mais 25% da diferença entre o lucro presumido e R\$ 240.000,00. Neste cálculo o lucro presumido foi calculado como uma taxa de 8% do Lucro Líquido Anual (LLA) (YOUNG et al., 2021).

$$CSLL = LLA \times 0,12 \times 0,09 + \left(\left(\frac{240000}{4} \right) \times 0,15 \right); \text{ se } LLA \times 0,08 - \left(\frac{240000}{4} \right) > 0; \text{ soma } - \\ \text{se esta segunda parcela ao valor de CSLL: } (LLA \times 0,08 - \left(\frac{240000}{4} \right) \times 0,25); 0 \quad (57)$$

Para a obtenção do Lucro Líquido após as taxas, o imposto calculado é subtraído do LLA. Por fim, foi calculada a Taxa de Retorno Anual Sobre o Investimento (TRAI), que se dá pela divisão do Lucro Líquido após taxas pelo investimento total. O segundo foi calculado somando o capital de giro com o subtotal do investimento fixo.

6.7 ANÁLISE DE FLUXO DE CAIXA

Foi ainda realizada uma análise de fluxo de caixa, que assumiu uma taxa mínima de atratividade de 13,5%, baseada na taxa de juros de 13,75% do Brasil em 2022 (BANCO CENTRAL DO BRASIL, 2022). Para esta análise assumiu-se três anos

para construção da planta, com distribuição do investimento fixo em 30% no primeiro e terceiro anos, e 40% no segundo ano.

Após a construção, as saídas passam a ser o somatório do custo de produção, dos impostos pagos e do capital de giro (este último apenas no quarto ano, primeiro ano de operação). Como entrada tem-se a receita obtida através da venda da ureia produzida pela planta. Nesta análise foi considerado um horizonte de 34 anos para o projeto, sendo três de construção, um para inicialização e operação completa da planta, e trinta anos de operação contínua.

Este período foi assumido com intuito de manter a operação durante a vida útil de locais de disposição próximos a planta, que serão fonte de matéria prima. A literatura indica que um aterro sanitário no Brasil pode ter sua vida útil estipulada entre 20-25 anos (FILHO et al., 2019 e GURJÃO et al., 2019). A opção por trinta anos de operação se deu tendo em vista a retirada de resíduos que virá a ser matéria prima da planta, podendo acarretar uma maior vida útil do aterro, esta análise será discutida em detalhes no Capítulo 7 Seção 7.4.1.

Em todos os anos do fluxo de caixa, o delta entre entradas e saídas é corrigido pela taxa de mínima atratividade. A correção é feita de acordo com a Equação 58, que indica o cálculo do valor presente líquido.

$$\Delta_{correc} = \frac{(Entrada - Saída)}{((1 + TMA))^{(AAI)}} \quad (58)$$

Onde:

Δ_{correc} – Delta corrigido

TMA – Taxa Mínima de Atratividade

AAI – Ano atual do investimento

Após toda a realização do fluxo de caixa foi avaliado o Valor Presente Líquido (VPL) ao final dos 34 anos, realizando o somatório dos fluxos de caixa anuais corrigidos para todos os anos.

A análise seguinte foi determinar a Taxa Interna de Retorno (TIR). Esta é obtida variando a Taxa Mínima de Atratividade até que o VPL seja nulo. E, finalmente, foi calculado o *Payback* da planta, ou seja, o ano no qual o investimento na planta é compensado.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo foram discutidos os resultados das simulações realizadas e as avaliações econômicas aplicadas ao investimento a se realizar para implementação da planta. Esta análise se deu inicialmente com um cenário base, no qual há conversão total de RSU em ureia. Foi, então, considerada uma análise secundária de resistência econômica da planta à variação do preço de ureia.

Depois foram alteradas as simulações para refletirem produções parciais de hidrogênio e amônia, cada um em um cenário específico. Considerou-se então uma avaliação econômica também para os cenários com produção parcial de hidrogênio e amônia, visando a compreensão do preço destes produtos que viabiliza o cenário economicamente.

Por fim, foi realizada uma avaliação ambiental que visa compreender a redução de resíduos destinados à aterros sanitários e a redução da emissão de dióxido de carbono para a atmosfera, uma vez que o resíduo é processado e não disposto em locais abertos.

7.1 CENÁRIO BASE – CONVERSÃO TOTAL DE RSU EM UREIA

A simulação do cenário base, no qual se busca apenas produção de ureia, realizada no software Aspen Plus v.12 calculou uma produção de 85,5 toneladas por hora de ureia líquida. Tendo sido escolhido um valor de 100 toneladas por hora de resíduo sólido urbano (RSU), este é uma fração do valor de resíduos coletados no município do Rio de Janeiro diariamente (PMGIRS, 2021). Sendo ainda obtidos resultados para o dimensionamento de equipamentos da planta coincidentes com a realidade da indústria química. Pode-se, portanto, calcular a conversão da matéria-prima em produto final como cerca de 85,5%.

Visto que a simulação ocorreu em três diferentes etapas, há de se discutir particularidades de cada uma delas. A primeira etapa conta com os processos de gaseificação e deslocamento gás-água e seus resultados, obtidos diretamente do *software* de simulação Aspen Plus v.12, podem ser observados no Anexo 1.

Os resultados das correntes obtidas tanto na gaseificação (SYNGAS) quanto no deslocamento gás-água ($\text{CO}_2\text{-H}_2$) estão coerentes com balanços de massa aplicados. Ao final da primeira etapa são geradas cerca de 10,7 toneladas de hidrogênio por hora, que são separadas e enviadas para a seção de síntese de amônia. Já o CO_2 tem parte enviada para a seção de síntese de ureia e o restante é estocado para demais fins, conforme será discutido no tópico 7.4.2 deste Capítulo.

A seção de síntese de amônia tem como entrada o hidrogênio oriundo da gaseificação e deslocamento gás-água, e nitrogênio. Neste trabalho foi assumida a compra de nitrogênio. Esta seção é capaz de produzir 48,4 toneladas de amônia por hora. No Anexo 2 são destacadas as correntes de entrada (FEED), saída (FLSL) e reciclo (FLSV) desta seção.

A seção final, de síntese de ureia, consiste na reação da amônia produzida com parte do CO_2 gerado na gaseificação. Nesta são produzidas cerca de 85,5 toneladas de ureia por hora. O Anexo 3 descreve as correntes de entrada de amônia (NH_3), Dióxido de Carbono (CO_2) e de saída de ureia (UREIA).

Ao fim do processo, o resíduo sólido urbano é convertido em ureia que poderá ser distribuída para suas diversas aplicações. Os resultados obtidos pelas simulações realizadas são base para a avaliação econômica. Esta tem início com o dimensionamento e estimativa de custos dos equipamentos. A Tabela 10 indica os custos de todos os equipamentos propostos na planta simulada.

Tabela 10 - Custo de equipamentos em US\$

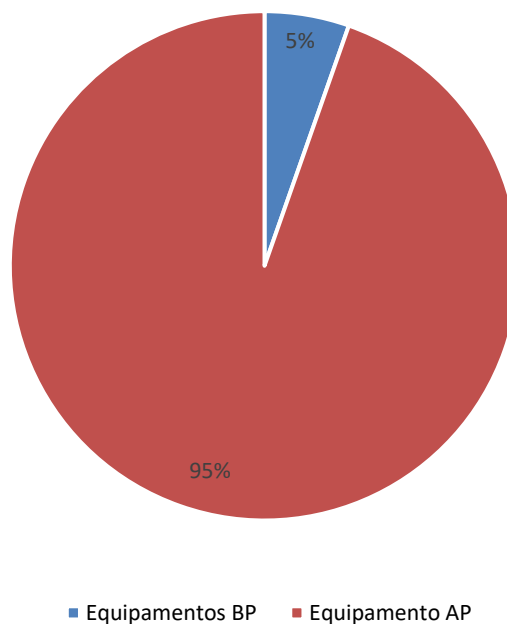
EQUIPAMENTO	BLOCO SIMULADO	CUSTO
SECADOR	Dryer	\$3.738.303,17
REATOR	Comb	\$81.422,58
REATOR	Gaseif	\$2.229.240,09
REATOR	WGS	\$1.301.087,63
REATOR	H-B Reac	\$33.800.561,16
REATOR	Pug-F	\$2.934.687,56
CALDEIRA	Caldeira	\$322.450,72
REATOR	Pool-Cond	\$5.154.975,78
REATOR	Rec-1	\$732.600,79
REATOR	Rec-2	\$510.743,16
COMPRESSOR	Comp-1	\$41.756.051,82
COMPRESSOR	Comp-2	\$390.956,83
FIRE HEATER	Heat	\$37.716.640,06
TROCADOR DE CALOR	Cool	\$1.461.544,41
CICLONE	Gas-2	\$282.021,40
PSA	Gas-3	\$184.227,02
PSA	Gas-4	\$683.250,81
REATOR	Ur-1	\$254.492,51
TORRE FLASH	Am-Flash	\$4.251.110,67
TORRE FLASH	Ur-Flash	\$128.007,65
STRIPPER	Ur-STR	\$3.357.481,76
SCRUBBER	Ur-SCR	\$1.465.201,59

Fonte: autoria própria, com base nas simulações feitas no software Aspen Plus e Seider et al. (2016)

O trabalho assumiu para o dimensionamento de equipamentos o valor limite de 5 metros de diâmetro e relação D/H conforme indicado no Capítulo 6. Dentro desta expectativa, os resultados obtidos com cálculo de dimensões apresentam valores dentro do limite determinado, tendo como exceção os reatores de síntese de amônia e de ureia, conforme explicitado também no Capítulo 6. O Anexo 4 indica os valores encontrados para o dimensionamento dos equipamentos.

Fica perceptível o alto custo dos equipamentos que atuam com pressões mais altas. Isto ocorre devido à necessidade de paredes mais espessas para manter sua integridade. Também é possível notar um alto custo para equipamentos de maior capacidade, como o reator Haber-Bosch (H-B Reac), o forno (*Heat*) e o compressor (Comp-1). A Figura 14 indica a diferença de custo de equipamentos que atuam a baixas pressões (BP) e equipamentos pressurizados (AP). Ainda que os equipamentos pressurizados sejam maioria na planta simulada, a diferença de investimento se mostra bastante relevante. Os equipamentos que atuam a baixa pressão custam em média US\$ 1.500.000, já os equipamentos pressurizados custam em média US\$ 8.000.000.

