



Avaliação de uma unidade de evaporação de
múltiplos efeitos para a concentração de soda
cáustica

Carolina Mariano Domingues da Silva

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof.º Carlos André Vaz Junior, D.Sc.

Prof.ª Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Junho de 2013

AVALIAÇÃO DE UMA UNIDADE DE EVAPORAÇÃO DE MÚLTIPLOS EFEITOS PARA A CONCENTRAÇÃO DE SODA CÁUSTICA

Carolina Mariano Domingues da Silva

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

Estevão Freire, D.Sc.

Márcio Henrique dos Santos Andrade, D.Sc.

Nielson Fernando da Paixão Ribeiro, D.Sc.

Orientado por:

Prof. Carlos André Vaz Junior, D.Sc.

Prof.^a Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Junho de 2013

“Feliz o homem que acha o saber e o homem que adquire a inteligência: mais vale ganhá-la do que a prata e adquiri-la do que possuir o ouro; é mais preciosa que as pérolas, e tudo que mais amas não a iguala.”

Provérbios 3:13-16.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que guiou meus caminhos até aqui e que sempre me protegeu e abençoou.

Aos meus pais, que sempre me apoiaram e ensinaram o valor do conhecimento e a importância da honestidade, à minha irmã pela amizade e momentos de descontração e ao meu namorado pelo carinho e compreensão das minhas ausências ocasionadas pelos estudos.

A toda a minha família por acreditar em mim e me apoiar.

Aos meus amigos de turma por fazerem dos anos de faculdade mais do que uma formação acadêmica, mas a melhor experiência que eu já vivi.

Aos meus colegas da Braskem, que apoiaram para a melhor conclusão deste trabalho.

Aos professores orientadores, por me instruírem com dedicação e compreensão.

Aos membros da banca, pela gentileza de ler e participar da defesa do projeto.

À Braskem, que permitiu que eu usasse suas dependências e sua licença do *software* de simulação de processos, indispensável para a conclusão do projeto.

À Veolia Water Solutions & Technologies North America que forneceu informações valiosíssimas para o projeto.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

AVALIAÇÃO DE UMA UNIDADE DE EVAPORAÇÃO DE MÚLTIPLOS EFEITOS PARA A CONCENTRAÇÃO DE SODA CÁUSTICA

Carolina Mariano Domingues da Silva

Junho, 2013

Orientadores: Prof.^a Silvia Maria Cruzeiro da Silva D. Sc.

Prof. Carlos André Vaz Junior D.Sc

A soda cáustica, ou solução aquosa de hidróxido de sódio, é um importante insumo para a indústria de base no mundo todo. Uma forma muito comum de comercializa-la é como solução a 50%p/p. No entanto, a tecnologia mais moderna para produção de soda partir de salmoura de cloreto de sódio, a tecnologia à membrana, produz a soda a 32% p/p. Para concentrá-la, utiliza-se a evaporação de múltiplos efeitos. O presente trabalho estudou duas configurações de evaporadores, de duplo e triplo efeito, de forma a verificar os consumos de vapor em cada caso e sugerir qual sistema apresentaria maior vantagem econômica. Foi feito um estudo teórico como forma de validar se a simulação desse tipo de sistema no software Aspen HYSYS ® versão 7.2 apresenta resultados satisfatórios. Posteriormente, foi feita uma avaliação econômica, considerando o custo do vapor e o custo de instalação dos dois tipos de sistema.

ÍNDICE

I.	INTRODUÇÃO	1
I.1.	Considerações Iniciais	1
I.2.	Apresentação do Problema.....	2
I.3.	Objetivo	6
I.4.	Relevância do Estudo	6
II.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
II.1.	Principais Aspectos.....	9
II.2.	Tipos de Evaporadores	11
II.3.	Evaporadores de Múltiplos Efeitos.....	13
II.4.	Capacidade dos Evaporadores de Múltiplos Efeitos	18
III.	METODOLOGIA	23
III.1.	Cálculo Teórico	25
III.2.	Simulação	32
IV.	AVALIAÇÃO ECONÔMICA.....	36
IV.1.	Estimativa do Custo Total da Unidade.....	38
IV.2.	Transposição Geográfica.....	40
IV.3.	Estimativa do Custo do Vapor.....	42
IV.4.	Transposição Temporal	43
V.	RESULTADOS	45
V.1.	Resultados do Cálculo Teórico	45
V.2.	Resultados da Simulação.....	55
V.2.1.	Resultados da Simulação do Simples Efeito.....	55
V.2.2.	Resultados da Simulação do Duplo Efeito.....	58
V.2.3.	Resultados da Simulação do Triplo Efeito	62
V.3.	Resultados da Avaliação Econômica	68
V.3.1.	Resultados da Transposição Geográfica e Custo Total da Unidade.....	68
V.3.2.	Resultados da Transposição Temporal e Custo do Vapor.....	73
VI.	CONCLUSÕES	78
VII.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Projeção da capacidade instalada de produção nacional de cloro em 2007.	2
Figura 2 - Esquema básico de um evaporador.....	8
Figura 3 - Principais configurações de evaporadores. Adaptado de O'BRIEN <i>et al.</i> , 2005.....	12
Figura 4 – Evaporador de triplo efeito: I, II, III, primeiro, segundo e terceiro efeitos; F_1 , F_2 , F_3 , válvulas de controle da alimentação ou dos licores; S_1 , válvula do vapor vivo; p_s , p_1 , p_2 , p_3 , pressões; T_s , T_1 , T_2 , T_3 , temperaturas (adaptado de MCCABE <i>et al.</i> , 1985).	15
Figura 5 - Arranjos de alimentação em evaporadores múltiplo efeito: (a) alimentação em série com sentido paralelo; (b) alimentação em série com sentido contracorrente; (c) alimentação mista; (d) alimentação paralela. Adaptado de MCCABE <i>et al.</i> (1985).....	16
Figura 6 – Efeito da elevação do ponto de ebulição na capacidade de evaporadores. Adaptado de McCabe <i>et al.</i> (1985).....	21
Figura 7 - Esquema de um sistema de triplo efeito com alimentação em série em contracorrente.	23
Figura 8 - Ambiente de simulação do simples efeito.	56
Figura 9 - Ambiente de simulação do duplo efeito.	58
Figura 10 - Ambiente de simulação do triplo efeito.	62
Figura 11- Pior cenário da avaliação econômica.....	76
Figura 12 - Melhor cenário da avaliação econômica.	77

