



# **Tratamento de efluentes salobros de exploração de petróleo via produção de carbonatos**

**Estevão Inácio Buzatto  
Fernando Augusto Pinheiro da Silva Dorand**

## **Projeto Final de Curso**

**Orientadores  
Prof. Lídia Yokoyama, D. Sc.  
Hugo Villardi, D. Sc.  
Prof. André Ferreira Young, D. Sc.**

Abril de 2023

# **Tratamento de efluentes salobros de exploração de petróleo via produção de carbonatos**

**Estevão Inácio Buzatto**  
**Fernando Augusto Pinheiro da Silva Dorand**

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de engenheiros químicos.

Aprovado por:

---

Raquel Massad Cavalcante, D.Sc

---

Flávio da Silva Francisco, D.Sc

Orientado por:

---

Lídia Yokoyama, D.Sc

---

André Ferreira Young, D.Sc

---

Hugo Amato Villardi, D.Sc

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Abril de 2023

Buzatto, Estevão.

Dorand, Fernando Augusto.

Tratamento de efluentes salobros de refinarias via produção de carbonatos/  
Estevão Buzatto, Fernando Augusto Dorand. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2022.

xxi, 60 p.; il.

(Projeto final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química,  
2023.

Orientador(es): Lúcia Yokoyama, Hugo Villardi, André Ferreira Young.

Palavras Chaves: Refinaria, bicarbonato de sódio, lítio, tratamento de efluentes.

## **Agradecimentos**

Dedico este trabalho ao meu pai Claudomiro e minha avó Maria. Para sempre lembrados.

## **Agradecimentos**

A minha querida família pelo amor e carinho por todos esses anos. Em especial a minha mãe Glória e minha madrinha Júlia.

Aos meus orientadores Lídia Yokohama, André Young e Hugo Villardi e pelo apoio, paciência e dedicação durante esse processo.

À equipe do GIPQ pelo apoio e acesso aos computadores para realização deste trabalho

Resumo do Projeto Final do Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de engenheiro químico

## **TRATAMENTO DE EFLUENTES SALOBROS DE EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO VIA PRODUÇÃO DE CARBONATOS**

Estevão Buzatto

Fernando Augusto Dorand

Abril, 2023

Orientador(es): Prof.<sup>a</sup>. Lídia Yokoyama

Prof. André Ferreira Young

Hugo Villardi

Após o processo de extração de petróleo, um dos resíduos de maior volume é a água de processo. Desta forma, medidas para tratamento dessa água residual interessam empresas petrolíferas. Porventura, tais processos de tratamento podem gerar retorno na utilização da água de processo como salmoura para obtenção de  $\text{NaHCO}_3$  (bicarbonato de sódio), produto utilizado como neutralizante de pH e de aplicação no setor alimentício, agricultura, entre outros. Outro componente que pode estar presente na água de processo é o lítio, metal alcalino de importância na fabricação de eletroeletrônicos e em medicamentos psicotrópicos. A concentração desses componentes na água de processo é de aproximadamente 30 g/L de NaCl e de até 15 g/L de lítio, considerando uma exploração nos campos do pré-sal brasileiro. O atual projeto visa estudar a viabilidade econômica de uma planta de obtenção de bicarbonato de sódio e carbonato de lítio a partir da água de processo via simulação de processos. A planta de carbonato de sódio foi dimensionada (equipamentos essenciais e auxiliares) para converter o volume de efluentes gerado em uma refinaria de porte médio, em uma taxa de conversão de aproximadamente 85% do sódio dissolvido em  $\text{NaHCO}_3$ . Após o cálculo dos valores dos equipamentos, insumos e da venda dos produtos, foi estimada uma taxa interna de retorno (TIR) de 231% e um valor presente líquido (VPL) de US\$ 41.383.966.626,27. E mesmo em condições mais restritas de rendimento da reação de carbonatação, o TIR e o VPL foram, respectivamente, 120% e US\$ 11.295.454.804,95, demonstrando a robustez da viabilidade do projeto.

## ABSTRACT

After the oil extraction process, one of the largest residues is produced water. This effluent has the property of being saltier than sea water, thus being a contaminant if discarded directly into the sea. Therefore, measures to treat this wastewater are of great interest to oil companies. Perhaps, such treatment processes can generate return by using the water produced as brine to obtaining  $\text{NaHCO}_3$  (sodium bicarbonate), a product with high added value, used as a pH neutralizer and application in the food sector, agriculture, among others. Another component of produced water that has added value is lithium, an alkali metal that is important to the manufacture of electronics and also in psychotropic medications. In consideration of Brazilian pre-salt fields exploration, the concentration of these components in the produced water is approximately 30 g/L of NaCl and up to 15 g/L of lithium. The current project aims to study the economic viability of a plant to obtain sodium bicarbonate and lithium carbonate from produced water via process simulation. The soda ash plant was sized (essential and auxiliary equipment) to convert produced water in a medium-sized refinery, at a conversion rate of approximately 85% of dissolved sodium into  $\text{NaHCO}_3$ . After calculating the values of equipment, inputs and product sales, an internal rate of return (IRR) of 231% and a net present value (NPV) of 41,383,966,626.27 was estimated. And even under more restricted conditions of 30% yield conversion, the IRR and NPV were, respectively, 120% and 11,295,454,804.95, demonstrating the robustness of the project's viability.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Bicarbonato de Sódio.....	1
1.2. Lítio.....	2
1.3. Objetivos.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Tratamento de água de processo.....	4
2.1.1 Tratamento físico.....	4
2.2. Processo solvay.....	5
2.2.1 Matérias-primas do processo solvay.....	7
2.3. Obtenção de lítio a partir de fontes líquidas.....	8
2.4. Simulação.....	9
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	10
3.1. Metodologia de simulação.....	10
3.1.1. Entrada do Processo.....	12
3.1.2 Indicadores de resultados.....	19
3.1.3 Tratamento da salmoura.....	20
3.1.4 Colunas de destilação.....	20
3.2 Dimensionamento.....	22
3.2.1 Colunas de Absorção.....	22
3.2.2 Colunas de Destilação.....	24
3.2.3 Configuração das Colunas.....	25
3.2.4 Filtração de particulados.....	26
3.2.4.1 Tratamento da salmoura.....	27
3.2.4.2 Filtração de bicarbonato de sódio.....	27
3.2.5 Fornos.....	27
3.2.5.1 Carbonato de Cálcio.....	27



3.2.5.2 Bicarbonato de Sódio.....	28
3.2.6 Trocadores de calor.....	28
3.3 Análise Econômica .....	31
3.3.1 Colunas de absorção .....	31
3.3.2 Bombas .....	33
3.3.3 Sopradores e Compressor .....	34
3.3.4 Fornos .....	35
3.3.5 Filtros .....	35
3.3.6 Trocadores de Calor.....	35
3.4 Custos Diretos.....	38
3.5 Custos de Utilidades .....	39
3.6 Custos indiretos.....	40
3.7 Demais Custos .....	41
3.8 Receitas.....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1 Caso Base.....	43
4.2 Caso Alternativo .....	46
5. CONCLUSÃO.....	47
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	48

## 1. INTRODUÇÃO

Diversos rejeitos são eliminados durante o processo de extração de petróleo. O volume de água de produção pode alcançar uma razão de 1:1 em relação ao petróleo produzido no momento de final da vida econômica dos poços (Thomas, 2004). No entanto, esse projeto tem como premissa a construção de uma planta acomplada em uma refinaria, afim de facilitar o transporte de água de processo, desse modo a vazão de salmoura foi calculada com base na vazão de efluente de água produzida em refinarias. A água produzida possui um dos maiores volumes, chegando a 1,6 litros por litro de petróleo processado (Coelho et al. 2006), o que, segundo dados do anuário estatístico da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), com relação ao refino pode chegar em até 581.304 m<sup>3</sup> de água produzida por dia no país (ANP, 2019).

Os contaminantes da água produzida também são bastante complexos, sendo muito difícil eliminá-los em um único processo de tratamento. Dentre os contaminantes da água produzida estão partículas de óleo cru, matéria orgânica, sais inorgânicos, compostos fenólicos e compostos com enxofre (Aljuboury, 2017).

Com tamanha gama de contaminantes, a água produzida requer tratamento antes de ser despejada nos efluentes. Após os tratamentos principais, que incluem oxidação química, tratamento biológico, coagulação e adsorção (Aljuboury, 2017), a água produzida ainda possui elevada salinidade, pois é rica em cloretos, como de sódio (NaCl), cálcio (CaCl<sub>2</sub>), magnésio (MgCl<sub>2</sub>) e potássio (KCl) em concentração maior do que a água do mar, sendo por isso danosa ao meio ambiente se despejada diretamente no oceano.

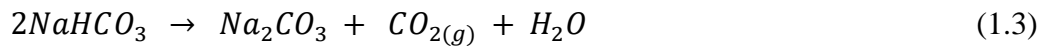
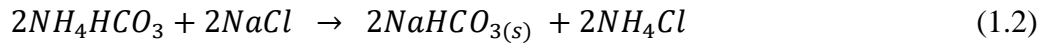
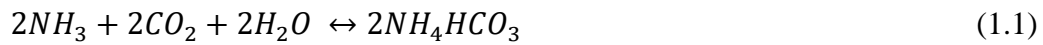
### 1.1 Bicarbonato de Sódio

Uma possibilidade para redução da salinidade da água de processo é utilizar esse efluente como matéria-prima de um outro processo químico que extrairia o sódio e converteria este em um material comercializável. Uma opção é o bicarbonato de sódio, que é um sal amplamente utilizado na indústria como agente tamponante e neutralizante, evitando variações bruscas de pH. Outras indústrias que utilizam o bicarbonato de sódio são a farmacêutica, de panificação, de cosméticos e ele também é aplicado em uso doméstico, como limpador abrasador (ABIQUIM, 2014).

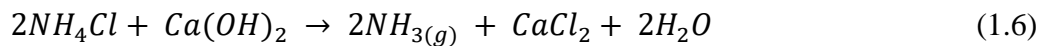
O principal processo utilizado para produzir bicarbonato de sódio é o processo Solvay, o qual utiliza uma salmoura rica em cloreto de sódio e carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), gás carbônico e amônia para produção de sais carbonatados, como o carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

Este é um subproduto do processo Solvay, que está em equilíbrio com o bicarbonato. Tal equilíbrio é regido pelo pH do meio.

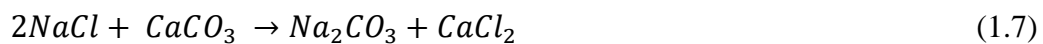
Em síntese, essas são as reações que ocorrem no processo Solvay. Para formação do bicarbonato, as equações representativas são as Equações 1.1, 1.2 e 1.3 (Solvay, 1886).



Para recuperação da amônia e produção de  $CO_2$ , as Equações 1.4, 1.5 e 1.6 ditam o processo.



A estequiometria resultante do processo Solvay é apresentada na Equação 1.7.



## 1.2. Lítio

O Lítio é um metal encontrado principalmente como mineral, sendo o espodumênio ( $LiAl(Si_2O_6)$ ) a forma predominante na natureza e o mineral mais explorado. Durante o início do Século XX, a extração do lítio se dava por métodos alcalinos e ácidos, que não garantiam a rentabilidade do processo (Vikstrom, 2003). Os meios mais rentáveis de exploração de lítio são salmouras (62% em massa), minerais pegmatíticos (espodumênio, petalita, ambligonita, lepidolita, 23%), jaderita (3%), salmouras geotermiais (3%) e argilas ricas em hectorita (3%) (Smith, 2011).

Na década de 60, a produção de lítio se iniciou no Brasil utilizando o minério ambligonita. Dada a demanda crescente de minérios de lítio frente à produção nacional, foi

criada a Companhia Brasileira de Lítio. As principais jazidas estão associadas às rochas pegmáticas nos estados do Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba e Minas Gerais (Braga, 2010).

A principal aplicação do lítio é em baterias, onde ele pode ser usado de duas formas: na forma metálica, como anodo em baterias descartáveis; e na forma iônica, nas chamadas baterias de íon-Li, utilizadas em diversos equipamentos eletrônicos recarregáveis como *notebooks*, celulares e outros. A utilização deste último tipo de bateria vem crescendo exponencialmente, dada a popularização de equipamentos eletrônicos como *notebooks* e *smartphones*.

Segundo a *United States Geological Survey* (USGS, 2023) os maiores produtores de lítio do mundo são Austrália, Chile e China e 70% das reservas de lítio se encontram na América do Sul, na região que contempla a fronteira do Chile com a Argentina e Bolívia.

No Brasil, o uso de lítio não acompanha o perfil global. A indústria brasileira utiliza o lítio principalmente no segmento de graxas e lubrificantes. Outros usos estão na indústria metalúrgica, de cerâmica e nuclear (Braga, 2010).

O preço desse metal tem crescido proporcionalmente a sua utilização no mercado, impulsionado principalmente pelo uso carros elétricos, passando de US\$25000/t no final de 2021 para US\$40000/t em abril de 2022 (FORBES, 2022). Na conclusão deste trabalho o preço havia chegado a novos patamares recordes (DANDONG, 2022), os quais foram considerados na análise econômica.