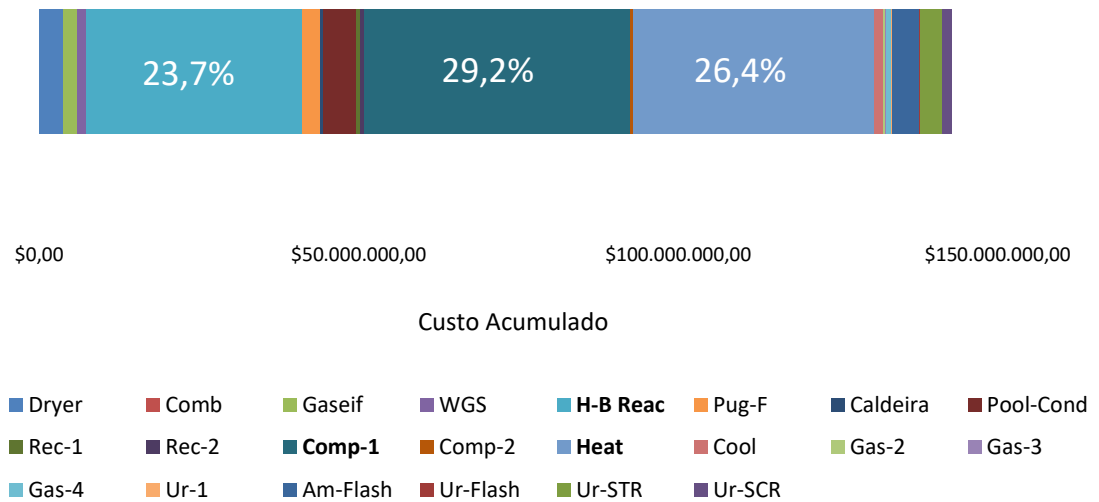
Figura 14 - Diferença de porcentagens dos custos de equipamentos de baixa pressão e alta pressão



Fonte: autoria própria, com base nas simulações feitas no software Aspen Plus e Seider et al. (2016)

A Figura 15 indica a porcentagem composta por cada equipamento no custo total de equipamentos, ressaltando os equipamentos de maior custo (reator Haber-Bosch, Compressor 1 e *Fired Heater*).

Figura 15 - Custo acumulado por equipamentos em US\$

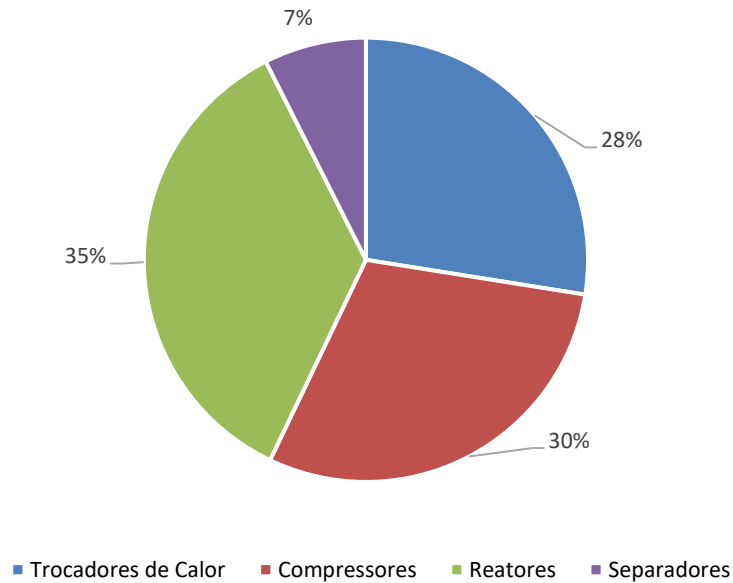


Fonte: autoria própria, com base nas simulações feitas no software Aspen Plus e Seider et al. (2016)

Os equipamentos foram diferenciados em 4 tipos, e então se avaliou o custo de implementação para cada tipo. Fica claro que os separadores são os equipamentos de menor custo, enquanto os reatores têm custo mais elevado. Isto se deve ao fato de o reator Haber-Bosch ter custo muito alto devido as suas dimensões e pressão de atuação, implicando em maior espessura de parede. Deste modo, o conjunto de equipamento do tipo reatores tem seu custo muito elevado.

Esta análise se repete para compressores e trocadores de calor: novamente há um dos equipamentos com capacidade muito alta que eleva o custo de implementação e, portanto, o custo deste tipo de equipamento. Nestes equipamentos o alto custo esta relacionado com a alta vazão do processo. A Figura 16 ilustra a explanação destacada neste parágrafo.

Figura 16 - Custo proporcional do investimento por tipo de equipamento



Fonte: autoria própria

Os resultados de investimento fixo, custos diretos, custos indiretos e despesas gerais na planta podem ser observados nas Tabelas 11 e 12. Elas contêm também os resultados para avaliação de capital de giro descontado no primeiro ano de operação e de custo total anual para manter a planta em funcionamento.

Tabela 11 - Investimentos para a implementação da planta simulada, em US\$

Investimento Fixo	
<i>Custo total dos Equipamentos</i>	\$142.737.059,20
Subtotal	\$695.766.113,86
<i>Capital de Giro</i>	\$122.782.255,39
Investimento Total	\$818.548.369,24

Fonte: autoria própria

Tabela 12 - Custos diretos, indiretos e despesas gerais da planta simulada, em US\$

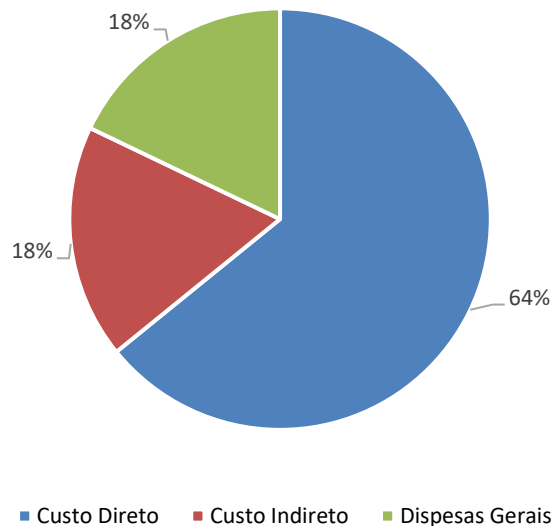
Custos Diretos		
	Matéria-Prima (C_{MP})	
	RSU	\$0.00
	Mão de Obra (C_{MO})	\$41,893.22
	Supervisão Técnica (C_{ST})	\$6,283.98
	Utilidades (C_{UTIL})	
	Gás	\$27,427,174.71
	Nitrogênio	\$11,470,947.84
	Água de Resfriamento	\$917,040.96
Economia de Energia:	0% Eletricidade	\$40,888,405.80
	Adsorventes	\$6,041,478.83
	Disposição de Efluentes (C_{DE})	\$0.00
	Manutenção e Reparos (C_{MR})	\$41,745,966.83
	Suprimentos Operacionais (C_{SO})	\$6,261,895.02
	Encargos de Laboratório (C_{LAB})	\$6,283.98
	Patentes e Royalties (C_{PR})	\$6,653,783.36
	Subtotal	\$143,262,931.65
Custos Indiretos		
	Empacotamento e Estocagem (C_{EE})	\$25,076,486.42
	Impostos Locais (C_{IL})	\$10,436,491.71
	Seguro (C_S)	\$3,478,830.57
	Subtotal	\$38,991,808.70
Despesas-Gerais		
	Custos Administrativos (C_{ADM})	\$6,269,121.60
	Distribuição e Venda dos Produtos (C_{DIST})	\$22,179,277.88
	Pesquisa e Desenvolvimento (C_{P&D})	\$11,089,638.94
	Subtotal	\$39,538,038.42
Custo Total		\$221,792,778.77

Fonte: autoria própria

Na Figura 7 é possível observar que o custo direto é o mais relevante para os gastos anuais da planta, sendo cerca de 3,5 vezes maior que os demais custos (custos

internos e despesas gerais). Isto ocorre uma vez que há altos gastos com utilidades e manutenção dos equipamentos da planta.

Figura 17 - Custo proporcional do investimento por tipo de custo anual da planta



Fonte: autoria própria

Foi ainda determinada a proporção de gastos com utilidades (água, vapor, eletricidade e gás natural) e nitrogênio. Para tal se avaliou o preço de cada um dos componentes e os resultados estão destacados na Tabela 13. As utilidades e tiveram seus custos calculados pelo próprio *software* de simulação. Já o preço do nitrogênio e a eletricidade foi retirado da literatura (YOUNG et al., 2021).

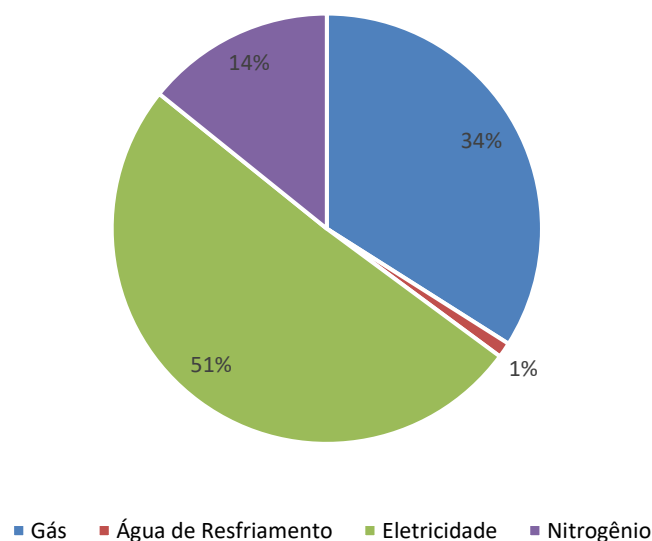
Tabela 13 - Preço das utilidades e do nitrogênio

Preços	Quantidade (US\$/Kg) (Kg/h)		Referências
Ar	184200	0	-
Vapor	55487,1	0,0041	Software de simulação Aspen Plus v.12
Água	26163000	0,0000133	Software de simulação Aspen Plus v.12
Eletricidade (US\$/KWh)	34417,85	0,15	Young et al. 2021
Gás Natural (US\$/MMBTU)	422944	5,23	Software de simulação Aspen Plus v.12
Nitrogênio	48278,4	0,03	Young et al. 2021

Fonte: autoria própria

O custo de utilidade mais relevante foi o de eletricidade, seguido pelo custo de gás natural para abastecer a caldeira e o *Fired Heater*. Cerca de 30% do custo total anual da planta é composto pelo somatório destes gastos. Isso indica a necessidade de estudos mais profundos para se avaliar uma melhor integração energética da planta e até alterar as fontes de energia da mesma. A Figura 18 indica porcentagem de gastos com cada uma das utilidades e nitrogênio.