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Tarifas industriais de consumo de energia elétrica (R\$/MWH)*	4
Tabela 2 - Consumo de Energia de Células em Operação (kWh/t de Cloro) (O'BRIEN et al., 2005).....	5
Tabela 3 - Condições iniciais comuns ao cálculo teórico e à simulação.	24
Tabela 4- Premissas das unidades estudadas.....	36
Tabela 5 - Informação preliminar para um Sistema de Evaporação de Soda Cáustica, por Veolia Water Solutions & Technologies North America.....	38
Tabela 6 - Índices de Baumann (CONFORTO et al., 2011).	40
Tabela 7 - Dados do combustível e da água desmineralizada em um sistema de geração de vapor do Brasil, em 2004 (SERRA, 2006).	42
Tabela 8: IPCA anual do período entre 2004 e 2012, segundo o IBGE.	43
Tabela 9 – Dados Iniciais do Cálculo Teórico	45
Tabela 10- Dados obtidos a partir dos dados iniciais	46
Tabela 11 - Estimativas Iniciais	47
Tabela 12 - Estimativa 1 da Distribuição de Temperatura.....	49
Tabela 13 - Estimativa 2 da Distribuição de Temperatura.....	50
Tabela 14 - Estimativa 3 da Distribuição de Temperatura.....	52
Tabela 15 - Resumo dos Resultados Finais.....	54
Tabela 16 - Dados de entrada da simulação para simples efeito.....	56
Tabela 17 - Principais resultados da simulação de simples efeito.	58
Tabela 18 - Dados de entrada da simulação para duplo efeito.	59
Tabela 19 - Principais resultados da simulação de duplo efeito.....	61
Tabela 20 - Dados de entrada da simulação para triplo efeito.	62
Tabela 21 - Principais resultados da simulação de triplo efeito.....	64
Tabela 22 - Comparação entre os principais resultados teóricos e os principais resultados simulados.....	66
Tabela 23 - Aplicação dos Índices de Baumann para a Unidade de Evaporação de Duplo Efeito.....	69
Tabela 24 - Aplicação dos Índices de Baumann para a Unidade de Evaporação de Triplo Efeito.	69
Tabela 25 - Transposição geográfica do duplo efeito.....	70
Tabela 26 - Transposição geográfica do triplo efeito.....	71
Tabela 27 - Aplicação do IPCA no preço da água desmineralizada.....	73
Tabela 28 - Aplicação do IPCA no preço do óleo combustível.....	73
Tabela 29 - Custo anual do vapor em cada tipo de sistema.	74
Tabela 30 - Pior cenário para o triplo efeito (IPCA = 3,14%).....	75
Tabela 31 - Melhor cenário para o triplo efeito (IPCA = 7,60%).	76

NOMENCLATURA

A	Área de troca térmica	m^2
ADJ	Operação lógica <i>Adjust</i>	
C	Vazão mássica de condensado	$\frac{kJ}{kg}$
c	Capacidade calorífica	$\frac{kJ}{kg \cdot ^\circ C}$
E (equipamento)	Trocador de calor	
EPE	Elevação do ponto de ebulição	$^\circ C$
F	Vazão de alimentação	$\frac{kg}{h}$
H	Entalpia do vapor	$\frac{kJ}{kg}$
h	Entalpia da solução NaOH-H ₂ O	$\frac{kJ}{kg}$
h _{cond}	Entalpia do condensado	$\frac{kJ}{kg}$
IPCA	Índice Nacional de Preços ao Consumidor Amplo	
L	Vazão de licor	$\frac{kg}{h}$
P	Pressão	<i>kPa</i> ou <i>psia</i>
P (equipamento)	Bomba	
q	Fluxo de calor trocado	$\frac{kJ}{h.}$ ou $\frac{MJ}{h.}$

RCY	Operação lógica <i>Recycle</i>	
T	Temperatura	°C
U	Coeficiente global de transferência de calor	$\frac{kJ}{h.m^2.°C}$ ou $\frac{MJ}{h.m^2.°C}$
V	Vazão de vapor	$\frac{kg}{h}$
V (equipamento)	Vaso separador	
VLV (equipamento)	Válvula	
x	Fração mássica	
-ΔT	Diferença de temperatura	°C
λ	Calor de vaporização	$\frac{kJ}{kg}$

Subescritos:

0	Vapor vivo
1	Efeito 1
2	Efeito 2
3	Efeito 3
a	Água líquida saturada
F	Alimentação
i	Qualquer
L	Licor
Líq.	Líquido
m	Média

n	Número total de efeitos
NaOH	Hidróxido de sódio
sat	Saturação
V	Vapor

I. INTRODUÇÃO

I.1. Considerações Iniciais

A indústria de Cloro-Soda tem grande importância em todo o mundo, figurando entre as principais indústrias químicas de base. Seus produtos são largamente consumidos e suas aplicações são tão diversas que grande parte dos bens de consumo utiliza o cloro ou a soda cáustica em algum estágio da sua fabricação (SHREVE, et al., 1977).

Além do cloro e da soda cáustica, esse setor industrial também produz hidrogênio, que muitas vezes é consumido internamente e também hipoclorito de sódio e ácido clorídrico, o primeiro produzido a partir da absorção do cloro em soda e o segundo produzido a partir da combustão do hidrogênio em ambiente clorado.

O cloro é utilizado na indústria de papel e celulose, plásticos, tratamento de água, defensivos agrícolas, solventes, produtos de higiene, entre outros. Entre os consumos da soda cáustica se destacam a produção de sabão, raiom, borracha, têxteis, alimentos, medicamentos, papel, corantes e também nos processos metalúrgicos e de refino de petróleo.

As matérias-primas desse tipo de indústria são basicamente o sal marinho (NaCl), a água e a energia elétrica. Essa última é indispensável para que ocorra a eletrólise da salmoura, por isso, não é considerada apenas como uma utilidade e representa grande parte do custo desse processo.

Existem três tecnologias principais aplicadas à eletrólise industrial da salmoura de cloreto de sódio para a produção de cloro e soda. Cada uma delas varia de acordo com o tipo de célula eletrolítica, que pode ser de mercúrio, de diafragma ou à membrana. A utilização de cada um dos tipos de células implica em algumas alterações no processo produtivo, inclusive na composição da soda cáustica produzida na célula.

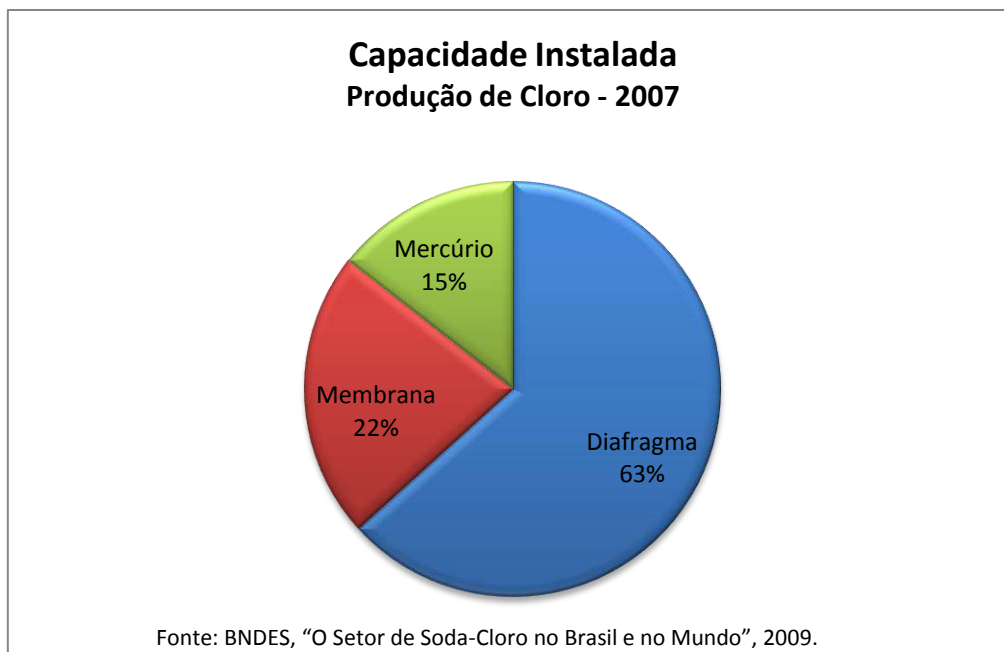


Figura 1 – Projeção da capacidade instalada de produção nacional de cloro em 2007.