### **1.3. Objetivos**

Deste modo, o presente projeto busca avaliar a viabilidade de uma planta de produção de bicarbonato de sódio e carbonato de lítio utilizando o processo Solvay com a água de processo atuando como matéria-prima. Para isso, a modelagem do processo Solvay foi realizada utilizando o simulador de processos Aspen Plus, operando com os *inputs* da água de processo de uma refinaria. Os resultados dos balanços de massa e energia da simulação foram usados na elaboração de uma análise de lucratividade e fluxo de caixa do processo, de modo a revelar o verdadeiro potencial e os gargalos técnicos e econômicos do empreendimento.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Tratamento de água de processo**

A composição da água de processo depende da concentração do óleo bruto e das condições de operação utilizadas na extração. O tratamento desta água é extremamente difícil devido aos componentes recalcitrantes e ao teor de matéria orgânica presente.

De modo geral, os poluentes na água produzida podem ser divididos em matéria orgânica e matéria inorgânica, a qual inclui: nitrogênio, fósforo, amônia, cloretos e metais pesados. Os principais parâmetros utilizados para acompanhamento dos poluentes na água de processo são a demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO), hidrocarbonetos totais, óleos e graxas, sulfato e fenóis, segundo regido pela CONAMA 430. Os métodos de tratamento da água podem ser classificados em três tipos: físico, químico e biológico (Aljuboury, 2017).

#### **2.1.1 Tratamento físico**

O tratamento de efluentes aquosos é um processo complexo, que envolve diferentes processos físicos, químicos e biológicos. Referenciando França et al. (2017), a importância da remoção de contaminantes presentes nos efluentes, como sólidos suspensos, matéria orgânica, nutrientes, metais pesados e compostos orgânicos voláteis, se faz necessária a fim de evitar impactos ambientais.

Além disso, França et al. (2017) menciona que, para garantir a eficiência do tratamento de efluentes, é necessário que sejam utilizados processos adequados para cada tipo de contaminante, considerando as características do efluente e as necessidades do processo de tratamento.

Lima et al. (2019), ressalta a importância dos diferentes tipos de tratamento de efluentes aquosos, que podem ser divididos em tratamentos primários, secundários e terciários. Os autores destacam que os tratamentos primários, que utilizam processos físicos como a sedimentação, são responsáveis pela remoção de sólidos suspensos presentes no efluente. Já os tratamentos secundários, que podem ser biológicos ou físico-químicos, têm como objetivo a remoção de matéria orgânica e nutrientes. Por fim, os tratamentos terciários, que utilizam processos avançados, são responsáveis pela remoção de contaminantes específicos, como

metais pesados e compostos orgânicos. Dessa forma, é importante que sejam avaliadas as características do efluente e as exigências ambientais locais e nacionais para a escolha do processo mais adequado.

O tratamento da água de produção de petróleo é um desafio importante na indústria de petróleo e gás, devido à complexidade e diversidade dos contaminantes presentes nesse tipo de água. De acordo com estudos recentes, o tratamento da água de produção de petróleo pode ser realizado por meio de processos físicos, químicos e biológicos, que podem ser combinados para aumentar a eficiência do processo.

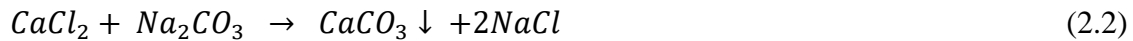
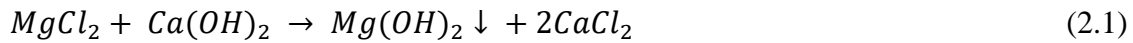
Um estudo realizado por Nogueira et al. (2021) avaliou a eficiência do processo de tratamento de água de produção de petróleo utilizando uma combinação de processos físico-químicos e biológicos. Os resultados obtidos mostraram que a combinação dos processos foi capaz de remover mais de 90% dos sólidos suspensos presentes na água de produção, além de reduzir a concentração de metais pesados e compostos orgânicos. O estudo também destacou a importância da adoção de tecnologias sustentáveis no tratamento da água de produção de petróleo, como a utilização de biotecnologias, que podem ser mais eficientes e menos agressivas ao meio ambiente.

## **2.2. Processo solvay**

Como discutido nas seções anteriores, mesmo após diversos tipos de tratamento a água de processo não perde a sua salinidade. Dessa forma, mecanismos para diminuir esta concentração de sais devem ser desenvolvidos como última etapa de tratamento, para que a água de processo possa ser descartada no oceano.

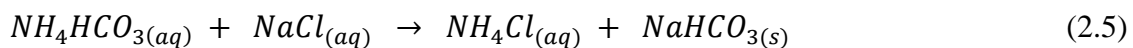
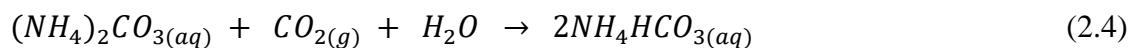
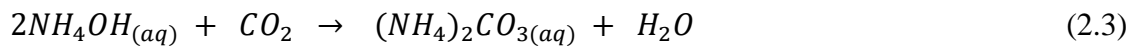
O processo Solvay utiliza NaCl e CaCO<sub>3</sub> para produção de carbonato de sódio, também conhecido como barrilha. Este processo gera poucos resíduos, é passível a recuperação de reagentes, bem como comercialização dos seus subprodutos, gerando retorno monetário, sendo um grande candidato a ser o último processo de tratamento da água de processo (Solvay, 1886).

Inicialmente, a salmoura saturada em cloreto de sódio é tratada de modo que ocorra a precipitação de magnésio e cálcio. Para tal, utiliza-se carbonato de sódio e hidróxido de cálcio, realizando as reações representadas pelas Equações 2.1 e 2.2 (Solvay, 1886).



Em seguida, a amônia gasosa é borbulhada na salmoura numa coluna de amonização. Ao ser absorvida pela salmoura, a amônia reage com a água gerando hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH), aumentando o pH para valores em torno de 11, possibilitando uma melhor carbonatação da salmoura e impedindo que o bicarbonato de sódio formado solubilize (Araújo, 1997).

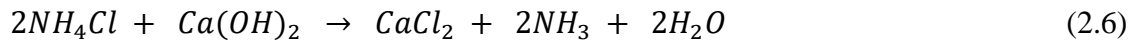
A etapa seguinte é a carbonatação. Nesse processo ocorrem reações de troca entre os íons amônio e sódio. O primeiro a ser formado é o carbonato de amônio, que entra em equilíbrio com o bicarbonato de amônio, que então realiza uma troca de ânions com o cloreto de sódio formando o bicarbonato de sódio, que precipita na solução. Esse processo é representado pelas Equações 2.3 a 2.5 (Solvay, 1886).



Após a separação do bicarbonato da salmoura, por meio de filtração ou decantação, este é levado para fornos a fim de ser queimado, gerando o carbonato de sódio, além de água e gás carbônico. O gás carbônico gerado nesta etapa é reaproveitado como reagente, sendo direcionado para a coluna de carbonatação (Solvay, 1886).

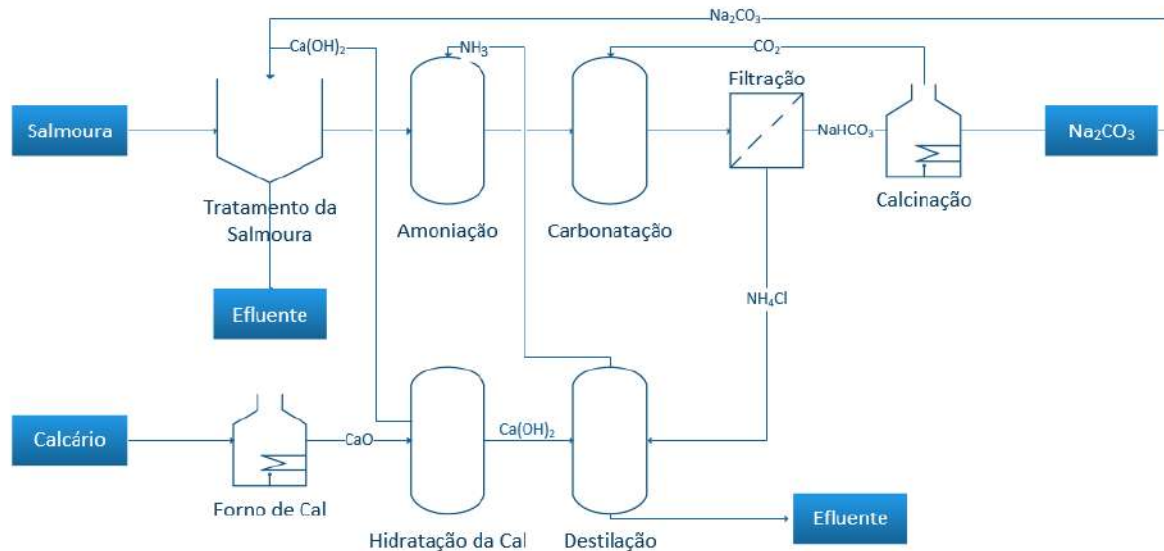
Um dos pontos mais interessantes do processo Solvay é o reaproveitamento da amônia. Este ocorre pela inserção do carbonato de cálcio no processo. Inicialmente, o carbonato de cálcio é triturado e queimado, gerando óxido de cálcio e gás carbônico. O CO<sub>2</sub> é direcionado para a coluna de carbonatação, enquanto o óxido de cálcio é tratado com água formando hidróxido de cálcio, que é usado na purificação da salmoura e recuperação da amônia (Solvay, 1886).

O licor da salmoura que foi filtrada é destilado, removendo a amônia residual e o gás carbônico, restando o cloreto de amônio e salmoura. Esta mistura líquida é reagida com o hidróxido de cálcio, segundo a seguinte estequiometria:



O esquema do processo Solvay é apresentado na Figura 2.1.

Figura 2.1 - Processo de obtenção de carbonato de sódio



Fonte: Autoria própria

### 2.2.1 Matérias-primas do processo solvay

Diferente das tecnologias convencionais de dessalinização como osmose reversa e membranas, o processo Solvay se utiliza de insumos para remoção dos íons. Além da salmoura outros dois componentes se fazem necessários para o processo:  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$ .

O  $\text{NH}_3$  atua aumentando do pH da salmoura facilitando a reação posterior da carbonatação do sódio. Esse componente pode ser recuperado com altas taxas via destilação do efluente aquoso, necessitando de um pequeno *make-up* para manutenção do processo. No entanto, atualmente tem-se buscado diversas alternativas para esse insumo, visto que ele é bastante tóxico e corrosivo. Uma dessas alternativas para a função desta matéria-prima seria o hidróxido de potássio, como descrito por MOURAD (2021).

A produção e emissão do  $\text{CO}_2$  está em grande voga atualmente graças a relação desse gás e a intensificação do efeito estufa. Porém, no processo Solvay ocorre uma captura desse gás na forma do bicarbonato de sódio, ou seja, este não é emitido para atmosfera podendo atuar como uma forma de captura e armazenamento de carbono. A principal fonte desse gás para



este processo vem da decomposição do carbonato de cálcio, sendo este decomposto em CO<sub>2</sub> e óxido de cálcio, sendo este óxido também aproveitado no processo Solvay para facilitar a destilação do NH<sub>3</sub>.

### **2.3. Obtenção de lítio a partir de fontes líquidas**

A exploração e obtenção de lítio têm despertado grande interesse devido à sua crescente demanda como matéria-prima na fabricação de baterias de íons de lítio. O lítio, além da exploração mineral, pode ser obtido a partir de salmouras concentradas em sais minerais. A estimativa é de que 70% de todo o lítio do mundo se encontra na América do Sul (Vikström, 2013). A produção de lítio via salmouras e fontes líquidas gera um custo de 30% a 50% menor do que a exploração mineral (Meshram, 2014).

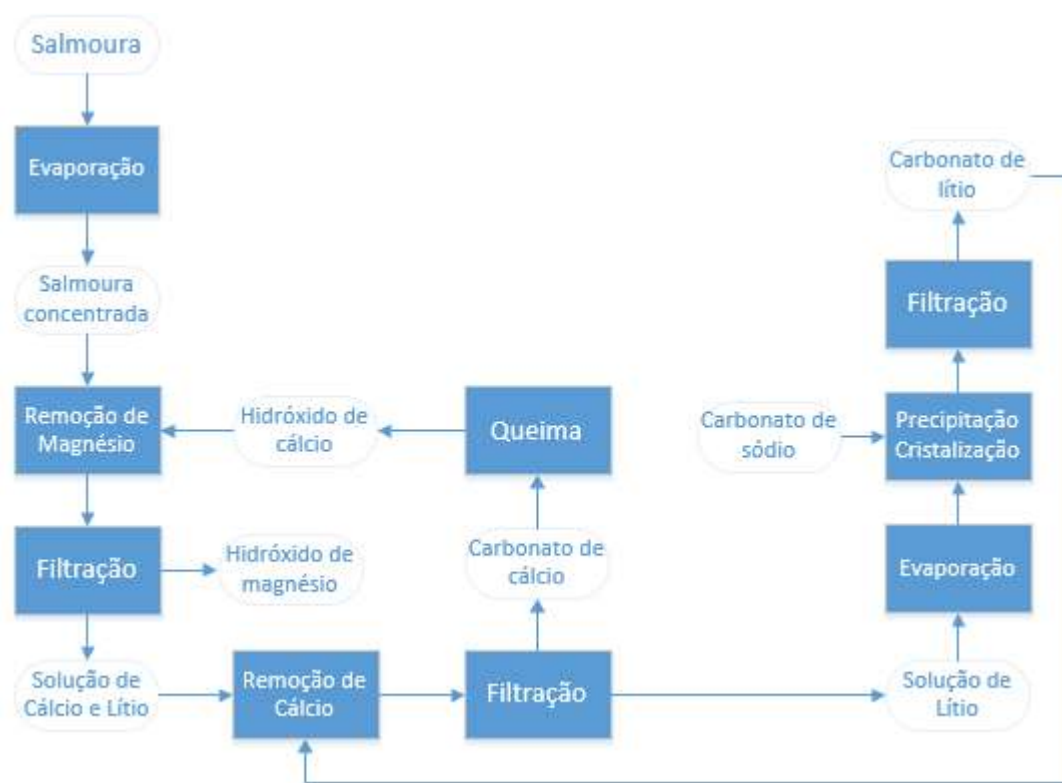
A exploração se inicia com o bombeamento da salmoura do subsolo para lagoas de evaporação. Tal processo é feito por meio de exposição à radiação solar. A taxa de evaporação é o que determina o tamanho das lagoas, e o tempo de residência pode variar de 1 a 2 anos (Vikström, 2013).