Figura 18 - Porcentagem do custo com utilidades e nitrogênio



Fonte: autoria própria

A análise de lucratividade resultou em uma taxa anual de retorno sobre o investimento (TRAI) de 36,06%, isto para um Lucro Líquido após taxas de \$295.195.938, descontando impostos de cerca de 9,4 milhões de dólares. A análise de fluxo de caixa resultou em um VPL de cerca de 313 milhões de dólares e um *payback* para a planta de 10 anos, e ainda foi avaliada uma Taxa Interna de Retorno de cerca de 20,31%.

Filho (2018) encontrou um valor de *payback* para plantas de fertilizantes de cerca de 7 anos. Já Rivas et al. (2007) determinou diferentes *paybacks* para plantas do setor químico com valores entre 7 e 14 anos. Em ambos os casos os valores de VPL e TIR estavam abaixo do que foi encontrado no presente trabalho.

Estes valores indicam a viabilidade econômica da planta simulada, com retornos relevantes para o investimento aplicado. Contudo, esta análise está subjugada ao preço de comercialização da ureia. Sendo ela uma *commoditie* é necessária uma melhor compreensão destes parâmetros econômicos para garantir que flutuações nos preços não tornem o investimento desvantajoso. Com esse intuito a seção 7.1.1 visa avaliar a viabilidade econômica da planta frente às variações no preço da ureia.

7.1.1 Variação do preço da ureia

No último ano a avaliação de um preço fixo para a ureia é bastante desafiadora, pois ainda são sentidos os impactos da crise logística gerados pela pandemia do coronavírus. Ademais a guerra no leste europeu entre Rússia, grande produtora de fertilizantes, e Ucrânia faz com que os preços desta *commoditie* variem relativamente durante o decorrer do conflito.

Portanto, foi considerada uma análise secundária para o preço da ureia. Com o intuito de estudar os parâmetros econômicos destacados no cenário base para outro valor do ativo, através da alteração do valor da ureia para uma média do segundo e terceiro trimestres do ano de 2022, o que indica um menor preço do produto, 0,7 US\$/kg (INDEXMUNDI, 2022). Os demais parâmetros da avaliação foram mantidos

semelhantes à análise do cenário base. Essa alteração indica uma nova TRAI de 30,42%, uma TIR de 15,43% e um *Payback* de 17 anos.

Pode-se perceber uma retração relevante dos indicadores econômicos avaliados se comparados ao cenário base, contudo não ao ponto que inviabilize a implementação e operação da planta. Para investigação mais profunda, a Tabela 14 indica os preços da ureia comercializada globalmente de outubro de 2021 até setembro de 2022 e seus respectivos VPL's e *Payback*'s.

Tabela 14 - VPL e Payback de acordo com a variação mensal do preço da ureia de outubro de 2021 até setembro de 2022

Mês / Ano	Preço (US\$/Kg)	VPL (US\$)	Payback (Anos)
<i>out/21</i>	0,695	\$55.841.579,07	20
<i>nov/21</i>	0,9005	\$725.634.976,92	7
<i>dez/21</i>	0,89	\$691.411.956,59	7
<i>jan/22</i>	0,84638	\$549.239.752,14	8
<i>fev/22</i>	0,74417	\$216.103.094,26	12
<i>mar/22</i>	0,8725	\$634.373.589,37	7
<i>abr/22</i>	0,925	\$805.488.691,01	6
<i>mai/22</i>	0,7075	\$96.583.269,93	17
<i>jun/22</i>	0,69	\$39.544.902,72	22
<i>jul/22</i>	0,601	-\$250.535.936,25	34+
<i>ago/22</i>	0,59125	-\$282.314.455,13	34+
<i>set/22</i>	0,678	\$432.879,49	33

Fonte: autoria própria, com base em Indexmundi 2022

Os valores flutuaram de forma relevante no período avaliado, demonstrando a dificuldade de caracterização de um preço único para a ureia. Os dados indicam um valor mínimo próximo a 0,67 US\$/Kg para atingir um VPL positivo, sendo que no período de 12 meses avaliados, somente em dois meses estes valores estiveram abaixo deste limite.

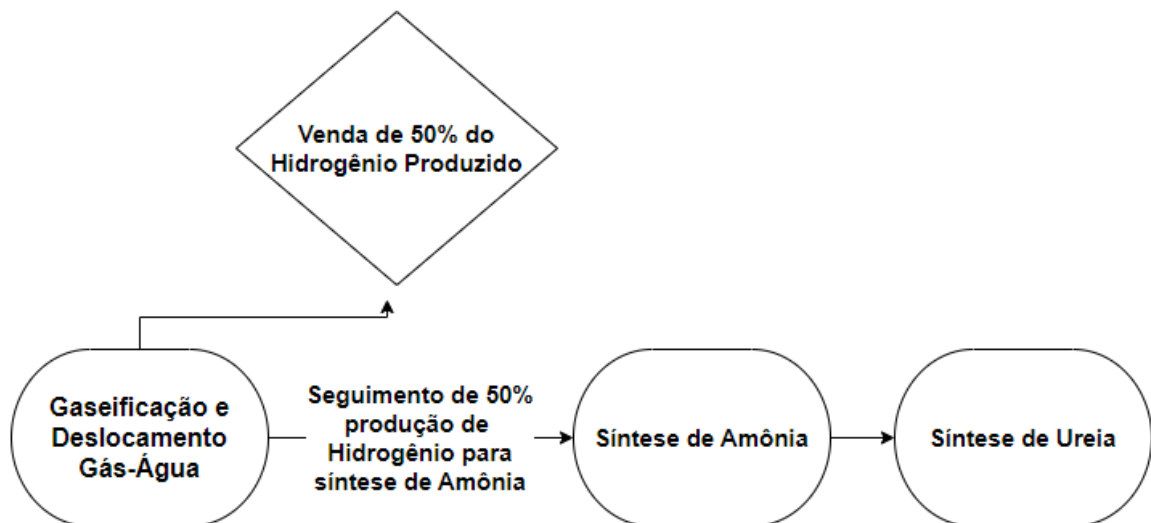
Há ainda a possibilidade de comercialização de mais de um produto produzido na planta. A simulação realizada viabiliza a análise de demais cenários além do cenário base descrito neste capítulo. Fora a análise para uma planta que converte todo RSU em ureia, foram também avaliados cenários nos quais houve venda parcial

de hidrogênio e venda parcial de amônia, ambos com produção de ureia em conjunto. Isto porque a simulação e a avaliação econômica já contam com a seção de síntese de ureia e sua não utilização implica em investimento em infraestrutura que não serão aplicados, criando um gasto que não irá gerar futuros lucros para a planta.

7.2 CENÁRIO HIDROGÊNIO – CONVERSÃO PARCIAL DO RSU EM UREIA

Este cenário considerou a flexibilidade da planta de produção de ureia inicialmente simulada e assumiu o caso em que há demanda de hidrogênio no mercado. Logo, avaliou-se a possibilidade de venda de 50% do H_2 produzido na etapa de gaseificação e seguinte processamento do restante para a produção até a síntese de ureia, a Figura 19 ilustra a descrição do cenário.

Figura 19 - Ilustração do Cenário com Venda de Metade da Produção de Hidrogênio



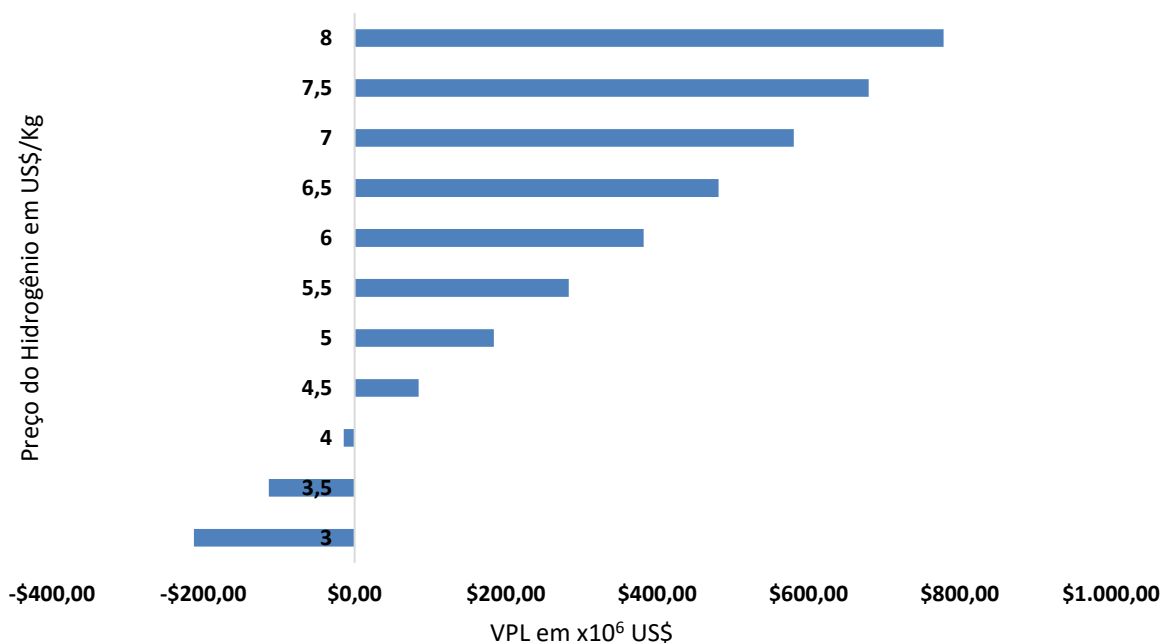
Fonte: autoria própria

A produção total de hidrogênio pela etapa de gaseificação foi de 10.400 Kg/h, considerando alimentação semelhante à do cenário base (100 t/h). Portanto, 5.200 Kg/h são destinados à venda e a outra metade segue para o processamento. A simulação realizada indicou uma produção final de ureia de 42.700 Kg/h. Já para o dimensionamento dos equipamentos foram considerados os mesmos valores do cenário base, uma vez que o interesse é criar uma planta flexível que possa entregar a demanda do cenário base, caso desejado.