Na Figura 1 é possível observar o percentual que cada tecnologia representava na produção nacional de 2007. Verifica-se que no Brasil, a maior parte da produção ocorre em células de mercúrio e diafragma de amianto, embora essas duas tecnologias apresentem maior gasto energético que as células à membrana, além de causarem graves problemas ambientais e de saúde ocupacional.

Por essas questões e por proibição federal, as novas plantas de Cloro-Soda estão sendo construídas com tecnologia de membrana.

I.2. Apresentação do Problema

Em 2012, a produção mundial de soda cáustica base seca ultrapassava os 50 milhões de toneladas ao ano, sendo os EUA os maiores produtores. No Brasil, a produção chegou a 1,3 milhões de toneladas (SOUZA, 2012).

O déficit em produtos químicos em 2012 bateu recorde. (FERNANDES, 2013). No primeiro semestre daquele ano, foram importadas 617,4 mil toneladas de

soda, um valor muito próximo da produção correspondente a esse mesmo período, que foi de 691,5 mil toneladas (MAGNABOSCO, 2012).

Mesmo assim, os investimentos nesse setor foram módicos nos últimos anos, principalmente em razão do alto custo de energia elétrica, que reduz a competitividade desse tipo de indústria.

Outro fator que dificulta o investimento decorre do fato da soda e do cloro serem coproduzidos nesse tipo de indústria. A produção de soda ocorre em uma proporção fixa de 1,13 em relação ao cloro. Dessa forma, o aumento de capacidade instalada só é justificado se houver demanda para o mercado dos dois produtos.

Internamente, o cloro é usado principalmente para a produção do plástico PVC, cuja produção nacional vem enfrentando concorrência, em especial, com o PVC dos Estados Unidos. A indústria americana tradicionalmente tem custos, como o da energia, inferiores à brasileira e recentemente vem utilizando gás de xisto (*shale gas*) como insumo ao invés da nafta, reduzindo ainda mais o preço de seus plásticos.

Se por um lado a concorrência com produtos internacionais desfavorece a atração por investimentos no setor químico e petroquímico, por outro, o governo federal tem feito medidas para proteger a indústria brasileira. Embora esse esforço não tenha gerado os resultados esperados ao longo de 2012, em Janeiro de 2013 foi anunciado um pacote de descontos para energia elétrica que, para os consumidores de alta tensão como as indústrias, poderia chegar a 32%.

Para um setor tão dependente de energia como o de Cloro-Soda, essa medida foi muito bem recebida, pois aumenta a competitividade que essa indústria vem perdendo nos últimos anos. Alguns empresários inclusive já afirmaram que vão voltar a fazer as contas sobre investimentos.

O site da BBC Brasil apresentou um ranking comparando a tarifa estimada no Brasil após o desconto e a tarifa de outros países. O resultado aparece na Tabela 1 e mostra que mesmo com uma redução média de 19,4% no preço da

energia elétrica, o Brasil ainda seria o oitavo país com a maior tarifa industrial de consumo de energia elétrica.

Tabela 1 - Tarifas industriais de consumo de energia elétrica (R\$/MWH)*
(Adaptação dos dados da FIRJAN, publicada no site da BBC Brasil)

Colocação	País	Tarifa
1	Itália	R\$ 458,3
2	Turquia	R\$ 419
3	República Tcheca	R\$ 376,4
4	Chile	R\$ 320,6
5	México	R\$ 303,7
6	El salvador	R\$ 295,4
7	Cingapura	R\$ 271,8
8	Brasil	R\$ 265,2**
18	Índia	R\$ 188,1
22	China	R\$ 142,4
23	Estados Unidos	R\$ 124,7
26	Rússia	R\$ 91,5
27	Argentina	R\$ 88,1
28	Paraguai	R\$ 84,1

*O ranking foi feito com base na paridade do poder de compra (PPP) de 27 países selecionados.

**Considerando a redução média de 19,4%.

No setor de Cloro-Soda, cerca de 40% dos custos totais e 70% dos custos variáveis são relacionados à energia elétrica. (MAGNABOSCO, 2012). Isso inclui o consumo equivalente para a produção de vapor, que é usado em grandes quantidades na etapa de concentração da soda cáustica.

Além de dificultar os planos para aumento de capacidade, o gasto com energia elétrica também tem um impacto muito negativo no lucro dessas indústrias que costuma ser baixo e muitas vezes só compensa se a planta de Cloro-Soda for integrada com outra produção como a de EDC, matéria-prima para a produção de MVC, o monômero precursor do PVC.

As células à membrana são as que menos consomem energia elétrica. SOUZA (2012) afirma que as células a mercúrio consomem em média 15% a mais que as células a diafragma e 25% a mais que as células a membrana. O consumo médio de energia em cada tipo de célula é mostrado na Tabela 2.

A soda cáustica usualmente é comercializada como solução aquosa a 50% ou 73% de NaOH ou ainda como NaOH anidro. No entanto, a maior parte do mercado e, portanto da produção, corresponde à soda cáustica a 50%.

Segundo SOUZA (2012), na tecnologia de mercúrio a solução de soda é produzida na célula como licor concentrado (40-50% de NaOH) e isenta de NaCl. Já nas células de diafragma, a solução é mais diluída (5%-14% de NaOH e 13-18% de NaCl), assim como nas células à membrana (30-35% de NaOH e 0,02 a 0,2% de NaCl). Dessa forma, a solução produzida nessas duas últimas precisa ser concentrada antes de ser comercializada. O licor da célula de diafragma, além de demandar mais vapor para ser concentrado, também precisa ser purificado para retirar o sal.

Tabela 2 - Consumo de Energia de Células em Operação (kWh/t de Cloro) (O'BRIEN et al., 2005)

Energia	Tipo de Célula		
	Mercúrio	Diafragma	Membrana
Eletricidade para a eletrólise	3200 - 3600	2800 - 3000	2600 - 2800
Vapor para evaporação ^(a)	0	600 - 800	200 - 300
Total	3200 - 3600	3400 - 3800	2800 - 3100

^(a) Assumindo 1t como aprox. 250 - 300 kWh.

A concentração do licor ocorre utilizando um sistema de evaporadores em série, também conhecidos como evaporadores em múltiplo efeito. O projeto desse tipo de unidade é baseado na otimização de custos de investimento e de operação.

I.3. Objetivo

O presente trabalho propõe fazer o estudo de números típicos de efeitos para uma unidade de concentração de soda cáustica por evaporação em uma planta de Cloro-Soda com célula à membrana.

I.4. Relevância do Estudo

A demanda por soda cáustica no Brasil representa praticamente o dobro da produção nacional, fazendo com a indústria brasileira seja altamente dependente de importações desse produto. No entanto, para aumentar a capacidade instalada de indústrias de Cloro-Soda, é preciso que também haja demanda por cloro, que é coproduzido.

A demanda interna por cloro tem se mantido estável nos últimos anos. Entretanto, com a aproximação de grandes eventos que vão ocorrer no Brasil nos próximos anos, como o Mundial de Futebol e os Jogos Olímpicos e Paraolímpicos, espera-se que a procura por esse produto aumente. Além da previsão de que o mercado como um todo fique aquecido nos próximos anos, é preciso considerar que o cloro é consumido principalmente para a produção de PVC, um plástico amplamente utilizado na construção civil.