Outro ponto de relevância da exploração de lítio é a concentração de outros sais presentes na salmoura. A alta concentração de magnésio, por causa da sua similaridade de tamanho atômico com o lítio, é um dos fatores que mais dificulta a separação entre os íons e consequentemente diminui a pureza final do produto (Vikström, 2013).

Diversas metodologias são utilizadas para obtenção do lítio em escala industrial. Alguns exemplos são filtração por membranas, precipitação e extração por solventes (Meshram, 2014). Mas todas essas tecnologias passam por um ponto debilitante em comum que é o tempo necessário para concentração do lítio por evaporação.

De modo geral, a recuperação do lítio se dá de acordo com o esquema mostrado na Figura 2.2 (Meshram, 2014).

Figura 2.2: Processo de obtenção de lítio via salmoura



Fonte: Autoria própria

Pela análise das Figuras 2.1 e 2.2, percebe-se que este processo de obtenção de carbonato de lítio é idêntico às etapas iniciais de produção de barrilha, em que há a necessidade de remoção dos íons cálcio e magnésio da salmoura. Um outro ponto a ser notado é que a extração de lítio é feita por meio da inserção de carbonato de sódio na salmoura. Assim, uma produção em conjunto dos dois sais beneficiaria a extração do lítio.

#### 2.4. Simulação

O trabalho de El-Nass (2017) versa sobre o mesmo processo estudado aqui, com enfoque na obtenção dos parâmetros ótimos do processo, como vazão dos gases e temperatura, para obter a mais eficiente dessalinização da salmoura. De acordo com o estudo, a temperatura ideal da corrente aquosa deve estar em 10 °C para melhor absorção dos gases e assim aumentar o rendimento da reação.

A partir desses resultados, decidiu-se utilizar 10 °C como temperatura de operação das colunas de absorção de CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>. Utilizou-se para tal estudo, além de colunas de absorção de bancada e simulações computacionais de processo. No presente trabalho optou-se por utilizar apenas simulações computacionais.

O estudo de Mourad et al. (2021) avaliou o impacto da pressão no processo Solvay modificado, que utiliza hidróxido de potássio (KOH) ao invés de amônia como intermediário para o aumento do pH da salmoura. Mourad et al. encontraram uma relação praticamente linear entre o aumento da pressão do sistema e o aumento da absorção do CO<sub>2</sub>. Enquanto a pressão máxima aplicada no estudo era de 3 bar, a pressão adotada nesse presente trabalho foi de 5 bar.

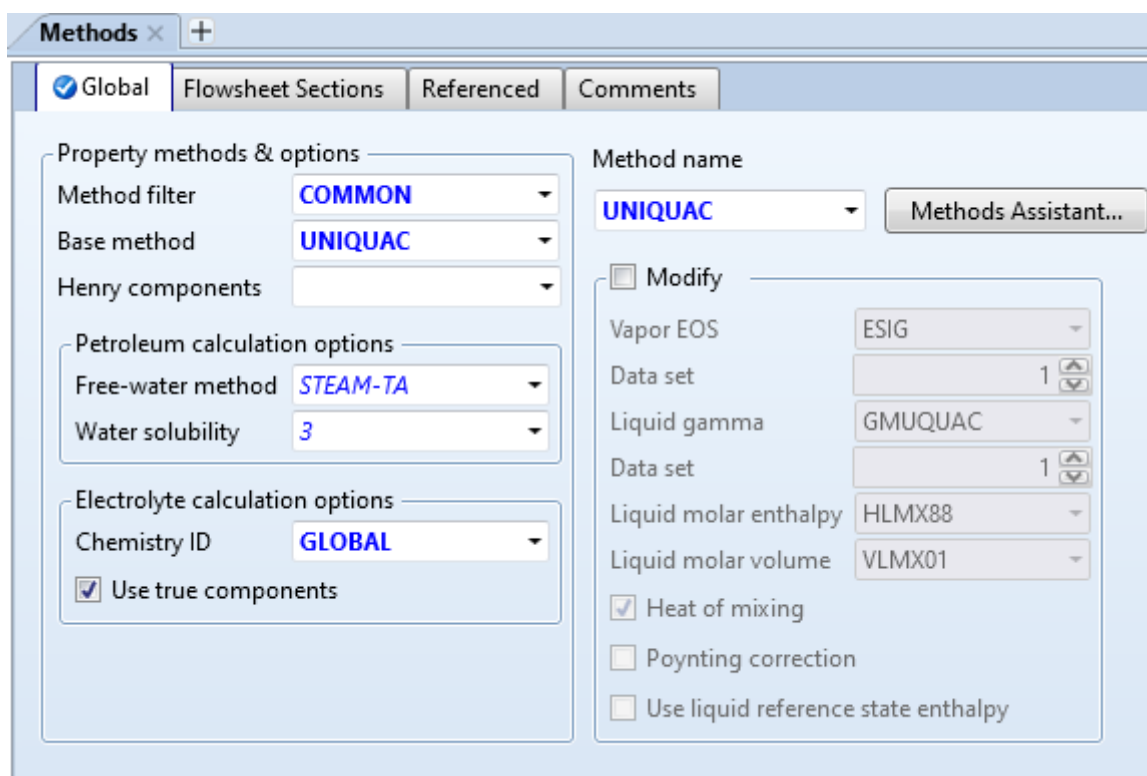
### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

Após a revisão bibliográfica apresentada, será discutido como o presente trabalho foi executado, utilizando o simulador de processos Aspen Plus<sup>®</sup> v8.8 para solução dos balanços de massa e energia do processo, e o método de Lang para determinação dos custos de capital, custos de produção e lucratividade.

#### **3.1. Metodologia de simulação**

O pacote termodinâmico utilizado foi o UNIQUAC (*Universal Quasichemical*). Os parâmetros de interação binária foram extraídos do trabalho de Gondal (2017), que aprimora os cálculos das interações dos íons em solução, gerando maior fidedignidade nos resultados da simulação. Conforme apresentado na Figura 3.1.

Figura 3.1: Interface do *software* de simulação (escolha do pacote termodinâmico)

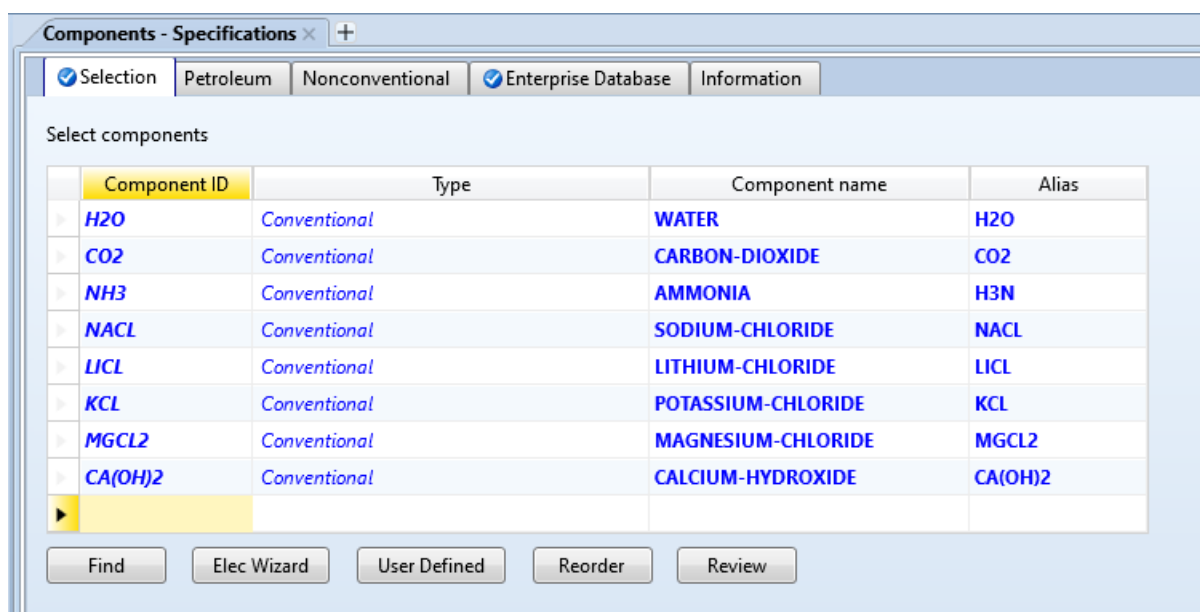


Fonte: Autoria própria

Os componentes iniciais da salmoura foram os sais cloreto de sódio, potássio, lítio e magnésio, e o hidróxido de cálcio. A utilização do hidróxido de cálcio ao invés do cloreto de cálcio se deu pela falta de parâmetros para este sal na biblioteca do Aspen Plus<sup>®</sup> v8.8. Além destes componentes, foram incluídos gás carbônico e amônia. Isso é feito na seção *Properties - Components - Specifications*, como exposto na Figura 3.2.

As reações de equilíbrio, dissociação dos sais, formação de sais precipitados e hidróxidos resultantes da solução da salmoura foram incorporadas utilizando a ferramenta *Electrolyte Wizard*. Os sais hidratados formados na solução e o ácido clorídrico foram desconsiderados para a simulação.

Figura 3.2: Escolha dos componentes químicos da simulação



Fonte: Autoria própria

### 3.1.1. Entrada do Processo

A composição da salmoura foi determinada partir de amostras de água salina retiradas de plataformas *offshore*, fornecida por uma empresa de exploração de petróleo. A simulação contemplou os principais cátions encontrados na água (sódio, lítio, potássio, magnésio e cálcio), nas concentrações apresentadas na Tabela 3.1.

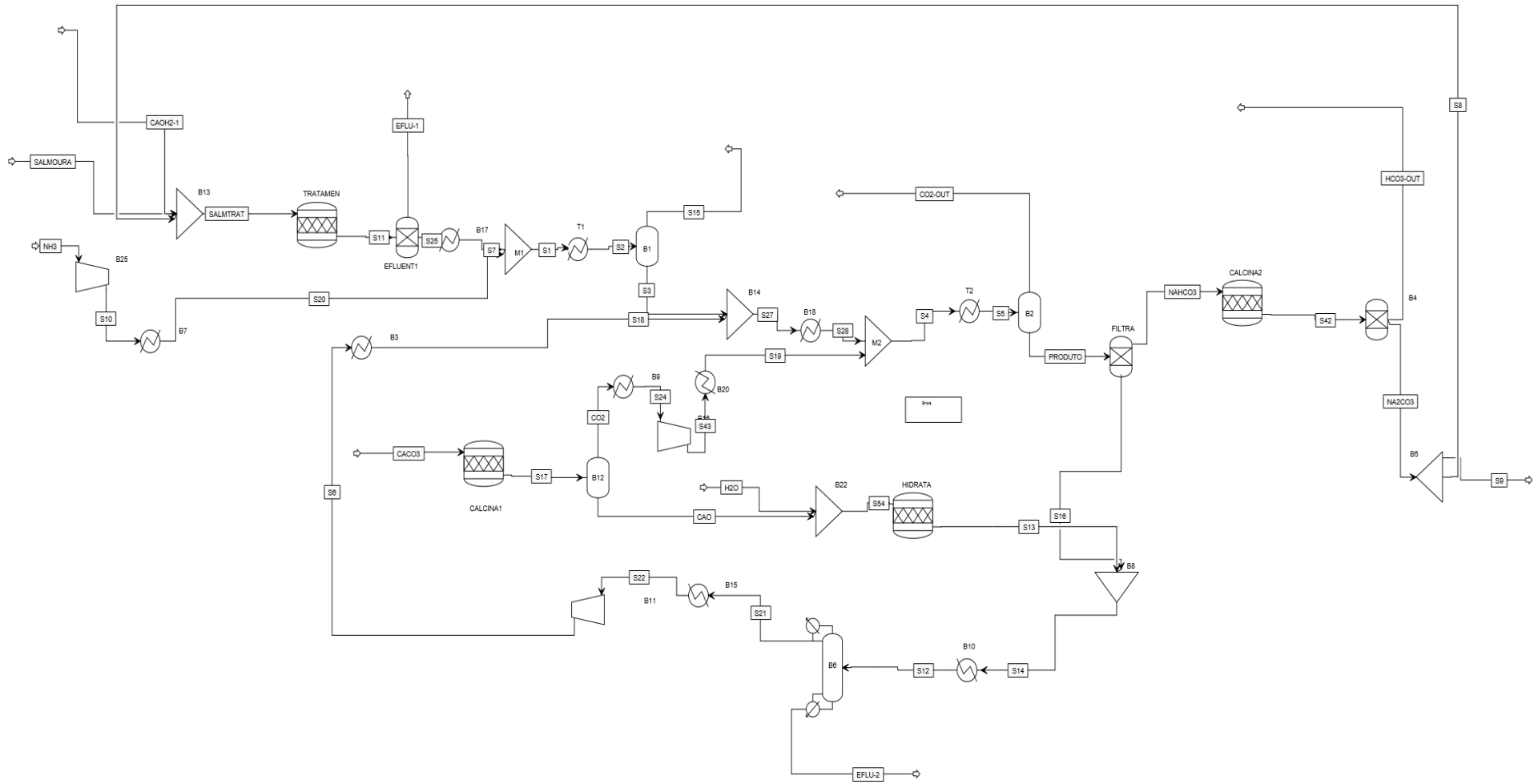
Tabela 3.1: Composição da água de processo

Componentes	Composição 1	Composição 2
NaCl (g/L)	15	30
CaCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O (g/L)	2	2
MgCl (g/L)	0,725	0,725
KCl (g/L)	0,33	0,33
LiCl (g/L)	15	15

A composição modelada foi a Composição 1 da Tabela 3.1. As condições de entrada das correntes foram de 20 °C e 1 bar. Após pontos de mistura de correntes, onde a temperatura das mesmas varia, foram adicionados trocadores de calor para ajuste da temperatura. O

fluxograma inicial do processo é mostrado na Figura 3.3. Nas Figuras 3.4 a 3.6 estão ilustradas as telas das especificações dos equipamentos utilizados na simulação.