Foi então realizada uma avaliação econômica seguindo o mesmo modelo descrito no Capítulo 6, contudo as vazões de entrada da síntese de amônia e da síntese de ureia foram reduzidas em 50% se comparadas ao cenário base. Por isso foi assumido, de forma conservadora, um gasto com utilidades de 70% do valor indicado para o cenário base. Além disso, há uma diferença no cálculo do lucro, agora atrelado a venda de dois produtos.

O preço estipulado para a ureia foi o mesmo considerado no cenário base, 0,774 US\$/Kg. Já para o preço do hidrogênio foi realizada uma avaliação que indica o valor a partir do qual se passa a ter lucro com esse cenário. Esta avaliação contou com a alteração do preço do hidrogênio até que se atingisse um VPL positivo, a faixa de variação do preço de hidrogênio verde foi retirada da literatura, de 3 a 8 US\$/Kg (BIOGRADLIJA, 2022). A Figura 20 indica a variação de VPL do cenário descrito de acordo com o preço do hidrogênio a ser comercializado pela planta.

Figura 20 - VPL do Cenário Hidrogênio x preço do hidrogênio, em 10^6 US\$ e US\$/Kg respectivamente



Fonte: autoria própria

O estudo mostra que para tornar o Cenário Hidrogênio viável é necessário comercializar o hidrogênio a cerca de 4,075 US\$/Kg. No entanto, para este preço o

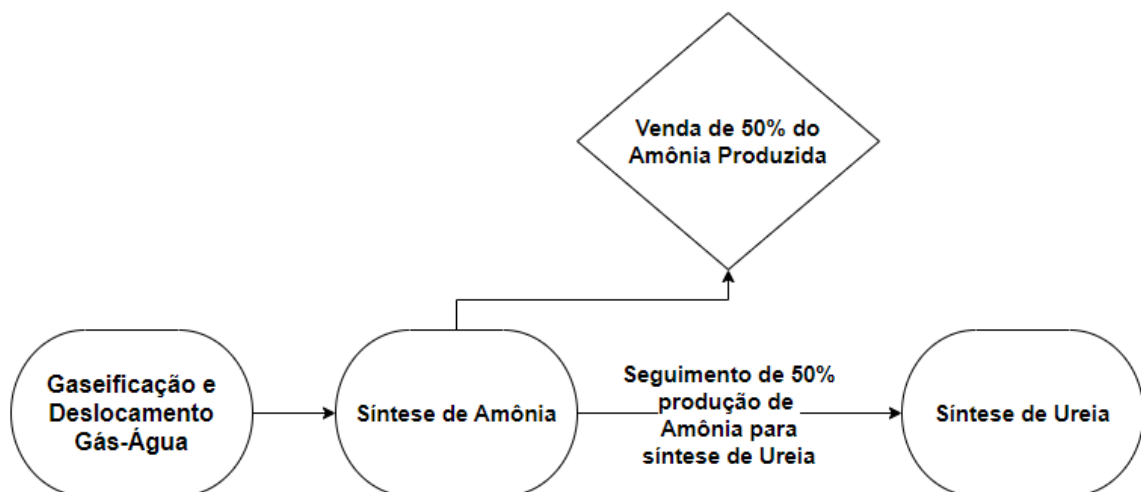
VPL fica bastante abaixo do VPL avaliado no cenário base. Para que os parâmetros econômicos sejam similares aos do cenário base é necessário estabelecer um preço de 5,655 US\$/Kg. Deste modo, temos para o Cenário Hidrogênio um VPL de cerca de 313 milhões de dólares, um *Payback* de 10 anos, uma TRAI de cerca de 36% e uma TIR de 20,3%, alcançando valores semelhantes ao do cenário base.

Deste modo, entende-se que o valor ideal de venda do hidrogênio está compreendido na faixa destacada na literatura, viabilizando economicamente a aplicação deste cenário para a planta simulada.

7.3 CENÁRIO AMÔNIA – CONVERSÃO PARCIAL DO RSU EM UREIA

Este cenário também considera a flexibilidade da planta de produção de ureia inicialmente simulada e assumiu o caso em que há demanda de amônia no mercado. Logo, avaliou-se a possibilidade de venda de 50% da NH_3 produzida na etapa de síntese de amônia e seguinte processamento do restante para a produção até a síntese de ureia. A Figura 21 ilustra o cenário descrito.

Figura 21 - Ilustração do Cenário com Venda de Metade da Produção de Amônia



Fonte: autoria própria

Novamente foi considerada a produção total de hidrogênio pela etapa de gaseificação, 10.400 Kg/h, naturalmente mantando a alimentação de RSU do cenário base. Porém, neste cenário a quantidade total de hidrogênio seguiu para síntese de amônia, e foi completamente convertido. São obtidos cerca de 48.415 Kg/h de amônia,

de acordo com a simulação realizada e metade desta quantidade foi encaminhada para comercialização.

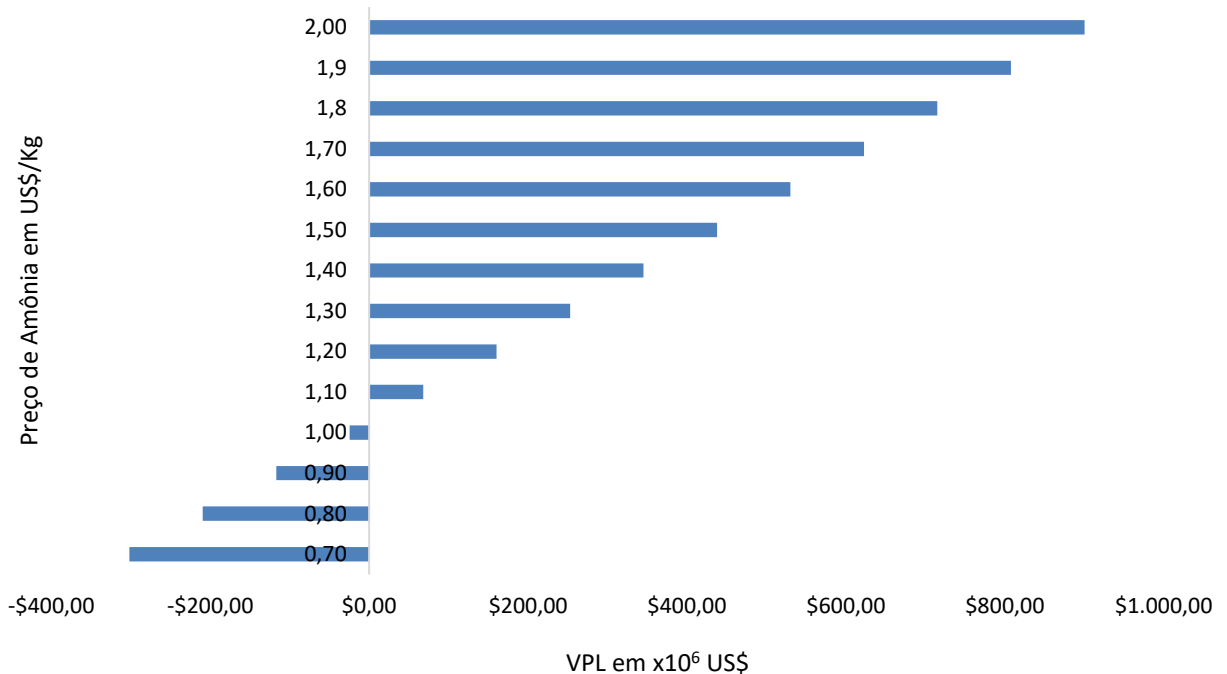
Portanto, apenas cerca de 24.200 Kg/h de amônia são convertidos em ureia na etapa de final da simulação realizada. Para este valor de entrada a simulação indicou uma produção de 42.700 Kg/h de ureia. Assim como no Tópico 7.2 foi considerado o mesmo dimensionamento para os equipamentos, mantendo a flexibilidade da planta.

Para este cenário também foi realizada uma avaliação econômica seguindo o modelo descrito no Capítulo 6. Contudo a receita está atrelada à venda de amônia e ureia para este cenário. Neste caso somente a etapa de síntese de ureia está com vazão reduzida e por este motivo não foi considerada redução nas utilidades, considerando um uso similar ao do cenário base.

O preço estipulado para a ureia foi o mesmo considerado no cenário base, 0,774 US\$/Kg. Já para o preço da amônia foi realizada uma avaliação que visa a compreensão da faixa de preços para que seja viável o cenário. De acordo com a literatura, em 2022 o preço da amônia atingiu valores recordes, em maio o preço chegou a 1,625 US\$/Kg (GILBERT & MILLARD, 2022). Gomes, L. (2022) indica um preço médio de 0,72 US\$/Kg para a amônia verde comercializada no mundo.

Tendo em vista essa marca foi avaliada uma faixa de preços entre 0,7 US\$/Kg e 2 US\$/Kg. Uma vez travados os parâmetros já definidos para o cenário base, se alterou o preço da amônia na faixa citada e se observou os VPL's gerados. A Figura 22 indica os valores obtidos pela análise.

Figura 22 - VPL do Cenário Hidrogênio x preço da amônia, em 10^6 US\$ e US\$/Kg respectivamente



Fonte: autoria própria

Os dados avaliados pela análise indicam que o VPL passa a ser positivo a partir do preço de 1,028 US\$/Kg, a partir deste valor todos os VPL's passam a ser crescentes. Para o valor mínimo citado foi obtido um *Payback* de 33 anos. Para se obter valores semelhantes a análise econômica do cenário base é necessária a comercialização de amônia a um preço de 1,365 US\$/Kg.