Aliada a esse cenário, está a redução da tarifa de energia elétrica anunciada recentemente pelo governo federal. Essa medida aumenta a competitividade do setor, um dos maiores consumidores de energia por tonelada de produto.

Apesar da maior parte da produção brasileira de Cloro-Soda ser proveniente de plantas que possuem células de mercúrio ou de diafragma de amianto, a Lei Federal 9.976 de 2000 proíbe a construção de “*novas salas de células ou circuitos completos adicionais aos já existentes*” para esses dois tipos de tecnologia.

Mesmo sem essa proibição, a utilização de células à membrana se justificaria pelos ganhos energéticos, pela redução do espaço ocupado pela casa de células em comparação com as outras tecnologias e pela produção de efluentes facilmente gerenciáveis, ao contrário do que ocorre com as células de mercúrio e de diafragma de amianto.

Apenas a etapa de evaporação de soda, para que esta atinja a concentração comercial, representa entre 6 e 11% do consumo total de energia de uma planta com tecnologia à membrana. Tais valores são significativos e por isso a integração energética é muito visada nessa etapa da produção.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A evaporação é um processo de transferência de calor para um líquido em ebulição resultando na mudança de fase. Para que a mudança de fase ocorra é necessário fornecer grande quantidade de energia térmica à temperatura constante ou praticamente constante (MCCABE et al., 1985).

O objetivo é remover uma porção de um solvente volátil de uma solução líquida em ebulição de forma que o produto final seja mais concentrado no(s) soluto(s) não volátil(eis). O esquema básico desse processo é apresentado na Figura 2.

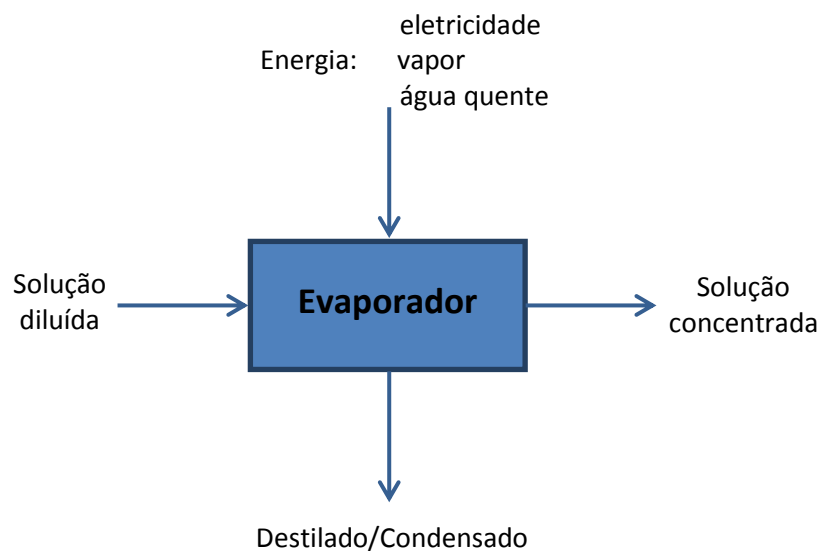


Figura 2 - Esquema básico de um evaporador.

Há mais de 50 anos essa operação unitária vem sendo usada na indústria química, bioquímica e de alimentos, como por exemplo, a concentração de sucos de laranja, a dessalinização de água do mar, a concentração de soluções de soda cáustica, entre outros (TEIXEIRA *et al.*, 1995).

Na maioria dos casos, a água é o solvente a ser evaporado. Além disso, em geral a solução concentrada é o produto de interesse e o vapor do processo (ou vapor vegetal) muitas vezes é condensado e descartado. Em outros casos, o condensado do vapor também pode ser reaproveitado como água de

processo ou até mesmo para consumo humano. Isso acontece, por exemplo, no tratamento de efluentes e na produção de água desmineralizada.

Como a fonte de calor é indireta, não há contato entre o fluido de aquecimento e a solução a ser concentrada. Para fornecer o calor necessário, costuma-se usar o vapor saturado produzido em caldeiras, também conhecido como vapor vivo (NUNES, 2006).

II.1. Principais Aspectos

O primeiro ponto a ser considerado no projeto de um evaporador é a solução a ser tratada. As propriedades físico-químicas da solução e do componente evaporado são determinantes para escolher o tipo de equipamento e as condições operacionais do sistema (MCCabe *et al.*, 1985).

Uma das características mais importantes é a concentração da solução. Normalmente o fluido a ser tratado é bastante diluído, com densidade e viscosidade próximas a do solvente, que em geral é a água. Por isso, no início do processo os coeficientes de transferência de calor são relativamente elevados. No entanto, à medida que a solução vai sendo evaporada, suas características se modificam, uma vez que ocorre a concentração do soluto e consequente empobrecimento do solvente. A densidade e a viscosidade aumentam até que a solução sature no soluto ou que ela se torne muito espessa para que ocorra a transferência de calor de forma adequada, fazendo com que sejam necessários mecanismos para promover turbulência. Se uma solução nessas condições continuar a ser evaporada pode-se atingir o limite de solubilidade no solvente, ocorrendo a formação de cristais que, se não forem removidos, obstruirão as tubulações. Além disso, a temperatura do ponto de ebulição pode aumentar tanto à medida que a solução de concentra, que não haja formas técnica ou economicamente viáveis para dar prosseguimento ao processo (MCCABE *et al.*, 1985).

Em indústrias como as de química fina, alimentos e medicamentos, a sensibilidade térmica da solução a ser tratada pode ser um problema. A

possível degradação de uma substância quando exposta a altas temperaturas pode ser evitada utilizando-se técnicas que reduzam a temperatura e/ou o tempo de exposição ao calor (MCCABE *et al.*, 1985).

De acordo com MCCABE *et al.* (1985), diversas substâncias podem causar problemas operacionais em um sistema. Algumas se depositam nas superfícies de troca térmica, reduzindo o coeficiente de transferência de calor e podendo até mesmo causar corrosão. Isso demanda materiais de construção mais resistentes, portanto, potencialmente mais caros, além de paradas para manutenção do equipamento que podem ser difíceis e dispendiosas, dependendo da mistura que está sendo processada. Materiais orgânicos, em especial, apresentam tendência em formar espuma durante a vaporização, podendo ser arrastados junto com o vapor. Em alguns casos, todo o líquido pode acabar evaporando e sendo arrastado para fora do evaporador, causando a perda do produto (TEIXEIRA *et al.*, 1995).

As condições de operação também são características muito importantes. A pressão se relaciona com a temperatura de ebulição da solução de forma que quanto menor a pressão, menor a temperatura de ebulição e, portanto, menor o consumo energético. Isso beneficia em especial as substâncias termicamente sensíveis, mas também é uma prática bastante utilizada em qualquer solução para diminuir a demanda energética.

Os materiais de construção dos equipamentos também devem ser levados em conta. Em geral, opta-se por fazer evaporadores de algum tipo de aço. No entanto, diversas soluções corroem materiais ferrosos ou são contaminadas por eles. Dessa forma, é necessário usar materiais especiais, como aço inox, níquel, cobre, alumínio, chumbo, entre outros (MCCABE e al., 1985). Como normalmente esses materiais são caros, é muito comum utiliza-los apenas no revestimento interno e utilizar um material menos caro no revestimento externo. Essa prática é conhecida como cladeamento. Outra forma de reduzir o custo dos equipamentos é projetar o sistema de forma que os coeficientes globais de transferência de calor sejam altos, fazendo com a área de transferência de calor possa ser menor, demandando menos material de construção (MCCABE *et al.*, 1985).