Figura 3.3: Fluxograma da simulação utilizada no processo de obtenção de carbonato de sódio.



Fonte: Autoria própria

Figura 3.4: Variáveis de processo introduzidas nos Trocadores de calor

Main Flowsheet x B20 (Heater) x +

Specifications Flash Options Utility Comments

Flash specifications

Flash Type Temperature Pressure

Temperature 10 C

Temperature change C

Degrees of superheating C

Degrees of subcooling C

Pressure 5 bar

Duty Gcal/hr

Vapor fraction

Pressure drop correlation parameter

Always calculate pressure drop correlation parameter

Valid phases Vapor-Liquid

Fonte: Autoria própria

Figura 3.5: Variáveis de processo introduzidas nos Misturadores

Main Flowsheet x M1 (Mixer) x +

Flash Options Comments

Mixer specifications

Pressure 5 bar

Valid phases Vapor-Liquid

Temperature estimate C

Convergence parameters

Maximum iterations 9999

Error tolerance 0,001

Fonte: Autoria própria



Figura 3.6: Variáveis de processo introduzidas nos tanques Flash

Main Flowsheet x B2 (Flash2) x +

Specifications Flash Options Entrainment PSD Utility Comments

Flash specifications

Flash Type **Temperature** **Pressure**

Temperature 10 C

Pressure 5 bar

Duty Gcal/hr

Vapor fraction

Valid phases

Vapor-Liquid

Fonte: Autoria própria

Figura 3.7: Variáveis de processo introduzidas nas colunas de destilação

Main Flowsheet x B6 (DSTWU) x +

Specifications Calculation Options Convergence Comments

Column specifications

Number of stages

Reflux ratio -1.5

Pressure

Condenser 1 bar

Reboiler 1 bar

Key component recoveries

Light key

Comp NH3

Recov 0.95

Heavy key

Comp H2O

Recov 0.1

Condenser specifications

Total condenser

Partial condenser with all vapor distillate

Partial condenser with vapor and liquid distillate

Distillate vapor fraction 1

Fonte: Autoria própria

Figura 3.8: Reações de tratamento da salmoura

Rxn No.	Specification type	Molar extent	Units	Fractional conversion	Fractional Conversion of Component	Stoichiometry
1	Frac. conversion		kmol/hr	0,99	CA++	NA <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + CA++ --> CaCO <sub>3</sub> (MIXED) + 2 NA+(MIXED)
2	Frac. conversion		kmol/hr	0,99	MGOH+	MGOH+ + OH- --> MG(OH) <sub>2</sub> (MIXED)

Fonte: Autoria própria

Tabela 3.1 - Listagem dos Equipamentos

Nome	Função	Bloco
<b>TRATAMEN</b>	Tratamento da salmoura	Reator
<b>EFLUENT1</b>	Filtração do tratamento	Separador
<b>B17</b>	Entrada da amonização – Salmoura	Trocador de calor
<b>B25</b>	Entrada da amonização - Amônia	Compressor
<b>B7</b>	Entrada da amonização - Amônia	Heat exchanger
<b>M1</b>	Entrada da amonização	Misturador de correntes
<b>T1</b>	Entrada da amonização – Salmoura e Amônia	Trocador de calor
<b>B1</b>	Torre de absorção - Amonização	Tanque flash
<b>B14</b>	Entrada da carbonatação - Amônia	Misturador de corrente
<b>B18</b>	Entrada da carbonatação – Amônia	Trocador de calor
<b>CALCINA1</b>	Forno calcinador – CaCO <sub>3</sub>	Reator
<b>B12</b>	Separação CaO e CO <sub>2</sub>	Tanque Flash
<b>B9</b>	Entrada do compressor CO <sub>2</sub>	Trocador de calor

<b>B16</b>	Compressor de CO <sub>2</sub>	Compressor
<b>B20</b>	Entrada da carbonatação – CO <sub>2</sub>	Trocador de calor
<b>M2</b>	Entrada da carbonatação	Misturador de correntes
<b>T2</b>	Entrada da carbonatação	Trocador de calor
<b>B2</b>	Torre de absorção - Carbonatação	Tanque Flash
<b>FILTRA</b>	Filtração de NaHCO <sub>3</sub>	Separador
<b>CALCINA2</b>	Forno calcinador – NaHCO <sub>3</sub>	Reator
<b>B4</b>	Separação do HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Separador
<b>B6</b>	Separação de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Separador de correntes
<b>B22</b>	Entrada de água	Misturador
<b>HIDRATA</b>	Hidratação da cal	Reator
<b>B5</b>	Entrada da cal	Misturador
<b>B10</b>	Entrada da destilação	Trocador de calor
<b>B6</b>	Torre de destilação	Destilação DSTWU
<b>B15</b>	Entrada da compressão – NH <sub>3</sub>	Trocador de calor
<b>B11</b>	Compressão da destilação	Compressor
<b>B3</b>	Entrada da amonização – NH <sub>3</sub>	Trocador de calor

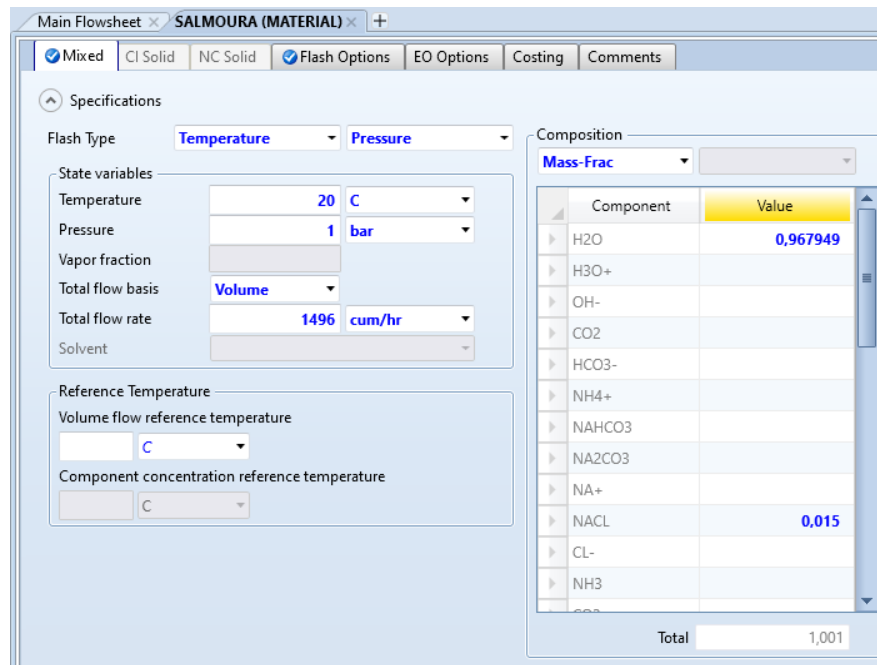
Fonte: Autoria própria

A vazão de salmoura foi calculada tomando uma média entre as refinarias atuantes no país. Considerando o relatório anuário estatístico de 2019 da ANP, as refinarias brasileiras processaram 2,4 milhões de barris de petróleo por dia (ANP, 2019). Convertendo esse valor para o sistema internacional, tem-se uma vazão de 381.600 m<sup>3</sup> por dia de petróleo. Idealizando

uma refinaria média entre as 17 em operação no país, temos uma vazão de 22.447 m<sup>3</sup>/dia de petróleo por refinaria.

Segundo FICA-PIRAS (2000), a vazão de água produzida pode ser de até 1,6 vezes o volume de petróleo tratado. Desse modo, pode-se estipular que a vazão de entrada de salmoura em uma planta de tratamento média deve ser de até 35.915 m<sup>3</sup>/dia, ou 1.496 m<sup>3</sup>/h. Este foi o valor adotado nas simulações, como exemplificado na Figura 3.7.

Figura 3.7: Variáveis de processo introduzidas na corrente da salmoura



Fonte: Autoria própria

### 3.1.2 Indicadores de resultados

O objetivo final do processo é a remoção dos compostos de sódio e lítio da salmoura, e para tal duas variáveis de processo que não foram definidas com premissas: as vazões dos gases CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>, foram submetidas ao processo de otimização do Aspen PLUS v8.8, para a maximização da presença de NaHCO<sub>3</sub> na saída da coluna de absorção.

O processo de otimização do Aspen PLUS v8.8 consiste em processo de cálculo iterativo com um objetivo a ser alcançado, restrições do sistema e as variáveis de entrada a serem manipuladas. Ao se iniciar a simulação com a otimização ativa, o software realiza uma série de cálculos para determinar a combinação ótima de valores de entrada que atendam às restrições e maximizem ou minimizem o objetivo. Neste projeto as vazões molares de NH<sub>3</sub> e CaCO<sub>3</sub> foram as variáveis manipuladas e a vazão de NaHCO<sub>3</sub> foi o objetivo a ser maximizado.

### **3.1.3 Tratamento da salmoura**

Antes das etapas de absorção de gases, um tratamento químico da salmoura se faz necessário para a retirada dos íons magnésio e cálcio. Atendendo às Equações 2.1 e 2.2, a salmoura deve reagir com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  em proporções equimolares para precipitar  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

### **3.1.4 Colunas de destilação**

Para modelar as colunas de destilação foi utilizado o método de DSTWU (Short-Cut Distillation Column) dada a sua simplicidade de entradas e cálculo robusto.

O resultado das principais correntes da simulação está presente na Tabela 3.2:

Tabela 3.2 – Correntes da simulação

Corrente	Units	SALMOURA	NH3	CACO3	S27	PRODUTO	S12	S21
Descrição		Entrada da Salmoura	Entrada de NH3	Entrada de CaCO3	Saída da Amonização	Saída da Carbonatação	Entrada da Destilação	Saída da Destilação
De					B14	B2	B10	B6
Para		B13	B25	CALCINA1	B18	FILTRA	B6	B15
Temperatura	C	20	20	20	36,23137	10	80	74,37066
Pressure	bar	1	1	1	5	5	1	1
Fração Vapor		0	1	0,098497	0,00362783	0	0,199458	1
Fração Líquido		1	0	0,901502	0,99573074	0,993520373	0,800381	0
Vazão Molar	kmol/hr	73308,93	1718,3	1202,635	99033,9486	98863,32311	106856,8	25129,93
H2O	kmol/hr	71568,34	0	0	80378,4706	79399,67661	86978,16	8697,816
H3O+	kmol/hr	0,000114	0	0	9,191E-11	1,6013E-07	8,37E-09	0
OH-	kmol/hr	8,41E-06	0	0	28,1954077	0,000941157	7,140576	0
CO2	kmol/hr	0	0	0	1,719E-09	2,84934882	0,491666	0,491642
HCO3-	kmol/hr	0	0	0	0,00131924	480,5937581	90,0867	0
NH4+	kmol/hr	0	0	0	0,17069725	1214,206547	0,463724	0
NAHCO3	kmol/hr	0	0	0	0	363,5550805	0	0
NA2CO3	kmol/hr	0	0	0	3,58010643	3,271803901	0	0
NA+	kmol/hr	341,8788	0	0	415,412622	51,85074113	51,85074	0
NACL	kmol/hr	0	0	0	0	0	0	0
CL-	kmol/hr	887,3707	0	0	887,370789	887,3707894	887,3707	0
NH3	kmol/hr	0	859,18	0	16186,3678	15784,44368	16998,18	16148,27
CO3--	kmol/hr	0	0	0	0,27748042	21,69482819	397,6750	0
MGCL2	kmol/hr	0	0	0	0	0	0	0
MG++	kmol/hr	10,14284	0	0	0,01972808	0,530041134	0,052182	0
MGOH+	kmol/hr	8,00E-05	0	0	0,51087281	0,000539671	0,478398	0
KCL	kmol/hr	0	0	0	0	0	0	0
KHCO3(S)	kmol/hr	0	0	0	0	0	0	0
K2CO3(S)	kmol/hr	0	0	0	0	0	0	0
K+	kmol/hr	5,89616	0	0	5,89616957	5,896169571	5,896169	0
CACL2	kmol/hr	0	0	0	0	0	0	0
LI2CO3	kmol/hr	0	0	0	59,9418117	273,7705794	17,02003	0
LIOH	kmol/hr	1,56E-05	0	0	41,8176493	0,00018661	0,162467	0
LI+	kmol/hr	471,3021	0	0	427,433543	42,22178925	8,019430	0
LICL	kmol/hr	0	0	0	0	0	0	0
CACO3	kmol/hr	0	0	1082,371	0	0	0	0
CAOH+	kmol/hr	1,05E-05	0	0	29,4608436	0,002572198	439,4927	0
CA++	kmol/hr	24,00387	0	0	18,5991361	48,05835175	636,8213	0
MG(OH)2	kmol/hr	0	0	0	0	0	0	0
NAOH	kmol/hr	0	0	0	0	0	0	0
CAO	kmol/hr	0	0	0	0	0	54,11858	0
N2-1	kmol/hr	0	859,18	0	459,486261	195,0659645	195,0659	195,0656
N2-2	kmol/hr	0	0	120,2635	90,9358437	88,26278584	88,28809	88,28795

## 3.2 Dimensionamento

### 3.2.1 Colunas de Absorção

Para o cálculo do diâmetro das colunas de absorção foi utilizada a correlação de Sherwood (1975), que se baseia na vazão das correntes de entrada de líquido e de gás, e a partir da condição de inundação da coluna, determina-se o diâmetro mínimo da coluna.