Deste modo foi obtido para o Cenário Amônia um *Payback* de 10 anos, uma TRAI de 36,06%, uma TIR de 20,3% e VPL de cerca de 313 milhões de dólares. Indicando que a faixa de preço estudada e aplicada na comercialização da amônia globalmente viabiliza economicamente o cenário descrito.

Para o cenário de maio de 2022, no qual o preço da amônia atingiu o valor recorde de 1,625 US\$/Kg foi observado um *Payback* de 8 anos, uma TRAI de 41,97%, uma TIR de 24,98% e VPL de cerca de 553 milhões de dólares. Visto que o preço considerado está acima do que é normalmente visto, estes indicadores tornam o investimento ainda mais atrativo em comparação com os demais preços considerados para amônia no trabalho até aqui.

7.4 CAPACIDADE DE SUPRIMENTO NACIONAL DE FERTILIZANTES NITROGENADOS

De acordo com a empresa Petrobrás, no ano de 2014 eram produzidas nas unidades Fafen-SE e Fafen-BA cerca de 1131 mil toneladas de ureia por ano. Além disso, as unidades ainda tinham capacidade de produção conjunta de 930 mil toneladas de amônia por ano. Após a crise política e econômica de 2014 a empresa cessou seus investimentos no setor.

Entre os anos de 2016 e 2020 a situação se deteriorou ainda mais, a decisão da empresa foi de se retirar do setor de fertilizantes fechando as unidades de Sergipe, da Bahia e do Mato Grosso do Sul, vendendo ainda outras unidades. Estas ações resultaram em uma queda significativa na produção interna de fertilizantes nitrogenados e uma dependência do mercado externo para supri a demanda nacional.

A planta proposta no trabalho é capaz de gerar cerca de 677 mil toneladas de ureia por ano, se considerado o cenário base. Isto representa cerca de 60% da produção de ureia pelas unidades de Sergipe e Bahia da Petrobrás no ano de 2014. Para o cenário amônia, a planta é capaz de produzir cerca de 192 mil toneladas de amônia por ano e 338 mil toneladas de ureia por ano. Desta forma produz 20% da amônia e 30% da ureia produzida anualmente nas unidades Fafen-SE e Fafen-BA no ano de 2014.

7.5 ANÁLISE AMBIENTAL PRELIMINAR

Esta seção visa apresentar uma avaliação preliminar de redução de impacto ambiental a partir da implementação da planta simulada neste trabalho. Para tal, foi realizada uma comparação de diferentes dados sobre área ocupada por aterros sanitários e emissões de CO₂ em aterros sanitários.

7.5.1 Volume de resíduo em aterros

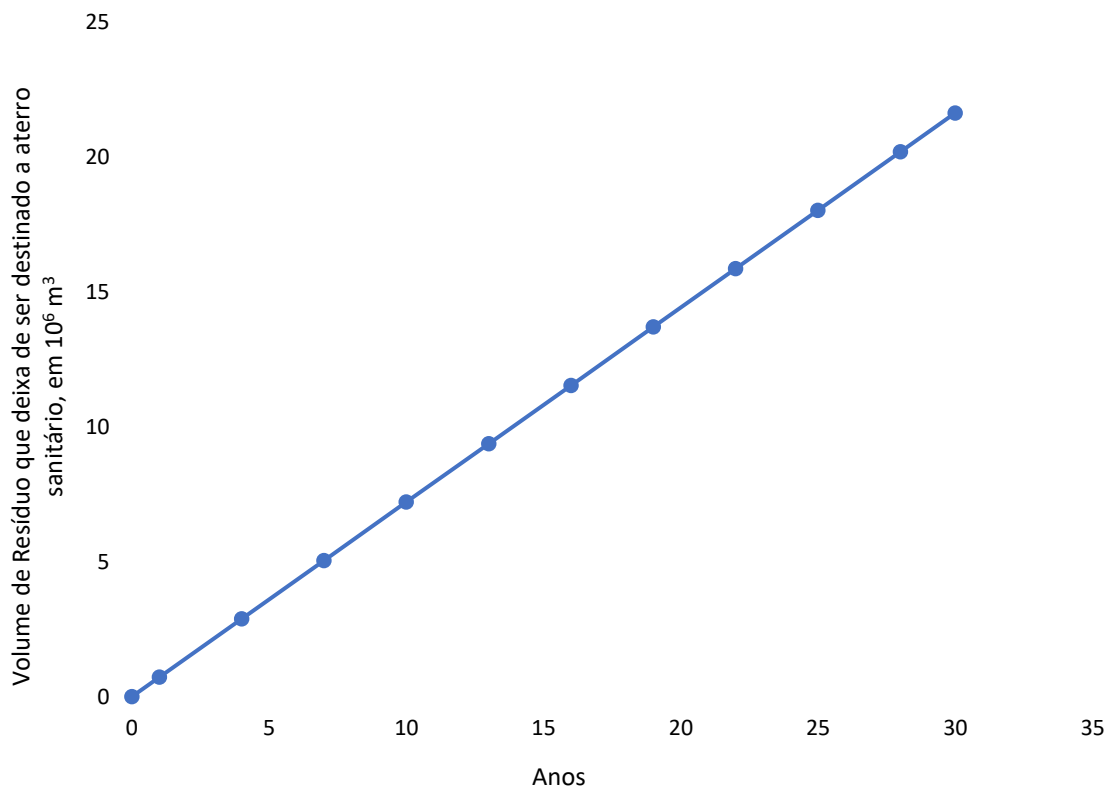
De acordo com Salamoni et al. (2009), que estudaram diferentes tipos de confinamento de resíduos sólidos, em condições adequadas o peso específico deste

material é de cerca de 910 kg/m^3 ou $0,91 \text{ t/m}^3$. A estratégia de análise se deu através de multiplicação desse valor pela quantidade de RSU que deixa de ser destinado a aterros sanitários.

Para tal, foi realizada uma análise acumulativa de trinta anos, na qual a cada ano o valor da massa que deixa de ocupar espaço em possíveis aterros sanitários é somado com o valor do ano seguinte. Esses valores foram, então, multiplicados pela densidade proposta na literatura para se obter os valores de volume que deixa de ser despejado nos aterros.

A Figura 23 indica a evolução no tempo do volume de resíduo que deixa de ser destinado a aterros sanitários devido à utilização desta biomassa como matéria-prima no processo proposto neste trabalho. Após a avaliação dos dados, encontra-se um valor próximo a $21,6 \times 10^6 \text{ m}^3$ após 30 anos da planta proposta neste trabalho.

Figura 23 - Valor cumulativo de volume de resíduo que deixa de ser destinado a aterros sanitários em 30 anos



Fonte: autoria própria

De acordo com a literatura, o aterro sanitário de Seropédica, que recebe resíduos da cidade do Rio de Janeiro, é destino final de cerca de 5.110.000 toneladas de resíduos todos os anos (SÁ BORBA et al., 2016), o que corresponde a cerca de $4,7 \times 10^6 \text{ m}^3$ por ano, ou $1,41 \times 10^8 \text{ m}^3$ após 30 anos. Desse modo, a implementação da planta de produção de ureia a partir de RSU corresponderia a uma redução de 15,3% no volume total de resíduo despejado no aterro após 30 anos. Isso significa que o aterro poderia estender a sua operação por mais 4,6 anos sem alteração no projeto (área ocupada).

Neste ponto é importante destacar a relação entre quantidade de resíduo sendo disposto no solo e a geração de lixiviado e metano. O trabalho não realizou tal análise de forma profunda, contudo o processamento do RSU proposto implica na redução de lixiviado no solo e gás metano na atmosfera, uma vez que haverá menos resíduo para ser decomposto.

7.5.2 Emissões de CO₂

Para iniciar a avaliação de redução de impacto ambiental por emissões de CO₂, foi calculada a quantidade de dióxido de carbono gerada pela planta sugerida no trabalho. Este dado foi calculado pelo *software* de simulação na unidade de gaseificação e deslocamento gás-água. As demais unidades não geram CO₂, e possíveis quantidades presentes nas purgas dessas unidades foram consideradas irrelevantes frente à quantidade gerada anteriormente.

Contudo, a unidade de produção de ureia utiliza parte do CO₂ gerado como matéria-prima do processo. Sendo assim, a real quantidade de possíveis emissões desse gás é menor do que a geração inicial. O valor final, portanto, foi obtido através da subtração da geração de CO₂ na unidade de gaseificação e deslocamento gás-água pelo seu consumo na unidade de produção de ureia. Após os cálculos, foi constatado que 90,3 toneladas de CO₂ são geradas por hora para além da aplicação na própria planta.

Neste momento é válido ressaltar que a planta foi simulada para separar os gases produzidos e a corrente rica em CO₂ apresenta pureza elevada. Logo será assumido, para a avaliação ambiental, um cenário de venda de dióxido de carbono ou eventual compra de amônia para aumento da produção de ureia.

A viabilização deste cenário conta com mais um compressor para pressurizar o CO₂ e conseqüentemente utilizá-lo no processo ou vendê-lo. Poderia ser considerada ainda a instalação da planta simulada na proximidade de indústrias que utilizam CO₂ como insumo, facilitando a logística de venda deste subproduto.

Uma estratégia foi desenvolvida para determinar como seria possível realizar esta comparação. Primeiro foi avaliado o trabalho de Sá Borba et al. (2016), que realizaram uma avaliação das emissões de gases do efeito estufa do aterro sanitário de Seropédica no estado do Rio de Janeiro. Apesar deste local de destinação de resíduos não estar localizado no município do Rio de Janeiro, ele atua como destino final de resíduos produzidos no município, garantindo que a caracterização do resíduo ali presente seja no mínimo semelhante à considerada no presente trabalho.

Ainda que muitos aterros sanitários contenham sistemas de tratamento de gases, essas regiões são responsáveis por emissões relevantes de gases do efeito estufa na atmosfera. Dada a condição de atuação no Brasil, em que lixões sem controle algum são comuns, estas emissões podem ser ainda mais severas (SÁ BORBA et al., 2016). No trabalho avaliado, os autores coletaram amostras do ar em diversas áreas do complexo e avaliaram sua composição com intuito de determinar as emissões de gases do efeito estufa naquele ambiente. As coletas se deram em diferentes dias do ano, diferentes estações e diferentes temperaturas. Esta estratégia visou garantir um espaço amostral mais abrangente, que melhor descrevesse o ambiente da pesquisa.