Essas características são as principais, mas muitas outras são eventualmente consideradas antes de fazer o projeto de um evaporador. Entre elas, o calor específico das substâncias, a liberação de gás durante a evaporação, eventuais riscos da operação como toxicidade das substâncias e possibilidade explosão, entre outras.

Para a solução de soda cáustica obtida a partir da eletrólise de salmoura de cloreto de sódio em célula à membrana, as principais questões a serem observadas são a concentração, a pressão e, conseqüentemente, a temperatura de ebulição da solução. O material geralmente utilizado é níquel no revestimento interior cladeado com aço carbono.

II.2. Tipos de Evaporadores

Existem diversas configurações de evaporadores, cada qual adequada para um tipo de solução, objetivo e cenário econômico de uma unidade. A escolha do tipo de equipamento é fortemente pautada pela configuração da superfície de troca térmica e pelos mecanismos utilizados para garantir a turbulência da solução.

Os evaporadores mais encontrados nas indústrias químicas podem ser divididos entre unidades de filme líquido descendente e unidades de circulação, que pode ser natural ou forçada (O'BRIEN *et al*, 2005). A Figura 3 mostra o desenho esquemático dessas configurações.

- Evaporador de filme líquido descendente (*falling film*): É a configuração mais indicada para soluções termicamente sensíveis, como suco de frutas, isso porque o tempo de residência é pequeno, fazendo com que a substância fique em contato com a superfície quente por um tempo mínimo; além disso, possui elevado coeficiente de transferência de calor. Nesses casos, o evaporador deve ser sem recirculação, de forma que a solução deve ser alimentada no topo dos tubos para então escoar pelos tubos aquecidos, formando um filme na superfície de troca térmica. À medida que o licor desce pelo filme formado na parede dos tubos, parte dele evapora e

parte forma uma mistura de líquido-vapor que escoar até o separador de fases. Em um sistema de múltiplos efeitos, bombas são necessárias para elevar a solução de um efeito para o topo do efeito seguinte. Para soluções sem problemas de degradação térmica o sistema pode funcionar com recirculação moderada do líquido para o topo, fazendo com a que a vazão que passa pelos tubos seja bastante superior que nos casos sem recirculação, o que permite que o líquido seja distribuído nos tubos de forma mais uniforme. Esse tipo de equipamento pode ser facilmente adaptado para concentrar soluções mais viscosas e, inclusive, é bastante usado na evaporação de soda cáustica de célula à membrana (MCCABE et al., 1985; O'BRIEN *et al.*, 2005).

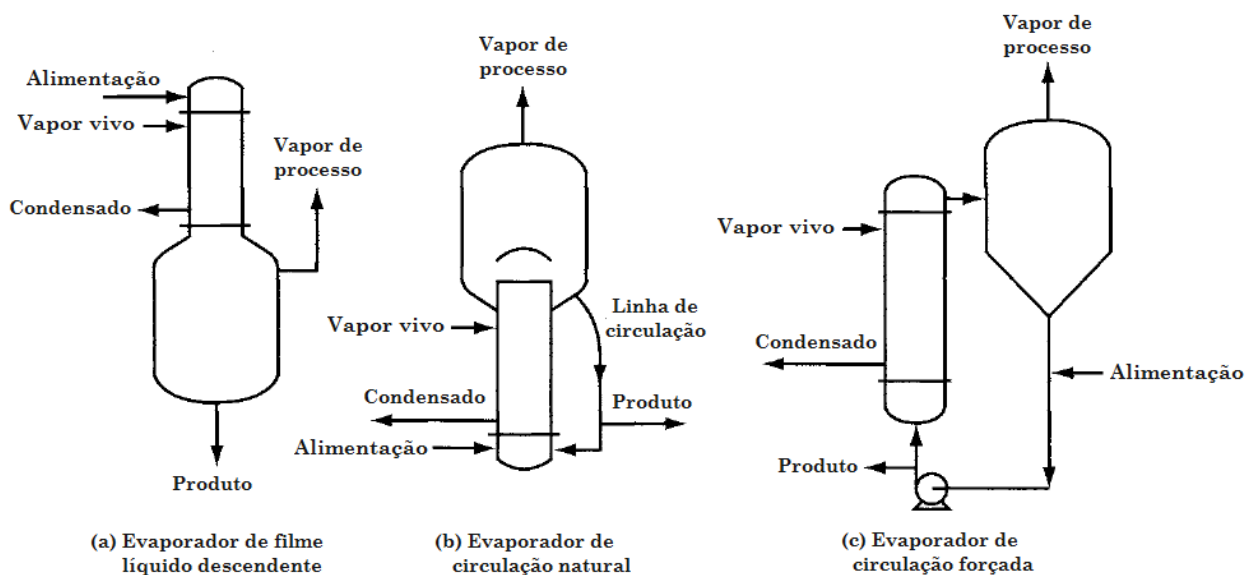


Figura 3 - Principais configurações de evaporadores. Adaptado de O'BRIEN *et al.*, 2005.

- Evaporador de circulação natural (*climbing/rising film*): Esses equipamentos são projetados para a evaporação de soluções pouco viscosas, cujo coeficiente de transferência de calor seja alto e que não tenham tendência a se depositar. O princípio de funcionamento é a indução do fluxo ascendente por diferença de densidade entre as camadas superior e inferior da solução. A alimentação é feita pelo fundo e a mistura líquido-vapor que se forma durante a evaporação sai pelo

topo dos tubos e é separada. A parte líquida da mistura pode retornar para o fundo do equipamento ou ser retirada como produto. O vapor de aquecimento condensa do lado de fora dos tubos. Essa configuração é típica das indústrias de açúcar, sal e, em alguns casos, soda cáustica de célula à membrana (MCCABE *et al.*, 1985; O'BRIEN *et al.*, 2005).

- Evaporador de circulação forçada: Nessa configuração, o licor ou a lama são bombeados do fundo da câmara de vapor para um trocador de calor tubular e em seguida são enviados novamente para o vaso. O volume de recirculação é bem maior que no caso de uma circulação natural e a intenção é manter velocidade suficiente para limitar o aumento de temperatura em cada passo, pois a bomba proporciona elevado coeficiente de transferência de calor no trocador. Esse tipo de equipamento permite a evaporação de soluções mais viscosas, que formam cristais e/ou se depositam, pois evita que os sólidos voltem a se dissolver na solução e limita o grau de supersaturação da mesma, uma vez que a lama recircula pelo evaporador. Por isso, é a configuração mais adequada para soda cáustica produzida em células de diafragma, dado que nessa tecnologia o licor contém cloreto de sódio, que precisa ser removido. Isso não impede que esse sistema seja usado para licores de células à membrana. Embora essa alternativa seja mais cara devido à energia consumida pelas bombas, por outro lado elas aumentam os coeficientes de troca térmica nos trocadores. Além disso, elas promovem uma circulação positiva, o que melhora a operabilidade do sistema. (MCCABE *et al.*, 1985; O'BRIEN *et al.*, 2005).

II.3. Evaporadores de Múltiplos Efeitos

Além de considerar a solução a ser concentrada e o tipo de evaporador mais adequado para essa função, o projeto de um sistema de evaporação também inclui a decisão número de efeitos que serão instalados, que podem ser apenas um ou múltiplos.