Em posse das vazões e das densidades de gás e líquido da entrada, encontra-se a coordenada abscissa. Deste ponto, uma reta é traçada até a última curva projetada no gráfico da correlação, a qual se trata do ponto do estágio de inundação da coluna. O valor da coordenada ordenada correspondente a esse ponto será a base do cálculo da vazão de inundação da coluna. As Equações 3.1 e 3.2 representam respectivamente os valores da abscissa e da ordenada:

$$x = \frac{L}{G} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} \quad (3.1)$$

$$y = \frac{C \cdot G^2 \cdot F \cdot \nu^{0,1}}{\rho_G \cdot (\rho_L - \rho_G)} \quad (3.2)$$

Sendo:

“G” – a vazão mássica de gás na coluna

“ $\rho_L$ ” - densidade do líquido

“ $\rho_G$ ” - densidade do gás

“ $\nu$ ” – viscosidade cinemática do líquido

“F” – fator de conversão

“C ” – fator de recheio

Em posse do valor da coordenada ordenada e de demais parâmetros da coluna, como viscosidade cinemática e conformação dos recheios, por cálculo inverso determina-se a vazão de inundação da coluna. Para que o dimensionamento não ocorra a partir da situação extrema da inundação, a vazão de operação ( $G_{op}$ ) deve ser de 80 a 60% da vazão de inundação, e será utilizada para o cálculo final do diâmetro da coluna, que se dá pela Equação 3.3:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot G}{\pi \cdot G_{op}}} \quad (3.3)$$

em que  $G$  é a vazão mássica de gás na coluna.

A determinação rigorosa da altura de uma coluna de absorção utiliza conceitos de equilíbrio de fases e de transferência de massa muito específicos para cada par soluto-solvente. Como não foi encontrada uma equação de equilíbrio e um experimento prático para determinar um coeficiente global de transferência de massa entre a salmoura e os gases do processo Solvay, é necessário um método diferente para determinar a altura da coluna.

A partir dos dados de vazão mássica e vazão volumétrica obtidos na simulação, foram calculadas as densidades das correntes. Além disso, é necessária a viscosidade dinâmica do líquido. Os demais parâmetros são tabelados pelas condições do cálculo.

Para a determinação da viscosidade dinâmica da salmoura utilizou-se o método de Pallister e McKibbin (1998), descrito no trabalho de Andrade (2017), a depender da temperatura da água, salinidade do meio e a pressão. A Equação 3.4 descreve o cálculo necessário:

$$\begin{aligned} & \mu_b(T, p, X) \\ &= \frac{\mu_w(T, p)(1 + 3X) \left(\frac{800 - T}{800}\right)^9 + \left(\frac{T}{800}\right)^9 [\mu_w(T, p)(1 - X) + \mu_c(800)X]}{\left(\frac{800 - T}{800}\right)^9 + \left(\frac{T}{800}\right)^9} \quad (3.4) \end{aligned}$$

Sendo:

“ $\mu_w(T, p)$ ” - viscosidade dinâmica da água pura (kg/m.s)

“ $X$ ” - salinidade da salmoura (0-1)

“ $T$ ” - temperatura da salmoura (°C)

“ $p$ ” - pressão (bar)

“ $\mu_c(800)$ ” -  $1,5 \cdot 10^{-3}$  kg/m.s - viscosidade do sal a 800 °C (kg/(m.s))



A viscosidade da água pura foi estipulada pelo nomográfico do Perry's Chemical Engineers Handbook (Robert H. Perry, Dow Green, 1997).

A viscosidade da água nessas condições é de aproximadamente 1,23 cP, ou  $1,23 \cdot 10^{-3}$  kg/(m.s). Com salinidade de 0,15, nas condições de processo (10 °C e 5 bar), a viscosidade dinâmica da salmoura foi calculada em  $1,784 \cdot 10^{-3}$  kg/(m.s).

A altura da coluna é calculada através do número de estágios teóricos (NUT) necessários para a absorção efetiva dos gases pela salmoura e depende da curva de equilíbrio entre as fases. O NUT se dá pela Equação 3.5:

$$NUT = \frac{1}{1 - \frac{1}{A}} \cdot \ln \left[ \frac{Y_{a1} - m \cdot X_{a2}}{Y_{a2} - m \cdot X_{a1}} * \left( 1 - \frac{1}{A} \right) + \frac{1}{A} \right] \quad (3.5)$$

em que  $Y_{a1}$  e  $Y_{a2}$  são as frações mássicas do componente a ser absorvido nas correntes gasosas na entrada e na saída da torre, respectivamente,  $X_{a1}$  e  $X_{a2}$  as frações mássicas do componente a ser absorvido nas correntes líquidas de saída e de entrada da torre. Sendo A a relação entre as frações mássicas dada pela Equação 3.6:

$$A = \frac{Y_{a1} - Y_{a2}}{X_{a1} - X_{a2}} \cdot \frac{1}{m} \quad (3.6)$$

Com (m) sendo a inclinação da curva de equilíbrio entre as fases.

Seguiu-se a heurística de espaçamento entre os estágios teóricos de 0,6 m, assim a altura total das colunas de absorção (h) é dada pela Equação 3.7:

$$h = NUT \cdot 0,6 \quad (3.7)$$

### 3.2.2 Colunas de Destilação

Para o projeto e simulação de colunas de destilação é necessário conhecer a composição e vazão das cargas, assim como o estágio ótimo de entrada delas, o número de estágios, o gradiente de pressão no interior da coluna, frações de recuperação dos componentes leve e pesado no destilado e no fundo da coluna, respectivamente, e a razão de refluxo mínima e operacional.

Das variáveis acima citadas, apenas a vazão e composição da carga são conhecidas, assim como as frações de recuperação desejadas dos componentes chave leve e pesado. O

restante das variáveis foi estimado a partir da informação disponível e de métodos disponíveis na literatura.

O método de Fair (1961), como descrito por TOWLER (2008), utiliza as vazões internas de líquido e de gás na coluna para estimar a velocidade de inundação e assim determinar o diâmetro da coluna de destilação.

De forma semelhante ao método de Sherwood, as vazões geram um valor para a abscissa da correlação pela Equação 3.1, que a depender do espaçamento escolhido entre os pratos teóricos retorna o valor da ordenada ( $K_1$ ). A velocidade de inundação ( $u_f$ ) se obtém pela Equação 3.8.

$$u_f = K_1 \cdot \left( \frac{\mu_L - \mu_V}{\mu_V} \right)^{0,5} \quad (3.8)$$

Sendo:

“ $\mu_V$ ” – densidade do gás

“ $\mu_L$ ” – densidade do líquido

A simulação retornou o número de pratos teóricos da coluna utilizado no cálculo da altura. O resultado foi de 4,7 pratos, arredondados para 5. Uma margem de acréscimo de 7/4 do diâmetro sobre a altura das torres foi aplicada para o condensador e refeedor.

### 3.2.3 Configuração das Colunas

Após os cálculos iniciais de dimensionamento, foi percebido que os valores de altura e diâmetro das colunas de absorção e destilação são muito desproporcionais: para o caso da torre de amonização, uma coluna muito alta; para o caso das torres de carbonatação e destilação, colunas muito baixas. Então, configurações alternativas foram propostas para gerar torres com o dimensionamento mais condizente com o perfil característico de colunas de absorção e destilação.

Disto, uma configuração de colunas de absorção em paralelo foi adotada para melhor dimensionar esses equipamentos. O método de Sherwood (1975) foi novamente utilizado, de modo que as vazões totais dos gases, definidas na Seção 3.1.2, e a vazão total de salmoura, definida na Seção 3.1.1. foram mantidas, sendo divididas para adequar a nova conformação.

Testes foram aplicados de modo a gerar torres mais condizentes com o perfil desejado, seguindo a heurística de ter uma relação altura/diâmetro entre valores de 3 e 20 (Sieder, 2016). A otimização desses testes foi feita por tentativa e erro, adicionando novas colunas e dividindo

suas correntes até alcançar o perfil desejado. O número de colunas que otimizou o formato é o apresentado na Tabela 3.2:

Tabela 3.2: Configuração em paralelo das colunas de absorção do processo

Seção	Número de colunas	Altura das Colunas (m)	Diâmetro das Colunas (m)
Amonização	4	4,8	1,47
Carbonatação	4	6,6	2,07
Destilação	15	7,07	2,32

### 3.2.4 Filtração de particulados

Dada a conformação do processo, que possui grande volume de filtrado e alta concentração de sólidos, optou-se por utilizar filtros rotativos para a separação física da salmoura do bicarbonato de sódio e dos resíduos do tratamento inicial.

A equação de filtração para operação contínua é descrita por MONTORO (2012), e se dá pelas Equações 3.9 e 3.10:

$$t = \frac{\mu \alpha C_s}{2A^2(-\Delta P)} \cdot V^2 \quad (3.9)$$

$$t = f \times t_c \quad (3.10)$$

As seguintes premissas foram assumidas para ambas as seções de separação:

Tempo do ciclo ( $t_c$ ): 360 s;

Fração do tambor submerso (f): 0,5;

Resistência da torta constante ( $\alpha_0$ ):  $1,4 \times 10^{10} \text{ m/kg}$ ;

Pela falta de dados, o valor da resistência da torta foi assumido como sendo o mesmo do carbonato de cálcio.

Viscosidade da salmoura ( $\mu$ ):  $1,23 \times 10^{-3} \text{ Kg/m.s}$ ;

Queda de pressão do equipamento ( $\Delta P$ ): 1 bar.

### 3.2.4.1 Tratamento da salmoura

Para dimensionar a filtração dos particulados resultantes do tratamento da salmoura, utilizou-se as informações resultantes da corrente de saída do reator TRATAMENT. Sendo essas:

Concentração de sólidos na alimentação (Cs): 3,63 kg/m<sup>3</sup>

Volume de filtrado por ciclo (V): 145,3 m<sup>3</sup>

### 3.2.4.2 Filtração de bicarbonato de sódio

Tomando a corrente PRODUTO, chega-se aos seguintes valores para as mesmas variáveis da equação:

Concentração de sólidos na alimentação (Cs): 22,36 Kg/m<sup>3</sup>

Volume de filtrado por ciclo (V): 230,5 m<sup>3</sup>

## 3.2.5 Fornos

### 3.2.5.1 Carbonato de Cálcio

Para a estimativa da potência necessária do forno calcinador, foi levado em consideração a vazão mássica, o calor específico do carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) e a variação de temperatura para realizar a calcinação, expressa pela Equação 3.11. A partir da simulação e de orientações do *Perry's Chemical Engineers Handbook* (Robert H. Perry, Dow Green, 1997), tem-se:

$$P = c \times Q \times \Delta T \quad (3.11)$$

Calor específico CaCO<sub>3</sub> (c)= 795 J/kg.°C

Vazão mássica de CaCO<sub>3</sub> (Q)= 116135,8 kg/h

Variação de temperatura ( $\Delta T$ )= 880 °C

Pela Equação 3.11 a potência requerida para o forno é de  $2,3 \times 10^7 W$ .

### 3.2.5.2 Bicarbonato de Sódio

Para o forno da decomposição do bicarbonato de sódio para carbonato de sódio, foram consideradas a vazão mássica da saída da filtração, o calor específico do bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) e a variação de temperatura necessária para realizar a decomposição:

Calor específico  $\text{NaHCO}_3$  ( $c$ )= 1040 J/kg.°C

Vazão mássica de  $\text{NaHCO}_3$  ( $Q$ )= 47075,9 kg/h

Variação de temperatura ( $\Delta T$ )= 240 °C

Pela Equação 3.11, a potência requerida para o forno é de  $3,2 \times 10^6 W$ .

### 3.2.6 Trocadores de calor

De acordo com Seider (2016) os trocadores de calor que possuem área de troca térmica superior a 200 ft<sup>2</sup> devem ser projetados como casco-e-tubo com cabeçote flutuante, e os trocadores de área de troca térmica inferior a 200 ft<sup>2</sup> sejam projetados como trocadores de duplo-tubo.

No projeto dos trocadores de calor dos tipos casco e tubo e duplo-tubo, a metodologia e regras heurísticas propostas por Seider et al. (2016) foram utilizadas. A Equação 3.12 modela a trocador de calor.

$$Q = U \times A \times \Delta T_{LM} \quad (3.12)$$

onde:

$Q$  é a taxa de transferência de calor;

$U$  é o coeficiente global de transferência de calor;

$A$  é a área de troca térmica;

$\Delta T_{LM}$  é a média logarítmica da diferença de temperaturas.