Após a conversão das amostras em dados, Borba et al. (2016) utilizaram o Programa Brasileiro GHG Protocol para calcular a quantidade de toneladas equivalentes de CO₂ que são emitidas por ano no aterro sanitário de Seropédica. O valor encontrado pelos autores foi de 1.005.381,403 toneladas por ano. Conforme citado na Seção 7.1 deste trabalho, o artigo detalha ainda a quantidade de resíduos dispostos por ano no aterro sanitário de Seropédica: 5.110.000 toneladas por ano.

Uma vez em posse destas informações, foi iniciada a segunda parte desta avaliação. Se estabeleceu a quantidade de resíduos que deixaria de ser destinada ao aterro e seria enviada para o processamento. Neste momento deve-se avaliar a quantidade de horas que a planta irá funcionar em um ano. Optou-se pelo uso de três turnos de oito horas, durante onze meses do ano, cada um contando com trinta dias. Esta multiplicação indica que a planta atuará 7.920 horas por ano e as horas restantes do ano serão utilizadas para manutenção da planta ou até análise de inventário. Como a vazão de entrada da planta simulada foi de 100 t/h, a multiplicação pelo número de horas de atuação no ano indica que 792.000 toneladas de RSU serão destinadas ao gaseificador e não irão para o aterro sanitário todos os anos.

Aplicou-se então um cálculo proporcional com os dados fornecidos em Sá Borba et al. (2016) para se avaliar a quantidade de CO₂ que deixaria de ser emitida tendo em vista que o resíduo não seria disposto no aterro e sim processado, conforme a Equação 59:

$$EE = \frac{RSU_{DD} \times EA_A}{RSU_A} \quad (59)$$

onde:

EE - emissão evitada, em t/ano

RSU_{DD} - quantidade de RSU que deixa de ser disposta em aterro sanitário, em t/ano

EA_A - emissão de CO₂ equivalente de acordo com Borba et al. (2016), em t/ano

RSU_A – representa a quantidade anual de RSU que é disposta no aterro sanitário de Seropédica segundo Sá Borba et al. (2016), em t/ano

A realização do cálculo indicado pela Equação 57 implica que ao final de trinta anos cerca de $4,67 \times 10^6$ toneladas de CO₂ deixam de ser emitidas pelo aterro sanitário. Esse valor é quase 4,65 vezes maior do que as emissões de CO₂ equivalente anuais indicada pela literatura (SÁ BORBA et al., 2016), indicando que a atuação da planta

simulada por trinta anos refletiria em uma redução de emissões de CO₂ em aterros sanitários referente a cerca de 5 anos.

8. CONCLUSÃO

De acordo com as simulações realizadas pode-se concluir que a quantidade de ureia produzida no cenário base indicam a viabilidade tecnológica do processo. Sendo ainda respaldada pelas alterações na simulação para obtenção do cenário hidrogênio e amônia. Apesar da grande quantidade de volume dado como entrada do processo, o dimensionamento dos equipamentos apresentou valores que estão adequados com a literatura e com a realidade das indústrias do mesmo setor.

Já a avaliação econômica resultou em indicadores semelhantes, e até um pouco superiores, aos de outras literaturas que lidaram com os mesmos processos propostos neste trabalho. O custo de equipamentos semelhantes se mostrou constante e aqueles que tiveram valores extravagantes estavam sob condições mais severas de atuação. E a investigação da viabilidade econômica da planta frente ao preço global da ureia revelou os limites de custo que podem ser realizados para que a planta se mantenha viável economicamente.

Visando garantir a flexibilidade da planta, os cenários de venda parcial de hidrogênio e amônia indicaram preços praticáveis para ambos os produtos intermediários no mercado. Tendo, a faixa de preços indicada pela literatura sido suficiente para igualar os indicadores econômicos do cenário base. Avaliações futuras poderão ser realizadas visando uma melhor compreensão dos preços possíveis para os componentes intermediários frente a uma queda brusca no valor do preço da ureia, possivelmente até uma menor produção de ureia e a venda dos dois produtos intermediários em conjunto.

Uma análise ambiental preliminar possibilitou a percepção que uma contínua alteração de destinação de resíduos em aterros sanitários para processamento destes resíduos leva a um aumento da expectativa de vida útil do aterro, para exemplo semelhante ao do trabalho proposto, de até 5 anos. Além disso pode-se destacar uma redução teórica nas emissões de CO₂ referentes a 5 anos de operação do aterro sanitário, isto uma vez que todo o RSU de 30 anos de atuação da planta simulada deixe de ser depositado no mesmo.

Trabalhos futuros poderão incorporar a venda de CO₂ na análise econômica e avaliar custos atrelados a compressão tanto para estoque quanto para venda do gás.

Uma análise da viabilidade da planta com uma unidade de separação de ar também é recomendada. Uma vez que esta unidade poderá ter relevante impacto nos custos de produção da seção de síntese de amônia. No intuito de avaliar possibilidades de redução do custo de utilidade, recomenda-se um estudo detalhado de integração energética da planta e utilização de fontes renováveis de energia para os compressores e combustíveis da caldeira.

REFERÊNCIAS

- AGU, C., PFEIFER, C., EIKELAND, M., TOKHEIM, L. e MOLDESTAD, B. Measurement and characterization of biomass mean residence time in an air-blown bubbling fluidized bed gasification reactor. **Fuel**, maio 2019.
- ALFIAN, M. e PURWANTO, W. Multi-objective optimization of green urea production. **Energy Science and Engineering**, vol. 7, no. 2, pp. 292–304, abril 2019.
- ALMQUIST, J. A. e CRITTÉNDEN, E. D. A Study of Pure-Iron and Promoted-iron Catalysts for Ammonia Synthesis. **Industrial & Engineering Chemistry**, vol. 18, pp. 1307–1309, 1926.
- AMIN, M. R. Simulation of Ammonia Synthesis. **American Journal of Chemical Engineering**, vol. 1, no. 3, pp. 59, 2013.
- ASADULLAH, M. e FUJIMOTO, K. T. Catalytic performance of Rh/CeO₂ in the gasification of cellulose to synthesis gas at low temperature. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 40, no. 25, pp. 5894–5900, 2001.
- ASPENTECH. Aspen Plus Urea Synthesis Loop Model. **AspenTech**, 2012.
- BANCO CENTRAL DO BRASIL. Banco Central do Brasil, 2022. Histórico da Taxa de Juros. Disponível em: <https://www.bcb.gov.br/controleinflacao/historicotaxasjuros>. Acesso em: 12/10/2022.
- BARTELS, M., LIN, W., NIJENHUIS, J., KAPTEIJN, F. e OMMEN, J. Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention. **Progress in Energy and Combustion Science**, out. 2008.
- BASU, P. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction. **Academic Press** pp. 199–248, 2013.
- BICER, Y., DINCER, I., ZAMFIRESCU, C., VEZINA, G. e RASO, F. Comparative life cycle assessment of various ammonia production methods. **Journal of Cleaner Production**, vol. 135, pp. 1379–1395, nov. 2016.
- BIOGRADLIJA, A. Brazil to Start Green Hydrogen Production. **Energy News**, abril 2022. Disponível em: <https://energynews.biz/brazil-to-start-green-hydrogen-production/>. Acesso em: 15/11/2022.
- BISPO, A., PESSOA, F. e SOUZA, A. Simulação da Seção de Síntese de Ureia (*Stamicarbon*)-uma Sstratégia Siferente. **Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia**, 2021.
- BRASIL. Produção Nacional de Fertilizantes. **Secretaria de Assuntos Estratégicos**, 2 de julho de 2020. Disponível em: https://www.gov.br/planalto/pt-br/assuntos/assuntos-estrategicos/documentos/estudos-estrategicos/sae_publicacao_fertilizantes_v10.pdf. Acesso em: 05/12/2022.

- BRIDGER, G. L., POLE, G. R., BEINLICH, A. W. e THOMPSON, H. L. Production and performance of ammonia-synthesis catalyst. **Chemical Engineering Progress**, vol. 43, pp. 291–302, 1947.
- BUDHI, Y., PUTRI, D., HUSNA, A., IRAWAN, H., MIYAMOTO, M. e UEMIYA, S. Dynamic operation of water gas shift reaction over Fe₂O₃/Cr₂O₃/CuO catalyst in Pd/Al₂O₃ membrane reactor. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, 2017.
- CHAGAS, A. P. A Síntese da Amônia: Alguns Aspectos Históricos a Importância da Síntese da Amônia. **Química Nova**, 2006.
- CHANG, R. **Chemistry**. 10. ed. Boston: McGraw-Hill, 2010.
- CHEJNE, F. e HERNANDEZ, J. P. Modelling and Simulation of Coal Gasification Process in Fluidised Bed. **Fuel**, vol. 81, pp. 1687–1702, 2002.
- CHEMICAL ENGINEERING MAGAZINE. Plant Cost Index. **Chemical Engineering Magazine**, maio 2022.
- CHINDA, R., YAMAMOTO, C., LIMA, D. e PESSO, F. Industrial Urea Process – Simulation and Validation. **International Journal of Advanced Engineering Research and Science**, vol. 6, no. 8, pp. 324–330, 2019.
- CHINDA, R. C. **Simulação da Seção de Síntese de uma Unidade de Produção de Ureia - Processo Stamicarbon**. Tese (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.
- COLL, R., SALVADÓ, J., FARRIOL, X. e MONTANÉ, D. Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation. **Fuel Processing Technology**, 2001.
- CORELLA, J., AZNAR, M., GIL, J. e CABALLERO, M. Biomass gasification in fluidized bed: Where to locate the dolomite to improve gasification? **Energy and Fuels**, vol. 13, no. 6, pp. 1122–1127, 1999.
- DE ALMEIDA, J. E. L. Unigel – Mercado de Ureia no Brasil: desafios e oportunidades. **GlobalFert**, 2021. Disponível em: <https://globalfert.com.br/colunistas/mercado-de-ureia-no-brasil-desafios-e-oportunidades/>. Acesso em: 22/06/2022.
- DE LASA, H., SALAICES, E., MAZUMDER, J. e LUCKY, R. Catalytic steam gasification of biomass: Catalysts, thermodynamics and kinetics. **Chemical Reviews**, pp. 5404-5433, 2011.
- DE OLIVEIRA, J. F., CORAZZA, M. L. e VOLL, F. A. P. Thermodynamic Analysis of Municipal Solid Waste Gasification Under Isothermal and Adiabatic Conditions by a Gibbs Free Energy Minimization Model. **Waste and Biomass Valorization**, 2019.