A escolha sobre número de efeitos é feita com base em um balanço econômico clássico entre o custo de suprimento de mais efeitos e os benefícios que eles apresentam em consumo energético (O'BRIEN *et al.*, 2005).

O alto consumo energético necessário para a mudança de fase que ocorre durante a evaporação impulsionou o desenvolvimento de tecnologias para reduzir a quantidade de energia requerida, entre elas, as citadas a seguir:

- Evaporação acoplada com uma Compressão Mecânica de Vapor (CMV);
- Evaporação acoplada a uma Bomba de Calor;
- Evaporação de Múltiplos Efeitos.

A Compressão Mecânica de Vapor não é indicada para produtos químicos corrosivos, como a soda cáustica, pois há a possibilidade de arraste de gotículas do produto evaporado para o compressor, que faz parte do sistema.

A evaporação com Bomba de Calor acoplada foi desenvolvida para soluções termicamente sensíveis, com temperaturas de ebulição entre 30°C e 40°C, além de ser indicada para vazões relativamente pequenas. O investimento nesse tipo de equipamento não é justificado para uma solução aquosa de soda.

Dessa forma, a Evaporação com Múltiplos Efeitos é a mais indicada para reduzir o consumo energético durante a concentração de soluções aquosas de soda cáustica.

O princípio desse sistema é utilizar o próprio vapor produzido na evaporação de uma solução em um estágio como fonte de aquecimento do estágio.

A Figura 4 mostra o exemplo de três evaporadores conectados, verticais de tubos longos com circulação natural. É possível observar que as conexões são feitas de forma a utilizar o vapor de processo de um efeito como fluido de aquecimento do efeito seguinte. O vapor vivo entra no primeiro efeito e evapora parte da água da solução, que se concentra parcialmente. Após ser separado da solução líquida, o vapor de processo é utilizado como fonte de calor no segundo efeito e o mesmo ocorre no triplo efeito e em quantos efeitos o sistema tiver.

Nesse mesmo exemplo, a concentração final ocorre no terceiro efeito, mas o arranjo de evaporadores em série pode ser feito de diversas formas e o número de efeitos não depende da ordem em que a solução será alimentada (MCCABE *et al.*, 1985).

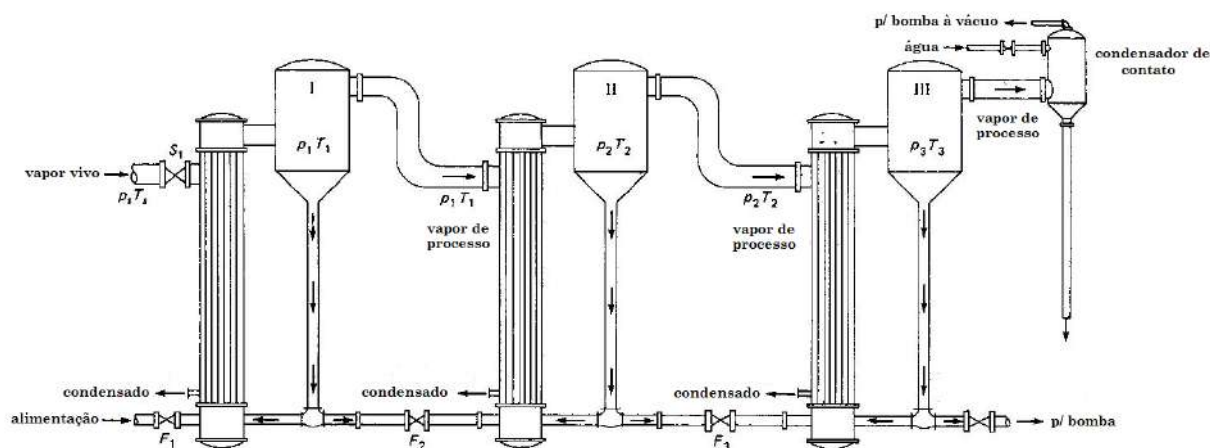


Figura 4 – Evaporador de triplo efeito: I, II, III, primeiro, segundo e terceiro efeitos; F_1 , F_2 , F_3 , válvulas de controle da alimentação ou dos licores; S_1 , válvula do vapor vivo; p_s , p_1 , p_2 , p_3 , pressões; T_s , T_1 , T_2 , T_3 , temperaturas (adaptado de MCCABE *et al.*, 1985).

O primeiro efeito é o que apresenta maior pressão e o último é o que está a uma pressão mínima. O que torna esse tipo de evaporação possível de ocorrer é o fato de que a pressão em um dado efeito é menor que a pressão do efeito da qual ele recebe o vapor e maior do que a daquele que ele fornece o vapor; isso resulta na transferência de calor de um efeito para o outro. Cada efeito se comporta como um evaporador de simples efeito, sendo assim, cada variação de temperatura na superfície de aquecimento corresponde a uma variação de pressão (MCCABE *et al.*, 1985; O'BRIEN *et al.*, 2005).

No exemplo da Figura 4, o vácuo é obtido com a instalação de um condensador e um ejetor de ar no terceiro efeito, retirando não-condensáveis do sistema. Isso permite que a diferença de pressão entre o vapor vivo e o condensador seja distribuída ao longo dos efeitos (MCCABE *et al.*, 1985).

O número de efeitos pode variar bastante dependendo da solução a ser tratada e cada solução tem um número ideal de efeitos que varia não só de acordo com suas características físico-químicas, mas também com as operacionais,

como temperatura, pressão e vazão. Além, claro, dos custos associados aos equipamentos e ao fornecimento de vapor vivo.

Segundo O'BRIEN *et al.* (2005), por motivos técnicos e econômicos, evaporadores de soda de células diafragma costumam ter três ou quatro efeitos, enquanto os de célula à membrana costumam ter dois ou três.

A configuração de um sistema de evaporação ainda inclui a escolha do arranjo dos efeitos em relação aos métodos de alimentação. O'BRIEN *et al.* (2005) afirma que os arranjos mais encontrados na indústria de Cloro-Soda são os ilustrados na Figura 5, que estão caracterizados logo adiante.