A taxa de transferência de calor ( $Q$ ) foi obtida dos resultados da simulação. Os coeficientes globais de transferência de calor ( $U$ ) dependem das correntes que passam pelo trocador e foram retirados de Seider (2016). Assim, pela Equação 3.12, encontra-se área de troca térmica ( $A$ ).

Foram idealizados 8 conjuntos de trocadores de calor: 3 para ajuste da temperatura da salmoura na entrada de cada segmento de coluna (amonização, carbonatação e destilação), 5 conjuntos para resfriar os gases quentes na entrada e na saída nos compressores (corrente de

NH<sub>3</sub>, corrente de CO<sub>2</sub> e corrente de destilado), sendo que a corrente de amônia não possui sistema de refriamento na entrada do compressor pois a mesma entra no equipamento com temperatura ambiente.

As utilidades térmicas do Aspen PLUS® v8.8 que foram utilizadas no cálculo desses equipamentos são a corrente quente *Fired Heat 1000* para aquecimento e o líquido refrigerante *Refrigerant 1* para refriamento.

Para uma análise inicial, utilizou-se uma temperatura mínima de aproximação das correntes de 10 °C, para evitar uma área de troca térmica excessivamente grande.

Segundo Seider (2016), as correntes de temperatura elevada, sua natureza corrosiva e alto valor agregado devem passar pelo trocador de calor na parte do tubo, sendo assim, as correntes contendo salmoura e dos gases passará pela parte de tubos dos seus trocadores de calor. As especificações dos trocadores de calor se encontram na Tabela 3.3:

Tabela 3.3 – Especificações dos trocadores de calor

<b>Equipamento</b>	<b>Especificação</b>	
<b>Salmoura – Amonização</b>	Q (MW)	13,9
	U (W/m <sup>2</sup> .°C)	454,2
	A (m <sup>2</sup> )	780,9
<b>Salmoura – Carbonatação</b>	Q (MW)	147,1
	U (W/m <sup>2</sup> .°C)	454,2
	A (m <sup>2</sup> )	6998,8
<b>Salmoura – Destilação</b>	Q (MW)	270,2
	U (W/m <sup>2</sup> .°C)	454,2
	A (m <sup>2</sup> )	1019,8
<b>Destilado – Entrada do compressor</b>	Q (MW)	166,1
	U (W/m <sup>2</sup> .°C)	227,1
	A (m <sup>2</sup> )	10753,7
<b>Carbonatação – Entrada do compressor</b>	Q (MW)	15,5
	U (W/m <sup>2</sup> .°C)	227,1
	A (m <sup>2</sup> )	237,2
<b>Destilado – Saída do compressor</b>	Q (MW)	62,9
	U (W/m <sup>2</sup> .°C)	227,1
	A (m <sup>2</sup> )	7058,4
<b>Carbonatação – Saída do compressor</b>	Q (MW)	2,2
	U (W/m <sup>2</sup> .°C)	227,1
	A (m <sup>2</sup> )	108,3
<b>Amonização – Saída do compressor</b>	Q (MW)	3,2
	U (W/m <sup>2</sup> .°C)	227,1
	A (m <sup>2</sup> )	132,5

Para idealizar uma planta de produção de carbonatos, leva-se em conta os equipamentos apresentados na Figura 2.1. Assim sendo: duas seções de absorção, uma de amonização e uma de carbonatação; duas seções de filtragem de sólidos para separação do bicarbonato de sódio e para o tratamento da salmoura; dois fornos, um para calcário, outro para o bicarbonato de sódio; e uma seção de destilação de efluente.

### 3.3 Análise Econômica

Após a determinação do tamanho dos equipamentos, a próxima etapa do estudo é uma avaliação da viabilidade econômica da planta. O método utilizado para tal estudo é o Método de Lang, descrito em Sieder *et al.* (2016). Este método consiste inicialmente no cálculo dos custos f.o.b dos equipamentos individuais, obtidos por equações descritas na literatura, em função dos fatores de tamanho. Esses custos são então corrigidos para valores atuais pelo *Plant Costs Index* (PCI), publicados pela *Chemical Engineering Magazine*. O somatório dos valores corrigidos é então multiplicado por 1,05, representando os custos de transporte dos equipamentos para o local de construção da planta, e pelo fator de Lang ( $f_L$ ), que depende do estado físico das correntes processadas pela planta. Nesse caso a planta processa correntes majoritariamente líquidas com particulados sólidos.

A Equação 3.13 sintetiza o método de Lang:

$$I_F = 1,05 \times f_L \times \sum_i \left( \frac{PCI}{PCI_b} \right) C_i \quad (3.13)$$

onde:

$I_F$  é o investimento fixo;

$f_L$  é o fator de Lang;

$PCI$  é o Plant Cost Index para o ano de projeto;

$PCI_b$  é o Plant Cost Index para o ano base;

$C_i$  é o custo f.o.b. de aquisição do equipamento  $i$ .

Para os custos unitários dos equipamentos, Seider *et al.* (2016) disponibilizam diversas fórmulas empíricas para os principais equipamentos utilizados, cada uma dependendo de um fator de tamanho calculado previamente no capítulo anterior.

#### 3.3.1 Colunas de absorção

Para os processos de amonização e carbonatação, foram idealizadas colunas de absorção dispostas verticalmente. O custo desses equipamentos é calculado seguindo a Equação 3.14:

$$C_p = f_M C_V + C_{PL} \quad (3.14)$$



onde:

$f_M$  é o fator de material;

$C_V$  é o custo do vaso;

$C_{PL}$  é o custo de estruturas auxiliares.

A Equação 3.14 é utilizada para determinação do seu custo, o qual depende exclusivamente do peso do vaso.  $C_V$  e  $C_{PL}$  são expressos pelas Equações 3.15 e 3.16, respectivamente. O peso do vaso é dado pela Equação 3.17, que varia com a espessura da parede e está relacionada com a pressão aplicada no vaso:

$$C_V = \exp \{7,139 + 0,18255[\ln \ln (W) ] + 0,02297[\ln (W) ]^2\} \quad (3.15)$$

$$C_{PL} = 341 * (Di)^{0,63316} * (L)^{0,80161} \quad (3.16)$$

$$W = \pi(D + t_s)(L + 0,8D)t_s\rho \quad (3.17)$$

onde:

W é o peso do equipamento em lb;

D é o diâmetro interno do equipamento;

L é altura (vasos verticais) ou comprimento (vasos horizontais);

$\rho$  é a densidade do material.

$t_s$  é a espessura da parede do vaso, que é calculada pela Equação (3.18), que depende da pressão aplicada no vaso ( $P_d$ ), do diâmetro do vaso, do estresse máximo permitido, (S), e da eficiência da solda (E). Sieder (2016) recomendam um valor de 0,85 para a eficiência da solda. A espessura da parede é dada pela Equação 3.18:

$$t_s = \frac{P_d D}{2SE - 1,2} \quad (3.18)$$

O custo do recheio é calculado com base no seu tipo e no volume que ocupa na coluna. Em todas as torres deste trabalho assumiu-se, do tipo aneis de Pall de 2 in.

Além disso, é importante pontuar que placas de metal a partir das quais as colunas são fabricadas vêm em intervalos específicos de espessura. Dessa forma, a espessura final da coluna é obtida arredondando o valor encontrado de acordo com os seguintes intervalos: incrementos de 1/16 in para espessuras entre 3/16 e 1/2 in; incrementos de 1/8 in para espessuras entre 5/8 e 2 in; incrementos de 1/4 in para espessuras entre 2¼ e 3 in.

Segundo Seider (2016), anéis de Pall de aço inoxidável com 2 in de diâmetro custam em torno de US\$ 100 / ft<sup>3</sup>. O volume de recheio pode ser obtido a partir do diâmetro interno da coluna e da altura do vaso.

### 3.3.2 Bombas

As bombas foram planejadas para estarem posicionadas na entrada de cada segmento da planta, de modo que sejam quatro conjuntos de bombas: para amonização, carbonatação, destilação da amônia e filtração do bicarbonato, com uma bomba para cada equipamento.

O investimento nas bombas varia de acordo com o fator de tamanho S, de acordo com a Equação 3.19:

$$S = Q(H)^{0.5} \quad (3.19)$$

Em que:

Q é a vazão da corrente em galões por minuto;

H é a carga da bomba em ft.

A partir desse fator de tamanho pode-se calcular o valor do investimento necessário, C<sub>b</sub>, como na Equação 3.20:

$$C_b = \exp \{12,1656 - 1,1448[\ln \ln (S) ] + 0,0862[\ln(S)]^2\} \quad (3.20)$$

O custo total da bomba, C<sub>p</sub>, se dá pelo custo, C<sub>b</sub>, multiplicado pelo fator do tipo da bomba (F<sub>T</sub>) e o fator de material (F<sub>M</sub>), de acordo com a Equação 3.21:

$$C_p = F_T F_M C_B \quad (3.21)$$

O valor do fator de material para aço inoxidável é 2, e para o fator de tipo de bomba assume-se 1,5 para bombas com vazão de líquido superior a 3000 gal/min e 1 para vazões de até 900 gal/min. Todos esses valores foram retirados de Seider (2016).

O custo adicional pelo motor associado também é levado em consideração, e seu fator de tamanho é a potência requerida,  $P_c$ , em cavalos, como na Equação 3.22:

$$P_c = \frac{Q * H * \rho}{33000 * \eta_P * \eta_M} \quad (3.22)$$

onde,  $\rho$  é a densidade do fluido em libra por galão,  $\eta_P$  é a eficiência da bomba e  $\eta_M$  é a eficiência do motor.

O custo do motor associado,  $C_e$ , é dado pela Equação 3.23:

$$C_e = \exp \{ 5,9332 + 0,1682[\ln(P_c)] - 0,11005[\ln(P_c)]^2 + 0,07141[\ln(P_c)]^3 + 0,00637[\ln(P_c)]^4 \} \quad (3.23)$$

### 3.3.3 Sopradores e Compressor

Para as correntes gasosas de entrada de amônia e gás carbônico nos absorvedores são necessários sopradores, dada a necessidade de aumento de pressão e velocidade. Para o retorno das correntes de amônia da destilação, faz-se necessário um compressor, dado que essas correntes demandam maior potência.

O fator de tamanho dos sopradores e do compressor é sua potência requerida,  $P_c$ , a qual depende dos valores da vazão volumétrica ( $Q$ ) em  $\text{ft}^3/\text{min}$ , as pressões de entrada ( $PI$ ) e de saída ( $PO$ ) em  $\text{lbf}/\text{in}^2$ , a eficiência do motor ( $\eta_B$ ) e a coeficiente de expansão adiabática ( $k$ ), como apresentado pela Equação 3.24:

$$P_c = 0,00436 * \left( \frac{k}{k-1} \right) * \left( \frac{Q * PI}{\eta_B} \right) * \left[ \left( \frac{PO}{PI} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \quad (3.24)$$

Para sopradores, o custo do equipamento é dado pela Equação 3.25:

$$C_b = \exp \{ 7,0187 + 0,79[\ln(P_c)] \} \quad (3.25)$$

Para compressores, o custo é expresso pela Equação 3.26:

$$C_b = \exp \{ 9,1553 + 0,63[\ln(P_c)] \} \quad (3.26)$$

Para os cálculos, foi considerado 1,31 e 1,304 de *Perry's Chemical Engineers Handbook* (Robert H. Perry, Dow Green, 1997) como os coeficientes de expansão adiabática

para as correntes de NH<sub>3</sub> e de CO<sub>2</sub>, respectivamente, e uma eficiência de 0,8 para todos os equipamentos.

### 3.3.4 Fornos

O fator de tamanho para os fornos é a sua potência, P, em watts. E o seu custo, C<sub>f</sub>, é dado pela Equação 3.27:

$$C_f = 0,737 * (P)^{0,81} \quad (3.27)$$

### 3.3.5 Filtros

Para os filtros, o fator de tamanho é a área filtrante, A, em pés quadrados. O custo do equipamento, C<sub>f</sub>, se dá pela Equação 3.28:

$$C_f = \exp\{11,796 - 0,1905[\ln(A)] + 0,0554[\ln(A)]^2\} \quad (3.28)$$

Como a Equação 3.13 tem como restrição de uso valores de área entre 10 e 800 ft<sup>2</sup>, o valor total de área filtrante foi dividido por 11 equipamentos para a filtração de bicarbonato de sódio e por 3 equipamentos para o tratamento da salmoura.