- DENTE, M., ROVAGLIO, M., BOZZANO, G. e SOGARO, A. Gas-Liquid Reactor in Synthesis of Ureia. **Chemical Engineering Science**. vol. 47, no. 9-11, pp. 2475-2480, 1992.
- DEVI, L., PTASINSKI, K.J. e JANSSEN, F.J.J.G. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes **Biomass and Bioenergy**, pp. 125-140, 2003.
- EDWARDS, J. Design and Rating Shell and Tube Heat Exchangers. **P & I Design Ltd.**, 2008.
- FARBEROW, C., BAILEY, K., BAGAJEWICZ, M. "Green is Seen in Fertilizers" A New Approach to Municipal Solid Waste Management. **University of Oklahoma**. Internal Document, 2007.
- FERREIRA, C.; RIBEIRO, A.; OTTOSEN, L. Possible applications for municipal solid waste fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, pp. 201-216, 2003.
- FILHO, P., SILVA, O., LOPES, S., AMORIM, A. e RIBEIRO, L. Diagnostico de Aterro Sanitário em Fase Final de Vida Útil: Estudo do Aterro Sanitário de Boa Vista/RR. **II Congresso Sul-Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade**, maio. 2019.
- FILHO, J. **Viabilidade Econômica da Implantação de uma Planta de Fertilizantes**. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.
- FRAZÃO, J. J. et al. Enhanced efficiency nitrogen fertilizers and urea in corn. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, vol. 18, no. 12, pp. 1262–1267, 2014.
- GARCÍA-IBÁÑEZ, P., CABANILLAS, A. e SÁNCHEZ., J. M. Gasification of Leached Orujillo (Olive oil waste) in a Pilot Plant Circulating Fluidised Bed Reactor - Preliminary Results. **Biomass and Bioenergy**, vol. 27, no. 2, pp. 183–194, 2004.
- GILBERT, J. e MILLARD, P. Preço de Fertilizante Bate Novo Recorde com Redução de Oferta. **Exame**, mar. 2022. Disponível em: <https://exame.com/agro/preco-de-fertilizante-bate-novo-recorde-com-reducao-de-oferta/>. Acesso em: 09/11/2022.
- GOMES, L. A transição energética e os outros usos do gás natural. Brasil Energia, jul. 2022. Disponível em: <https://editorabrasilenergia.com.br/a-transicao-energetica-e-os-outros-usos-do-gas-natural/#:~:text=O%20pre%C3%A7o%20da%20am%C3%B4nia%20verde,ordem%20de%20USD%20720%2Ftonelada>. Acesso em: 09/12/2022.
- GURJÃO, R., NETO, C. e PAIVA, W. Avaliação do Tempo de Vida Útil do Aterro Sanitário em Campina Grande – PB. **Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências**, 2019.
- HAMER, G. Solid waste treatment and disposal: Effects on public health and environmental safety. **Biotechnology Advances**, pp.71-79, 2003.

HAMIDIPOUR, M., MOSTOUFI, N. e SOTUDEH-GHAREBAGH, R. Modeling the synthesis section of an industrial urea plant. **Chemical Engineering Journal**, vol. 106, no. 3, pp. 249–260, 28 fev. 2005.

HANPING, C., BIN, L., GUOLAI, Y. e SHIHONG, Z. Experimental investigation of biomass gasification in a fluidized bed reactor. **Energy and Fuels**, vol. 22, no. 5, pp. 3493–3498, 2008.

HE, X., LIU, Y., REHMAN, A. e WANG, L. A Novel Air Separation Unit with Energy Storage and Generation and its Energy Efficiency and Economy Analysis. **Elsevier**, out. 2020.

HELMENSTINE, A. M. Haber-Bosch Process Information. **ThoughCO**, 2020.

HIMSTEDT, H., HUBERTY, M., MCCORMICK, A., SCHMIDT, L. e CUSSLER, E. **Process for Making Ammonia**. US no. US2015/0125377 A1. Depósito: 07/11/2013. Concedido: maio 2015.

HOCKING, M. B. Modern Chemical Technology and Emission Control. **University of Michigan: Springer**, 1985.

HUBER, G. W., IBORRA, S. e CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, set. 2006.

HUMPHREYS, J. e LAN, R.; TAO, S. Development and Recent Progress on Ammonia Synthesis Catalysts for Haber–Bosch Process. **Advanced Energy and Sustainability Research**, vol. 2, jan. 2021.

INDEXMUNDI. **Indexmundi**, 2022. Urea Monthly Price – US Dollars per Metric Ton. Disponível em: <https://tecnoblog.net/responde/referencia-site-abnt-artigos/>. Acesso em: 28/10/2022.

ISLA, M. A., GENOUD, C. M. e IRAZOQUI, H. A. Simulation of a Urea Synthesis Reactor. **American Chemical Society**, pp. 2671-2680, 1993.

JEENCHAY, J. e SIEMANOND, K. Ammonia/Urea Production Process Simulation/Optimization with Techno-Economic Analysis. **Computer - Aided Chemical Engineering**, vol. 43, pp. 385–390, 2018.

KARA, Y. e GURARAS, O. A computer program for designing of shell and-tube heat exchangers. **Applied Thermal Engineering**, pp. 1797-1805, 2003.

KAZA, S., YAO, L., BHADA-TATA, P. e VAN WOERDEN, F. What a Waste 2.0 - A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050. **World Bank Group**, out. 2018.

KINOSHITA, C. M., Y. WANG, J. ZHOU, J. Tar formation under different biomass gasification conditions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 1994.

LIMA, Y., GUIMARÃES, P., CARVALHO, L., FAGUNDES, R., SILVA, A. e LISBOA, D. Estudo da Capacidade de Adsorção de CO₂ em Zeólita 13x para a Separação de Gases Industriais. **IX PDPetro**, out. 2007.

LIU, Z.-K., AGREN, J. e HILLERT, M. Application of the Le Chatelier principle on gas reactions. **Fluid Phase Equilibria**, 1996.

LOHRI, C. R., DIENER, S., ZABALETA, I., MERTENAT, A. e ZURBRUGG, C. Treatment technologies for urban solid biowaste to create value products: a review with focus on low- and middle-income settings. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, mar. 2017.

LORA, E., ANDRADE, R., ÁNGEL, J., LEITE, M., ROCHA, M., SALES, C., MENDOZA, M. e CORAL, D. Gaseificação e Pirólise para a Conversão da Biomassa em Eletricidade e Biocombustíveis. **Interciências**, vol. 1, pp. 411–498, 2012.

MARTINHO, M. e GOMÇALVES, M. Gestão de Resíduos. 2000.

MATHIEU, P. e DUBUISSON, R. Performance Analysis of a Biomass Gasifier. **Energy Conversion and Management**, 2002.

MEESSEN, J. H. e PETERSEN, H. Ureia. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7th ed.: Wiley_VCH**, 2010.

NAGASHIMA, L., JUNIOR, C., ANDRADE, C., SILVA E. e HOSHIKA, C. Gestão integrada de resíduos sólidos urbanos - Uma proposta para o município de Paranavaí, Estado do Paraná, Brasil. **Acta Scientiarum - Technology**, vol. 33, no. 1, pp. 39–47, 2011.

NARASIMHARAO, K., SEETHARAMULU, P., RAO, K. e BASAHEL, K. Carbon covered Mg-Al hydrotalcite supported nanosized Ru catalysts for ammonia synthesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 411, pp. 157–166, 28 out. 2015.

NARVAÉS, I., ÓRIO, A., AZNAR, M. e CORELLA, J. Biomass Gasification with Air in an Atmospheric Bubbling Fluidized Bed. Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 1996.

NEATHERY, J. K. Thermal conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals. **Royal Society of Chemistry**, v. 1, 2010.

NIKOO, M. B. e MAHINPEY, N. Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS. **Biomass and Bioenergy**, vol. 32, no. 12, pp. 1245–1254, 2008.

NISHIKAWA, J., NAKAMURA, K., ASADULLAH, M, MIYAZAKA, T. e KUNIMORI, K. Catalytic performance of Ni/CeO₂/Al₂O₃ modified with noble metals in steam gasification of biomass. **Catalysis Today**, vol. 131, no 1–4, pp. 146–155, 2008.

PLANO MUNICIPAL DE GESTÃO INTEGRADA DE RESÍDUOS SÓLIDOS. **Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro**, Base de Dados de dez/2020. Publicado em: jul. 2021.

PLANO NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS. **Ministério do Meio Ambiente e Secretaria de Qualidade Ambiental**, 2022.

RAMOS, N., GOMES, J., CASTILHOS JR., A. e GOURDON, R. Desenvolvimento de ferramenta para diagnóstico ambiental de lixões de resíduos sólidos urbanos no Brasil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, vol. 22, no. 6, pp. 1233–1241, 1 nov. 2017.

RIVAS, A., BOMTEMPO, J., LOOTTY, M., THURY, M. e OLIVEIRA, A. **Estudo de Viabilidade para Implantação de Empreendimentos Petroquímicos no Pólo Industrial de Manaus**. Universidade Federal do Amazonas, 2007.

ROKNI, M. Thermodynamic analyses of municipal solid waste gasification plant integrated with solid oxide fuel cell and Stirling hybrid system. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 40, no. 24, pp. 7855–7869, 29 jun. 2015.

RYU, H., JO, S., PARK, Y. e YI, C. Reaction Characteristics of Two Water Gas Shift Catalysts in a Bubbling Fluidized Bed Reactor for SEWGS Process. **International Conference on Fluidization - New Paradigm in Fluidization Engineering**, 2010.

SÁ BORBA, P., MARTINS, E., CORREA, S. e RITTER, E. Emissão de Gases do Efeito Estufa de um Aterro do Rio de Janeiro. **Engenharia Sanitária Ambiental**, vol. 23, no. 1, pp. 101–111, fev. 2018.