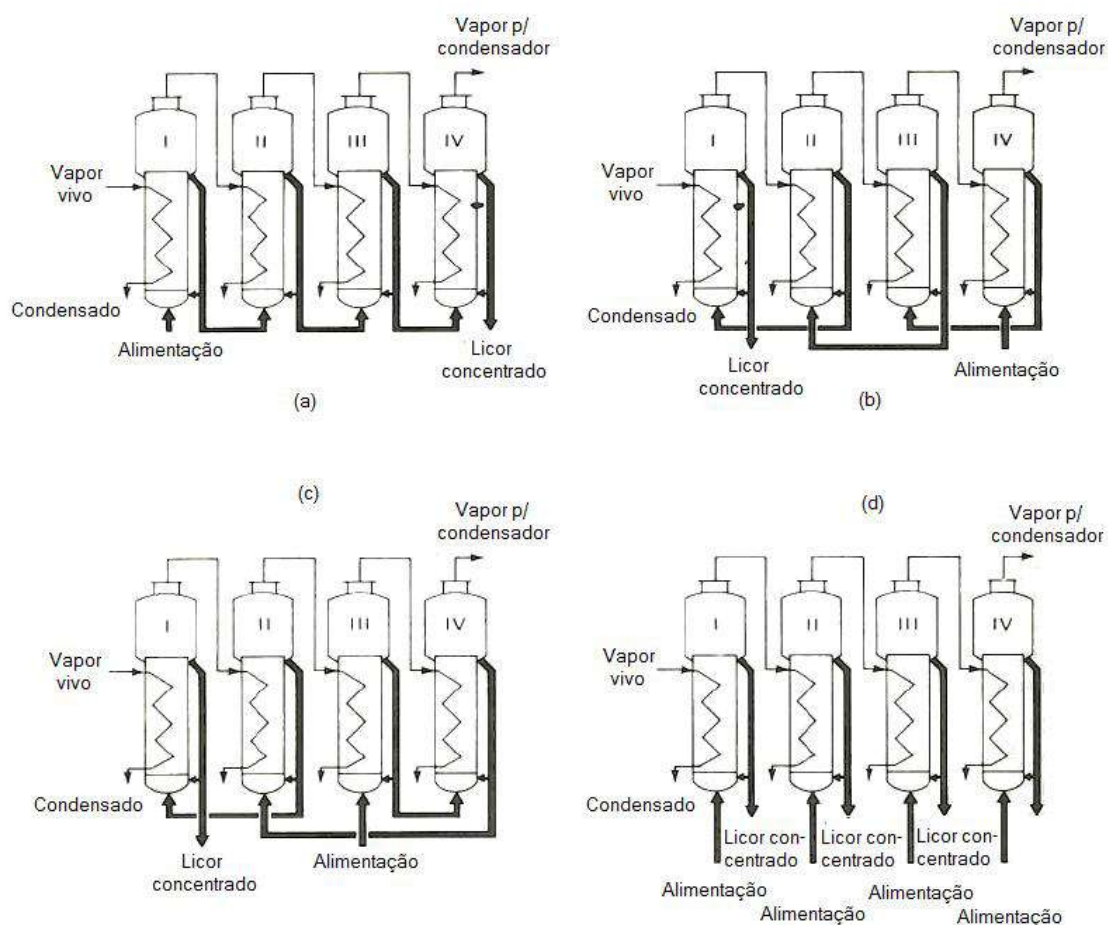


Figura 5 - Arranjos de alimentação em evaporadores múltiplo efeito: (a) alimentação em série com sentido paralelo; (b) alimentação em série com sentido contracorrente; (c) alimentação mista; (d) alimentação paralela. Adaptado de MCCABE *et al.* (1985).

- Alimentação em série com sentido paralelo: Um A alimentação da solução diluída é feita no primeiro efeito, o qual também recebe o vapor vivo. Esse

efeito deve ser o que apresenta maior pressão na câmara de evaporação e maior temperatura de ebulição da solução. Tanto a solução quanto o evaporado seguem para os demais efeitos em série, paralelos um ao outro. Esse arranjo é indicado quando a temperatura da solução alimentada já é alta e/ou quando a solução final concentrada é termicamente sensível, uma vez que esta será o produto do efeito com temperatura mais branda.

- Alimentação em série com sentido contracorrente: Nesse arranjo, a alimentação é feita no último efeito e em seguida é bombeada em série até o primeiro efeito, onde recebe o calor transferido pelo vapor vivo. O evaporado também é transferido em série, mas no sentido contrário, do primeiro ao último efeito. Como a solução é transferida do último efeito, que tem a menor pressão, para o primeiro efeito, que é o de maior pressão, torna-se indispensável o uso de bombas entre os efeitos. Esse arranjo é utilizado quando a temperatura da solução inicial não é muito alta e quando a solução final concentrada apresenta viscosidade relativamente alta, pois essa solução será tratada no primeiro efeito, que é o que recebe o vapor vivo, portanto, o que proporciona maior transferência de energia térmica para a solução.
- Alimentação mista: Nesse arranjo, a solução diluída entra em um efeito intermediário, que não é nem o primeiro nem o último. Em seguida, ela segue em série até o último efeito, de onde é bombeada para o primeiro efeito, onde ocorre a concentração final. Esse arranjo permite a redução no número de bombas se comparado com a alimentação em contracorrente, mas ainda assim permite que a evaporação final seja feita no primeiro efeito, que é o de maior temperatura.
- Alimentação em paralelo: Nesse tipo de unidade a solução diluída é admitida em cada efeito, ou seja, não há transferência de solução de um efeito para outro. Apenas o vapor de processo é transferido entre eles para maximizar a recuperação de energia. Esse arranjo é recomendado quando se deseja tratar uma solução saturada ou quando o produto final é uma lama de cristais, como nos cristalizadores evaporativos.

De acordo com O'BRIEN *et al.* (2005), o projeto de evaporadores de múltiplos efeitos é bastante versátil, oferecendo inúmeras oportunidades para economizar energia térmica. Outras práticas bastante usadas são a integração energética entre correntes intermediárias aos efeitos, o *flashing* dos licores para aumentar o grau de concentração e o *flashing* dos condensados dos evaporadores, quando esses não condensam totalmente, produzindo mais vapor que será realimentado em outros efeitos.

II.4. Capacidade dos Evaporadores de Múltiplos Efeitos

Idealmente, evaporadores de múltiplos efeitos produziriam cerca de N (número de feitos) quilogramas de vapor de processo para cada quilograma de vapor vivo consumido. No entanto, em sistemas reais, há de se considerar a perda de energia térmica para o ambiente por radiação e o aumento do calor latente de um efeito para outro, que ocorre como consequência da diminuição da pressão (FOUST *et al.*, 1982).

Além disso, outros fatores resultam na perda de capacidade desse tipo de sistema. O mais significativo deles é a elevação do ponto de ebulição (EPE) da solução que será tratada (NUNES, 2006).

A EPE é a comparação entre a temperatura de ebulição de uma solução aquosa em relação à temperatura de ebulição da água pura. Como a pressão de vapor da maioria das soluções aquosas é menor que a da água pura, ambas a uma dada temperatura, o ponto de ebulição da solução aquosa será maior que da água pura a uma dada pressão. Em geral, quanto maior a concentração da solução, maior será o ponto de ebulição (MCCABE *et al.*, 1985).

$$EPE = T_{sat, \text{ solução aquosa}} - T_{sat, \text{ água pura}} \quad (1)$$

Na evaporação de uma solução, o vapor e o líquido concentrado resultantes do processo estão em equilíbrio à pressão do equipamento e, portanto, se encontram à mesma temperatura. No caso em que o líquido é uma solução

com EPE significativa, como a soda cáustica, o vapor produzido no processo estará à temperatura do licor e, portanto, será vapor superaquecido.

Como o vapor de água superaquecido apresenta baixo calor específico e alto vapor latente de condensação, o calor sensível do superaquecimento costuma ser pequeno quando comparado com o calor latente e pode ser desconsiderado nesse tipo de unidade (MCCABE *et al.*, 1985).

Portanto, a diferença de temperatura em um efeito “i” é calculada usando a temperatura de saturação do vapor de processo proveniente do efeito “i-1” ao invés de usar a temperatura de ebulição da solução NaOH-H₂O do efeito “i-1” (MCCABE *et al.*, 1985).

As elevações dos pontos de ebulição não sofrem muita influencia de condições de operação, como por exemplo, a pressão. Os fatores realmente determinantes são o fluido usado e a concentração a que ele se encontra (O'BRIEN *et al.*, 2005).