### 3.3.6 Trocadores de Calor

O custo base dos trocadores de calor do tipo casco e tubo de cabeçote flutuante pode ser obtido pela Equação 3.29, onde A é a área de troca térmica em ft<sup>2</sup>. O custo final é dado pela Equação 3.30.

$$C_B = \exp\{12,0310 - 0,8709[\ln(A)] + 0,09005[\ln(A)]^2\} \quad (3.29)$$

$$C_P = F_P F_M F_L C_B \quad (3.30)$$

Nessa equação, F<sub>P</sub> é o fator de pressão, correspondente à pressão do lado do casco P, em psig, que é apresentado na Equação 3.31. F<sub>M</sub> é o fator de material, que é descrito pela Equação 3.32. Os fatores a e b são iguais a 2,7 e 0,07, respectivamente, considerando que os tubos e o casco são feitos de aço inoxidável. F<sub>L</sub> é igual a 1,25 para tubos de 8 ft de comprimento.

$$F_P = 0,9803 + 0,018 \left( \frac{P}{100} \right) + 0,0017 \left( \frac{P}{100} \right)^2 \quad (3.31)$$

$$F_M = a + \left( \frac{A}{100} \right)^b \quad (3.32)$$

A Equação 3.29 pode ser usada em trocadores de calor que variam entre 14 e 1115 m<sup>2</sup>, desse modo alguns conjuntos de trocadores de calor devem ter suas áreas de troca térmica divididas em alguns equipamentos para se enquadrar nas condições da Equação 3.29. A Tabela 3.4 apresenta quantos equipamentos em paralelo foram calculados para cada conjunto de trocador de calor:

Tabela 3.4 – Conformação dos conjuntos de trocadores de calor

<b>Conjunto</b>	<b>Número de Equipamentos</b>	<b>Área de Troca Térmica por Equipamento (m<sup>2</sup>)</b>
<b>Salmoura – Amonização</b>	1	780,8
<b>Salmoura – Carbonatação</b>	7	999,8
<b>Salmoura – Destilação</b>	1	1019,8
<b>Destilado – Entrada do compressor</b>	10	1075,3
<b>Carbonatação – Entrada do compressor</b>	1	237,2
<b>Destilado – Saída do compressor</b>	7	1008,3
<b>Carbonatação – Saída do compressor</b>	1	108,3
<b>Amonização – Saída do compressor</b>	1	132,5

Após a realização do cálculo do investimento nos equipamentos, o seu valor deve ser corrigido para valores atuais. Para tal utiliza-se o *Plant Cost Index* (PCI), de acordo com a Equação 4.1. Os valores de PCI e PCI<sub>b</sub> são, respectivamente, 567,3 e 824,5, que são os valores referentes aos anos de 2013 e 2022, respectivamente.

Na Tabela 3.5 são mostrados os valores dos investimentos nos equipamentos já corrigidos no tempo.

Tabela 3.5 - Investimentos para os principais equipamentos

<b>Equipamento</b>	<b>Valor (US\$)</b>
<b>Bombas</b>	
Amonização	220.142,90
Carbonatação	222.006,50
Destilação	962.016,71
Filtração	295.520,10
Tratamento	123.290,71
<b>Sopradores e Compressores</b>	
Amonização	7.446.247,61
Carbonatação	3.966.158,25
Destilação	63.524.870,21
<b>Colunas</b>	
Amonização	239.702,51
Carbonatação	398.451,9631
Destilação	2.105.658,8
<b>Fornos</b>	
Calcinador	2.645.099,37
Carbonato	537.230,71
<b>Filtros</b>	
Tratamento	1.772.428,88
Bicarbonato	6.752.253,92
<b>Trocadores de calor</b>	
Salmoura – Amonização	501.353,33
Salmoura – Carbonatação	4.391.810,21
Salmoura – Destilação	639.139,26
Destilado – Entrada do compressor	6.718.133,22
Carbonatação – Entrada do compressor	201.571,99
Destilado – Saída do compressor	4.426.704,39
Carbonatação – Saída do compressor	128.894,83
Amonização – Saída do compressor	143.065,32

Em posse do custo total dos equipamentos ( $C_b$ ), obtém-se o Investimento fixo da planta ( $If$ ). De acordo com o Método de Lang o investimento é obtido pela Equação 4.1. O fator de Lang ( $fl$ ) para uma planta que processa líquidos, como nesse caso de estudo, é de 5,03 (Seider, 2016). O valor de 1,05 é um multiplicador para se ter em consideração a entrega dos equipamentos na planta. Dessa forma o  $If$  para esse empreendimento é de US\$ 648.545.084,00.

### 3.4 Custos Diretos

Custos relativos à produção tem uma dinâmica própria de cálculo e podem ser obtidos por correlações presentes na literatura, neste trabalho o método utilizado para determinação dos custos foi o método descrito por Turton (2018).

O custo de mão-de-obra ( $CMO$ ) foi obtido pelo produto entre o salário médio de operadores industriais (GLASSDOOR, 2021) e o número de colaboradores necessários por turno, conforme descrito por Turton (2018). O número de colaboradores pode ser calculado pela Equação 3.29.

$$N_{OL} = (6,29 + 31,7P^2 + 0,23N_{np})^{0,5} \quad (3.29)$$

onde:

$N_{OL}$  é o número de trabalhadores por turno;

$P$  é o número de equipamentos que operam com sólidos;

$N_{np}$  é o número de equipamentos que não envolvem o manuseio de sólidos particulados, que engloba colunas, reatores e trocadores de calor

O custo de supervisão técnica ( $CST$ ), é considerado como sendo 15% do custo de mão-de-obra. De acordo com a Equação 3.30:

$$CST = 0,15 * CMO \quad (3.30)$$

Outros custos relacionados à operação da planta foram considerados. O custo de Manutenção e Reparos ( $CMR$ ) é baseado no investimento total da planta corrigido no tempo ( $If$ ), de acordo com a Equação 3.31.

$$CMR = 0,06 \times If \quad (3.31)$$

O cálculo do custo de Suprimentos Operacionais (*CSO*), por sua vez, utiliza o custo de Manutenção e Reparos (*CMR*), como na Equação 3.32:

$$CSO = 0,15 \times CMR \quad (3.32)$$

### 3.5 Custos de Utilidades

O consumo de energia dos equipamentos é calculado sobre a potência requerida pelos mesmos, pelo fator de operação da planta e o preço da energia elétrica

Para as bombas, sopradores e compressor, as potências requeridas foram calculadas previamente por serem os fatores de tamanho do seu dimensionamento. Estes dados se encontram na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Potência requerida por equipamento por seção da planta

<b>Equipamento</b>	<b>Potência Requerida (KW)</b>
<b>Bombas</b>	
Amonização	54,03
Carbonatação	104,27
Destilação	346,24
Filtração	85,60
Tratamento	52,80
<b>Sopradores e Compressor</b>	
Amonização	6.905,22
Carbonatação	31.417,33
Destilação	30.246,18

O custo anual com energia na planta foi calculado considerando uma operação de 330 dias por ano, nível de produção da planta em 80%, e o custo da energia elétrica para a indústria no país no valor de 0,113 US\$/kWh, segundo reporte da FIRJAN (2022).

Para as utilidades quente e fria os custos e os volumes totais foram obtidos na aba *Economics* do simulador Aspen PLUS® V8.8, estes valores são apresentados na Tabela 3.7.



Tabela 3.7 – Vazões das utilidades quente e fria

Utilidades	Vazão Requerida (kg/h)	Custo horário (US\$/h)
<i>Fired Heat 1000</i> (US\$/kJ)	$2,12 \times 10^6$	5.426,10
<i>Refrigerant 1</i> (US\$/kJ)	$3,69 \times 10^8$	4.039,27

As vazões mássicas das correntes de  $\text{NH}_3$  e  $\text{CaCO}_3$  são resultados do processo de otimização do simulador para a maximização da produção de  $\text{NaHCO}_3$ . O preço por quilo dessas matérias-primas foi retirado de fornecedores internacionais de importação de materiais realizando uma média dos valores encontrados. O custo total desses insumos é obtido pela multiplicação desses dois fatores pela quantidade de horas anuais de operação e o nível de produção da planta. A Tabela 3.8 apresenta esses resultados.

Tabela 3.8 - Custo anual de insumos

Corrente	Vazão Mássica (kg/h)	Preço do insumo (US\$/kg)	Fonte
$\text{CaCO}_3$	241279,42	0,12	SHANGGAO (2022) DANDONG (2022)
$\text{NH}_3$	9653,92	2,62	CHENGDU (2022)

### 3.6 Custos indiretos

Entre outros tipos de custo estão os custos indiretos como a Depreciação, Impostos locais (CIL) e Seguro ( $C_s$ ), e estes são calculados sobre o Investimento fixo da planta  $If$ . Assumiu-se que a Depreciação é 10% do investimento fixo  $If$ , Impostos Locais 1,5% e o Seguro 0,5%. O resumo dos custos indiretos é apresentado na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Custos indiretos

Custo	Correlação sobre Investimento Fixo
Impostos Locais	$0,015 \times If$
Seguro	$0,005 \times If$

Outro custo também levado em consideração na avaliação econômica é o de Estocagem e Armazenamento (*CEA*) dos sais de carbonato de sódio e lítio. Este custo é estimado como 60% da soma dos custos de Mão-de-Obra (*CMO*), Supervisão Técnica (*CST*) e Manutenção e Reparos (*CMR*). Como sumarizado na Equação 3.33:

$$CEA = 0,6(CMO + CST + CMR) \quad (3.33)$$

### 3.7 Demais Custos

Outros custos presentes na planta também se fazem necessários ser contabilizados para melhor aproximação do custo de produção total. As correlações a seguir são encontradas na literatura e se baseiam nos custos calculados na Seção 3.4 e no próprio Custo de Produção (*CP*).

Tabela 3.10 – Correlações dos Custos

<b>Custo</b>	<b>Correlação</b>
<b>Custos administrativos</b>	$0,15 \times (CMO + CST + CMR)$
<b>Distribuição e venda dos produtos</b>	$0,11 \times CP$
<b>Patentes e Royalties</b>	$0,03 \times CP$
<b>Depreciação</b>	$0,1 \times If$

A Depreciação não entra no cálculo do Custo de Produção (*CP*) mas como uma dedução final no Lucro Líquido para determinação da taxa de retorno anual sobre investimento (*TRAI*).

### 3.8 Receitas

Os principais produtos desse processo são o carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ) e o carbonato de lítio ( $Li_2CO_3$ ), que possuem larga utilização industrial e podem ser vendidos a preços atrativos, principalmente o composto de lítio. O valor de mercado desses materiais foi retirado de site de fornecedores internacionais. Enquanto o preço reportado para o carbonato de lítio era único para a fonte, para o preço do carbonato de sódio foi feita uma média dos valores que variavam em função do volume a ser comprado. O preço médio e as fontes desses produtos estão descritos na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 – Preço de venda dos carbonatos

<b>Corrente</b>	<b>Vazão Mássica (Kg/h)</b>	<b>Preço do insumo (US\$/Kg)</b>	<b>Fonte</b>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	16273,11	0,36	SHOUGUANG (2022)
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	14724,84	80,00	CHONGQING (2022)

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

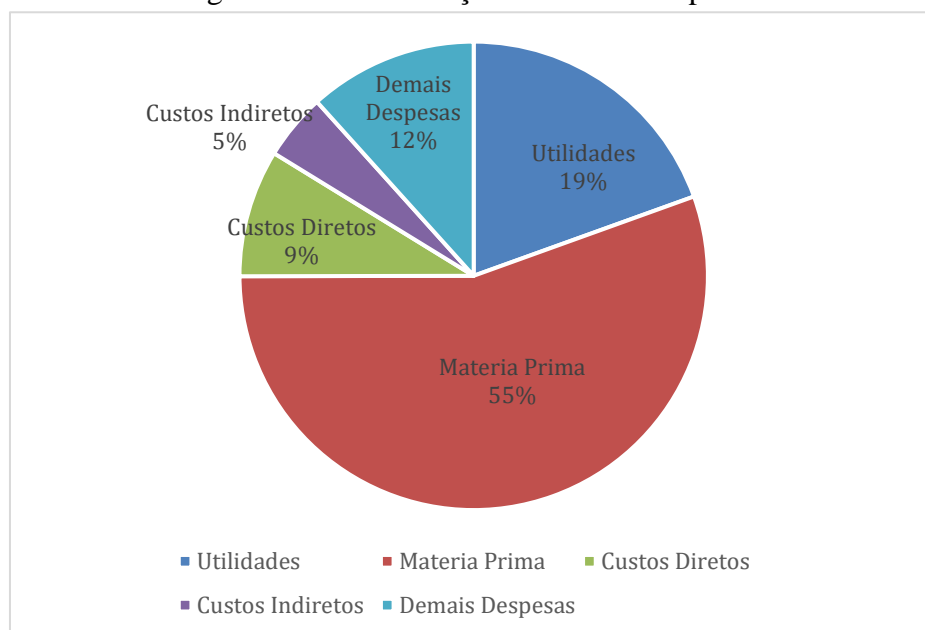
### 4.1 Caso Base

Baseado nos resultados diretos da simulação (vazão das correntes de produto, consumo dos insumos e utilidades), investimento dos equipamentos e custos relacionados a produção, chega-se ao resultado do caso base, estes se encontram na Tabela 4.1 e Figura 4.1:

Tabela 4.1 - Valores dos custos:

<b>Custo de produção</b>	<b>Valor (US\$)</b>
<b>Custos diretos</b>	
Matérias-primas	
NH <sub>3</sub>	160.869.833,63
CaCO <sub>3</sub>	229.311.960,77
Utilidades	
Eletricidade	77.190.901,85
Fired Heat	34.379.769,60
Refrigerant	25.592.814,72
Mão-de-obra	124.552,93
Supervisão técnica	18.682,94
Manutenção e reparos	34.338.755,50
Suprimentos operacionais	5.150.813,33
Patentes e royalties	22.212.729,76
<b>Subtotal</b>	<b>589.191.275,03</b>
<b>Custos indiretos</b>	
Estocagem e Armazenamento	20.689.194,82
Impostos locais	8.584.688,88
Seguro	2.861.562,96
<b>Subtotal</b>	<b>32.135.446,66</b>
<b>Demais Custos</b>	
Custos administrativos	5.172.298,71
Patentes e Royalties	2.861.562,96
Distribuição e venda dos produtos	74.042.432,54
<b>Subtotal</b>	<b>8.033.861,66</b>
<b>Custo de produção anual</b>	<b>740.424.325,42</b>

Figura 4.1 – Distribuição dos custos da planta



Fonte: Autoria própria

A partir desses resultados é calculado o lucro líquido anual (LLA) da planta, e pela dedução dos impostos o lucro líquido após as taxas (LLAT), esse último sendo um parâmetro mais confiável para a análise do retorno do investimento. Os impostos utilizados nesse cálculo foram o Imposto de Renda (IR) e a Contribuição Social sobre Lucro Líquido (CSLL).