SALOMANI, R., PINHEIRO, R. e NUMMER, A. Processo Operacional da Central de Tratamento de Resíduos da Caturrita – Santa Maria, RS. **Teoria e Prática da Engenharia Civil**, no.14, pp. 43-50, out. 2009.

SAZALI, R. **Steady State Modeling of Urea Synthesis Loop**. Tese (Master of Science in Process Integration) – Universiti Teknologi Petronas, 2007.

SECRETARIA NACIONAL DE INFORMAÇÃO SOBRE SANEAMENTO. Unidades de processamento de resíduos sólidos urbanos segundo tipo, início de operação, licença ambiental, operação e volume de resíduo recebido por tipo - Município do Rio de Janeiro - 2002 a 2019. **Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro**, fev. 2021. Disponível em:
<https://www.data.rio/documents/ca466e184688450fb402aea63bd31cbc/about>.
Acesso em: 05/06/2022.

SEIDER, W., LEWIN, D., SEADER, J., WIDAGDO, S., GANI, R. e NG, K. **Product and Process Design Principles – Synthesis, Analysis and Evaluation**, Fourth Edition. **Wiley**, 2016.

SHARMA, S. e SHETH, P. N. Air-steam biomass gasification: Experiments, modeling and simulation. **Energy Conversion and Management**, vol. 110, pp. 307–318, 15 fev. 2016.

SIKARWAR, V., ZHAO, M., CLOUGH, P., YAO, J., ZHONG, X., MEMON, M., SHAH, N., ANTHONY, E. e FENELL, P. An overview of advances in biomass gasification. **Energy and Environmental Science**. Royal Society of Chemistry, vol 1, 2016.

SIKDER, S., AFROSE, S. e RUHUL AMIN, M. Study of Process Parameters and Optimization of Process Variables for the Production of Urea by Using Aspen

HYSYS. **International Conference on Mechanical, Industrial and Materials Engineering**, 2015.

SKOULOU, V., SWIDERSKI, A. e ZABANIOTOU, A. Process characteristics and products of olive kernel high temperature steam gasification (HTSG). **Bioresource Technology**, vol. 100, no 8, pp. 2444–2451, 2009.

SIQUEIRA, T. M. O. e ASSAD, M. L. COMPOSTAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS NO ESTADO DE SÃO PAULO (BRASIL). **Ambiente & Sociedade**, vol. 18, no. 4, pp. 234-264, out.-dez. 2015.

SMIL, V. Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production. **The British Journal for the History of Science**, 2001.

SMITH, C., HILL, A. K. e TORRENTE-MURCIANO, L. Current and future role of Haber-Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape. **Energy and Environmental Science**, vol. 13, no. 2, pp. 331–344, 1 fev. 2020.

SMITH, C. e TORRENTE-MURCIANO, L. Exceeding Single-Pass Equilibrium with Integrated Absorption Separation for Ammonia Synthesis Using Renewable Energy—Redefining the Haber-Bosch Loop. **Advanced Energy Materials**, vol. 11, no. 13, 1 abr. 2021.

SOUZA, L. Brasil gera 79 milhões de toneladas de resíduos sólidos por ano. **Agência Brasil**, 2019. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2019-11/brasil-gera-79-milhoes-de-toneladas-de-residuos-solidos-por-ano>. Acesso em: 15/08/2022.

SOUZA, P., PRATA, D. e SILVA, S. Avaliação das Emissões de CO₂ na Indústria de Amônia via Simulação. **XI Congresso Nacional de Excelência em Gestão**, 2015.

STAFANATO, J., GOULART, R., ZONTA, E., LIMA, E., MAZUR, N., PEREIRA, C. e SOUZA, H. **Volatilização de Amônia Oriunda de Ureia Pastilhada com Micronutrientes em Ambiente Controlado**, 2013.

TOWLER, G. e SINNOTT, R. Chemical Engineering Design - Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design. **Elsevier**, 2008.

TURTON, R., BAILE, R., WHITING, W. e SHAEIWITZ, J. Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes, Third Edition. **Prentice Hall**, 2009.

VERGARA, S. e TCHOBANOGLIOUS, G. Municipal solid waste and the environment: A global perspective. **Annual Review of Environment and Resources**, nov. 2012.

WANG, P., CHANG, F., GAO, W., GUO, J., WU, G. HE, T. e CHEN, P. Breaking scaling relations to achieve low-temperature ammonia synthesis through LiH-mediated nitrogen transfer and hydrogenation. **Nature Chemistry**, vol. 9, no. 1, pp. 64–70, 22 aug. 2016.

WILSON, D., RODIC, L., SCHEINBERG, A., VELIS, C. e ALABASTER, G. Comparative analysis of solid waste management in 20 cities. **Waste Management and Research**, mar. 2012.

YOUNG, A., VILLARDI, H., ARAUJO, L., RAPTOPOULOS, L. e DUTRA, M. Detailed Design and Economic Evaluation of a Cryogenic Air Separation Unit with Recent Literature Solutions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, pp. 14830-14844, 2021.

ZHANG, J., TOGHIANI, H., MOHAN, D., PITTMAN, C. e TOGHIANI, R. Product analysis and thermodynamic simulations from the pyrolysis of several biomass feedstocks. **Energy and Fuels**, vol. 21, no. 4, pp. 2373–2385, 2007.

ZHANG, R., BROWN, R., SUBY, A. e CUMMER, K. Catalytic destruction of tar in biomass derived producer gas. **Energy Conversion and Management**, vol. 45, no. 7–8, pp. 995–1014, 2004.

ZHANG, X., ZHANG, S., YAO, P. e YUAN, Y. Modeling and simulation of high-pressure urea synthesis loop. **Computers and Chemical Engineering**, Vol. 29, No. 5, pp. 983–992, 2005.

ZHENG, X., YING, Z., WANG, B. e CHEN, C. Hydrogen and syngas production from municipal solid waste (MSW) gasification via reusing CO₂. **Applied Thermal Engineering**, vol. 144 pp. 242-247, nov. 2018.

ANEXOS

Anexo 1 – Descrição das correntes da simulação de gaseificação e deslocamento gás-água

	<i>RSU</i>	<i>SYNGAS</i>	<i>CO2-H2</i>
Temperatura (°C)	25	750	360
Pressão (bar)	1	1	1
Fase	Sólido	Vapor	Vapor
Vazão (Kg/h)	100000	271563	141526
Composição Mássica			
H2	0,0000	0,0184	0,0403
CH4	0,0000	0,0010	0,0000
C2H4	0,0000	0,0000	0,0000
C2H6	0,0000	0,0000	0,0000
CO	0,0000	0,3168	0,0486
CO2	0,0000	0,1059	0,8788
O2	0,0000	0,0000	0,0000
N2	0,0000	0,5291	0,0000
NH3	0,0000	0,0000	0,0000
H2S	0,0000	0,0023	0,0000
CL2	0,0000	0,0000	0,0000
HCL	0,0000	0,0000	0,0000
H2O	0,0000	0,0264	0,0323
BIOMASS	1,0000	0,0000	0,0000
ASH	0,0000	0,0000	0,0000
C	0,0000	0,0000	0,0000
S	0,0000	0,0000	0,0000
Total	1,00	1,00	1,00

Fonte: autoria própria, com base nas simulações feitas no software Aspen Plus

Anexo 2 – Descrição das correntes da simulação de síntese de amônia

	FEED	FLSL	FLSV
Temperatura (°C)	250	35	35
Pressão (bar)	25	205	205
Fase	Vapor	Líquido	Vapor
Vazão Mássica (Kg/h)	61476,21	49803,05	233553,59
Vazão Molar (kmol/h)	7000,00	2933,45	21903,18
Composição Molar			
H2	0,7365	0,0127	0,6033
N2	0,2462	0,0052	0,2028
NH3	0,0000	0,9691	0,1179
AR	0,0035	0,0034	0,0132
CO	0,0033	0,0009	0,0186
CH4	0,0105	0,0086	0,0442
WATER	0,0000	0,0000	0,0000
Total	1	1	1

Fonte: autoria própria, com base nas simulações feitas no software Aspen Plus

Anexo 3 – Descrição das correntes da simulação de síntese de ureia

	NH3	CO2	UREIA
Temperatura (°C)	34	100	72,4
Pressão (bar)	156,9	138,3	138,3
Fase	Líquido	Vapor	Líquido
Vazão Mássica (Kg/h)	48400,00	64285,00	111120,16
Vazão Molar (kmol/h)	2841,96	1482,49	2852,37
Composição Molar			
UREA	0,00000	0,00000	0,49813
CARB	0,00000	0,00000	0,00000
CO2	0,00000	0,96324	0,00000
NH3	1,00000	0,00000	0,00000
H2O	0,00000	0,00711	0,50181
N2	0,00000	0,02649	0,00004
O2	0,00000	0,00316	0,00002
Total	1	1	1

Fonte: autoria própria, com base nas simulações feitas no software Aspen Plus

Anexo 4 – Dimensionamento de equipamentos e quantidade aplicada na planta

	<i>Diâmetro (m)</i>	<i>Altura (m)</i>	<i>Número de Equipamentos</i>
<i>Dryer</i>	-	-	7
<i>Comb</i>	1.74	5.2	1
<i>Ciclone</i>	-	-	2
<i>Gaseificador</i>	4.42	13.25	8
<i>PSA1</i>	0.85	2.53	4
<i>Caldeira</i>	-	-	1
<i>Water-Gas</i>	4.2	12.6	5
<i>PSA2</i>	1.45	4.34	4
<i>Comp1</i>	-	-	1
<i>Fired Heater</i>	-	-	2
<i>Haber-Bosch</i>	6.4	19.2	1
<i>Trocador de Calor</i>	-	-	1
<i>Am-Flash</i>	2.23	2.23	8
<i>Comp2</i>	-	-	1
<i>Stripper</i>	2.14	6.4	4
<i>Pool Condenser</i>	4.45	13.4	1
<i>Pug-Flow</i>	2.5	29	1
<i>Ur-Flash</i>	1.35	1.35	1
<i>Scrubber</i>	1.53	4.58	2
<i>Rec1</i>	2.28	6.85	1
<i>Ur-1</i>	1.9	1.9	1
<i>Rec2</i>	1.98	5.94	1

Fonte: autoria própria, com base nas simulações feitas no software Aspen Plus