O IR consiste em 15% de R\$ 240000,00 mais 25% da diferença entre o lucro líquido anual e os R\$ 2400000,00 iniciais. O CSLL é uma taxa de 9% sobre 12% do lucro líquido anual.

O retorno sobre o investimento consiste na diferença do LLAT e a Depreciação sobre o Investimento Fixo. O valor presente líquido (VPL) foi calculado com uma taxa mínima de atratividade de 10%, para um espaço de tempo de 3 anos de construção e posteriores 20 anos de operação da planta. A Taxa Interna de Retorno (TIR) é o valor de juros que aplicado ao VPL retorna valor nulo. A Tabela 4.2 resume os resultados consolidados.

Tabela 4.2 - Resultados econômicos da planta

<b>Resultados</b>	<b>Valores</b>
Receita Anual	7.500.845.212,19
Lucro Líquido Anual (LLA)	6.760.420.886,77
Impostos (CSLL + IR)	208.214.963,31
Lucro Líquido Após Taxas (LLAT)	6.552.205.923,46
Valor Presente Líquido (VPL)	41.383.966.626,57
Taxa Interna de Retorno (TIR)	231%
Tempo de <i>Payback</i>	1 mês e 15 dias

De acordo com Soliman (2021), os custos para dessalinização da água salobra variam muito, e isto depende do tamanho da planta e tecnologia utilizada para tal fim. Os custos para tratamento de salmoura em plantas de porte médio (12.000 a 60.000 m<sup>3</sup>/dia) são de 0,52 – 1,01 US\$/m<sup>3</sup> para destilação de salmouras e de 0,48 – 1,62 US\$/m<sup>3</sup> para processo de separação por membranas. O processo avaliado nesse estudo retorna um custo de 59,27 US\$/m<sup>3</sup> para tratamento da salmoura. Como apresentado pela Figura 5.1, a maior parte desse custo deriva da matéria-prima utilizada. Custo que não é atribuído aos tratamentos de dessalinização convencionais. Vale resaltar que a receita normalizada da planta é de 600,46 US\$/m<sup>3</sup>.

O lucro deriva fortemente da venda do carbonato de lítio, comparado com o carbonato de sódio, visto que o seu preço de venda é 220 vezes maior e ambos são produzidos na mesma escala. Para este nível de produção a venda de 12% dos carbonatos, anualmente, já garante um VPL positivo e retorno dos investimentos em 11 anos de operação.

A nível de comparação, considerando apenas a plena produção de carbonato de sódio (85% de conversão do sódio) a planta não é viável, retornando um VPL negativo de US\$4.976.419.015,63 ao longo de 20 de operação. No entanto, se a planta operasse apenas com carbonato de lítio uma conversão de 8% a tornaria viável, retornando um VPL positivo de US\$ 327.106.046,75 em 20 anos de operação.

Levando em consideração que o valor de mercado do lítio flutua, foi investigado qual o valor mínimo desse metal para que a planta continuasse viável economicamente. Mantendo as mesmas condições de análise (custos diretos, venda de insumos, preço de carbonato de sódio), para que o VPL se mantenha positivo o preço mínimo de venda do lítio é de 12 US\$/kg.

## 4.2 Caso Alternativo

Em comparação com os estudos de Mourad et al. (2021) e El-Naas et al. (2017), que apresentam um rendimento da reação de carbonatação de aproximadamente 30%, as correntes de carbontaos foi recalculada para ser compatível com tais rendimentos. Os custos com as matérias-primas foram mantidos para ser ter uma abordagem mais conservadora. Os resultados dessa nova comparação são descritos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Resultados econômicos da planta com conversão reduzida:

<b>Resultados</b>	<b>Valores</b>
Receita Anual	2.647.357.133,71
Lucro Líquido Anual (LLA)	1.906.932.808,30
Impostos (CSLL + IR)	58.727.530,50
Lucro Líquido Após Taxas (LLAT)	1.848.205.277,80
Valor Presente Líquido (VPL)	11.295.454.804,95
Taxa de Retorno Anual sobre o Investimento (TRAI)	276%
Taxa Interna de Retorno (TIR)	120%
Tempo de <i>Payback</i>	5 meses

Como apresentado na Tabela 4.3, há um VPL positivo e um TIR maior do que a taxa mínima de atratividade, mantida em 10%. Dois indicadores de que a planta é economicamente viável mesmo com uma redução considerável no rendimento da reação. O tempo de payback aumenta em relação ao caso mais otimista, mas ainda rápido em relação ao tempo de operação da planta.

Para este caso, a venda mínima de carbonatos deve ser de 32% da produção total para que ocorra o retorno dos investimentos, e esse retorno acontecendo em pelo menos 16 anos de operação.

Sob essa condição de rendimento, o preço mínimo de venda do lítio para o VPL ao final dos 20 anos de operação se mantenha positivo é de 24 US\$/kg.

## 5. CONCLUSÃO

As políticas ambientais cada vez mais estritas requerem ações mais contundentes das indústrias em relação aos seus resíduos. Alocar mais investimentos na redução das emissões irá gerar retorno tanto fiscal como para um mundo mais verde. Uma das melhores possibilidades de investimentos no tratamento de resíduos é conseguir extrair mais um produto dos seus efluentes e, como visto, esse projeto apresenta uma possibilidade desse tipo.

Entretanto, a remoção de sais da salmoura na forma de carbonatos gera um ativo de potencial venda, dada a dependência brasileira de importação de carbonato de sódio e do alto valor do carbonato de lítio e suas importantes aplicações no mercado de tecnologia. A avaliação econômica apresenta um retorno anual sobre o investimento de mais de 300%, ou seja, o lucro foi aproximadamente 3 vezes superior ao custo de construção da planta. Alterações na concentração do lítio na salmoura, tal como mudanças no preço de venda desse sal podem alterar o resultado dessa análise.

Após o estudo do processo com rendimento de 30% de produção de carbonatos, tem-se um VPL mais modesto, mas ainda positivo, e um *payback* relativamente rápido em relação ao horizonte de operação da planta. Isso significa que o processo é rentável mesmo com taxas experimentais e reforça a implementação desse sistema, que tem como finalidade primeira a limpeza de efluentes e recuperação de sais de grande importância que atualmente são despejados sem tratamento.

Uma busca mais precisa sobre as possíveis composições da salmoura, levando em consideração menores concentrações de lítio e uma prospecção de preços futuros do lítio poderão gerar *insights* mais fidedignos em trabalhos futuros.



## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALJUBOURY, Dheea Al deen., Palaniandy, P., Aziz, H., **Treatment of petroleum wastewater by conventional and new technologies A review:** Global Nest Journal (2017)

ANP, **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis** (2019)

ARAÚJO, A., Neves, C. **Simulação do processo Solvay no laboratório didático,** Instituto de Química – USP, (1997)

BRAGA, P.F.A. **Lítio, uma visão atualizada do mercado mundial.** XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology (2013)

CHONGQING, **Preço de venda do carbonato de lítio:** Disponível em: <<https://huobosurvey.en.alibaba.com/search/product?SearchText=lithium>> Acessado em: 10 de novembro de 2022

CHENGDU, **Preço de venda de amônia:** Disponível em: <<https://cdtaiyu.en.alibaba.com/minisiteentrance.html?spm=a2700.details.0.0.55aa2f911X2o7X&from=detail&productId=1700004554377>> Acessado em: 10 de novembro de 2022

DANDONG, **Preço de venda do carbonato de cálcio:** Disponível em: <[https://dandongtianci.en.alibaba.com/productgrouplist-803590411/Calcium\\_Carbonate.html?spm=a2700.shop\\_index.88.31](https://dandongtianci.en.alibaba.com/productgrouplist-803590411/Calcium_Carbonate.html?spm=a2700.shop_index.88.31)> Acessado em: 10 de novembro de 2022

EL-NAAS, M. H., Mohammad, A. F., Suleiman, M. I., Al Musharfy, M. & Al-Marzouqi, A. H. **A new process for the capture of CO<sub>2</sub> and reduction of water salinity.** *Desalination* **411**, 69–75 (2017).

FICA-PIRAS, P., **Refinery Effluent Nitrification Studies in Triphasic Bioreactors, DSc Thesis (in Portuguese)**, Federal University of Rio de Janeiro, (2000).

FIRJAN, **Custo da energia elétrica para indústria:** Disponível em: <<https://noticias.portaldaindustria.com.br/noticias/inovacao-e-tecnologia/custo-da-energia-eletrica-para-industria/>> Acessado em: 10 de novembro de 2022

FORBES, **O aumento no preço do lítio poderia frear a revolução dos carros elétricos?:** Disponível em: <[https://forbes.com.br/forbes-tech/2022/04/o-aumento-nos-precos-do-litio-poderia-mesmo-frear-a-revolucao-dos-veiculos-eletricos/#:~:text=Mas%2C%20em%20grande%20parte%20devido,%24%20188%20mil\)%20por%20tonelada.](https://forbes.com.br/forbes-tech/2022/04/o-aumento-nos-precos-do-litio-poderia-mesmo-frear-a-revolucao-dos-veiculos-eletricos/#:~:text=Mas%2C%20em%20grande%20parte%20devido,%24%20188%20mil)%20por%20tonelada.)> Acessado em: 15 de dezembro de 2022

Leia mais em: <https://forbes.com.br/forbes-tech/2022/04/o-aumento-nos-precos-do-litio-poderia-mesmo-frear-a-revolucao-dos-veiculos-eletricos/>

FRANÇA, M. F. R., dos Santos, E. V., Batista, A. C. F., & de Melo Filho, A. B. **Tratamento de efluentes líquidos: revisão sobre os processos de tratamento e suas limitações.** *Research, Society and Development*, 6(1), 36-53. (2017).

HOFFMAN, Robert J., Alan G. Follows. **Method of Producing Sodium Carbonate and Bicarbonate Spherules from Brines**, 350453. (1973)

LIMA, J. M., de Almeida, R. F. F., & Farias, A. L. F. **Tratamento de efluentes: revisão de literatura.** *Research, Society and Development*, 8(4), e1684374. (2019).

MESHARAM, P. B. D.Pandeya, T.R.Mankhan. **Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review**, (2014)

MONTORO, Sérgio R. **Operações Unitárias Experimental II Filtração: Escola de Engenharia de Lorena – EEL: Disponível em: <<http://www.dequi.eel.usp.br/~srmontoro/AULA%203%20-%20OpUnitExpII%20-%20FILTRACAO.pdf>>** Acessado em: 1 de maio de 2023

MOURAD, Aya. Ameera F. Mohammad, Mohammednoor Altarawneh, Ali H. Al-Marzouqi, Muftah H. El-Naas, Mohamed H. Al-Marzouqi. **Effects of potassium hydroxide and aluminum oxide on the performance of a modified solvay process for CO<sub>2</sub> capture: A comparative study**, (2021)

NOGUEIRA, L. A. H., Sales, V. S., Barreto, R. C., & Silva, D. A. **Avaliação do processo de tratamento de água de produção de petróleo utilizando uma combinação de processos físico-químicos e biológicos**. Revista Brasileira de Engenharia de Petróleo e Gás, 15(3), 449-458. (2021)

PERRY, Robert H. **Perry's Chemical Engineers' Book**: Seventh Edition. (1997).

SEIDER, W. D. et al. **Product and process design principles: synthesis, analysis and evaluation**. 4. ed. New York: Wiley, (2017).

SHANGGAO, **Preço de venda do carbonato de cálcio**: Disponível em: <[https://jgky.en.alibaba.com/productgroup/908510771/calcium\\_carbonate.html?spm=a2700.shop\\_pl.88.15](https://jgky.en.alibaba.com/productgroup/908510771/calcium_carbonate.html?spm=a2700.shop_pl.88.15)> Acessado em: 10 de novembro de 2022

SHERWOOD, T. K., & Pigford, R. L. **Absorption and Extraction**. New York, U.S.A.: McGraw-Hill Book Company. (1952).

SHOUGUANG, **Preço de venda do carbonato de sódio**: Disponível em: <[https://sgdinghao.en.alibaba.com/productgrouplist802572501/Sodium\\_Carbonate.html?spm=a2700.shop\\_index.88.25](https://sgdinghao.en.alibaba.com/productgrouplist802572501/Sodium_Carbonate.html?spm=a2700.shop_index.88.25) /> Acessado em: 10 de novembro de 2022

SOLIMAN, Mariam N., Fatima Z. Guen, Somaya A. Ahmed, Haleema Saleem, Mohd Junaid Khalil , Syed Javaid Zaidi. **Energy consumption and environmental impact assessment of desalination plants and brine disposal strategies**, (2021)

THOMAS, J. E. . **Fundamentos de Engenharia de Petróleo 2a Ed. Interciência – Petrobras**. Disponível em: <<https://docplayer.com.br/62298489-Fundamentos-deengenharia-de.html>> (2022)

TOWLER, G. P.; SINNOTT, R. K. **Chemical engineering design: principles, practice, and economics of plant and process design**. 2. ed. Boston, MA: Butterworth-Heinemann, 2013.

USGC. **U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries Report - Lithium**, January 2023

Vikström, H., Kurland S.D., **Lithium Availability and Future Production Outlooks**, Applied Energy 110(1):252 – 266, 2013.