Esse efeito não pode ser desconsiderado e o impacto é ainda maior nos evaporadores de múltiplo efeito, pois reduz a diferença de temperatura disponível de cada efeito (FOUST *et al.*, 1982).

A transferência de calor em evaporadores, assim como em outros equipamentos térmicos, pode ser representada através da seguinte equação:

$$q_T = U \times A \times -\Delta T_{total} \quad (2)$$

Para um efeito i:

$$q_i = U \times A \times -\Delta T_i \quad (3)$$

E:

$$-\Delta T_i = T_{a,i-1} - T_i \quad (4)$$

Para os evaporadores, sejam eles de simples ou de múltiplos efeitos, a diferença de temperatura total será sempre a diferença de temperatura entre o vapor vivo e o condensado final. No entanto, ainda que a economia de vapor

seja sensivelmente maior em evaporadores de múltiplo efeito, há uma redução de capacidade em relação ao de simples efeito (FOUST et al., 1982).

A economia de vapor por muitas vezes pode ser confundida com aumento da capacidade do sistema, o que é um engano. Na verdade, a capacidade total de um sistema de múltiplos efeitos com superfícies de aquecimentos iguais pode ser igual à capacidade de um evaporador de simples efeito cuja superfície de aquecimento seja igual à de um dos efeitos e que esteja operando sob as mesmas condições. Inclusive, quando a solução a ser tratada possui uma elevação do ponto de ebulição significativa, a capacidade total de um sistema de múltiplo efeito provavelmente será menor que a de um simples efeito. Por outro lado, quando a EPE pode ser desconsiderada, a diferença de temperatura global é igual à soma das diferenças de temperatura individuais de cada efeito, assim como a quantidade de água evaporada por unidade de área em um efeito N de um múltiplo efeito é cerca de $(1/N)$ da água evaporada em um efeito simples (MCCABE et al., 1985).

Essa redução de capacidade será mais significativa quanto maior for a elevação do ponto de ebulição da solução a ser processada. Isso ocorre porque parte da ΔT_{total} será consumida pela EPE, reduzindo assim a diferença de temperatura total efetiva, que é a força motriz para a transferência de calor.

Naturalmente, quanto menor a capacidade, menor a economia. Ainda assim, usar evaporadores de múltiplos efeitos costuma ser mais econômico que um de simples efeito, uma vez que menos vapor vivo é consumido. Segundo FOUST et al. (1982), em qualquer processo evaporativo o maior custo corresponde ao do vapor vivo consumido.

A Figura 6 ilustra a perda de capacidade causada pela elevação do ponto de ebulição para um, dois e três efeitos, mas essas premissas podem ser adotadas para N efeitos.

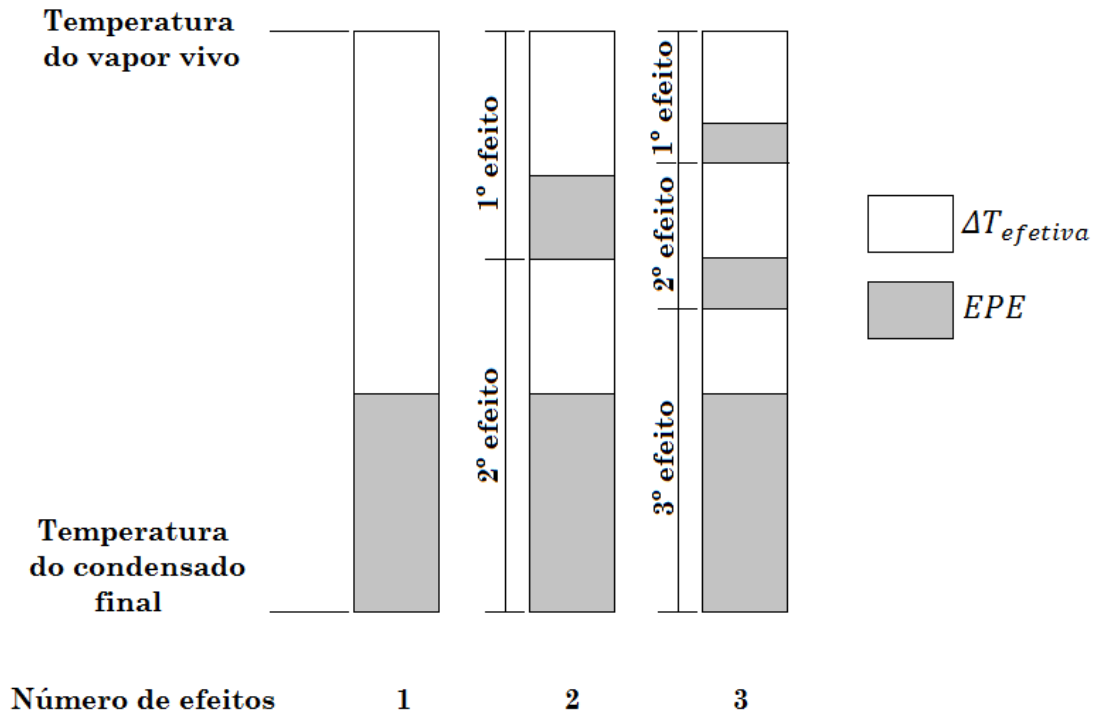


Figura 6 – Efeito da elevação do ponto de ebulição na capacidade de evaporadores. Adaptado de McCabe *et al.* (1985).

A área em cinza no diagrama representa as EPE's. Cada efeito tem sua perda de diferença de temperatura para compensar a EPE, por isso para um efeito tem-se uma EPE, para dois efeitos, duas EPE's e assim por diante (FOUST *et al.*, 1982).

Subtraindo as EPE's da diferença total de temperatura disponível, obtém-se a diferença de temperatura que será efetivamente a força motriz do processo através da equação 5 (FOUST *et al.*, 1982):

$$-\Delta T_{\text{total efetiva}} = -\Delta T_{\text{total}} - \sum EPE_i \quad (5)$$

Quanto maior o número de efeitos, maior o número de EPE's e, portanto, menor diferença de temperatura efetiva. A soma das elevações dos pontos de ebulição pode, inclusive, ser tão grande que ultrapasse a diferença de temperatura total disponível, tornando a operação impossível. Nesse caso, deve-se diminuir o número de efeitos e/ou aumentar a diferença de

temperatura total, por exemplo, usando vapor vivo de pressões mais altas (O'BRIEN *et al.*, 2005).

Segundo O'BRIEN *et al.* (2005), diferenças de temperatura efetiva menores que cinco ou seis graus em cada efeito não costumam ser eficientes. Nesses casos, é mais produtivo reduzir o número de estágios.

Outro fator que limita a economia de vapor é o calor de diluição de soluções aquosas de soda. A diluição de uma solução de soda é um processo exotérmico, dessa forma, a concentração da solução por evaporação exige um consumo de calor maior que o da água, exigindo um que mais calor latente seja fornecido para promover a vaporização (McCabe *et al.*, 1985).

III. METODOLOGIA

Segundo MCCABE et al. (1985), em uma operação em estado estacionário, pode-se considerar que o solvente e o soluto não se acumulam nem são consumidos. A temperatura, a concentração e a vazão da alimentação devem ser fixadas e as pressões do vapor vivo e do condensador devem ser estabelecidas. Além disso, o nível dos licores no interior dos separadores deve ser mantido. Dessa forma, automaticamente serão mantidas as concentrações internas, vazões, pressões e temperaturas.

Segundo O'BRIEN *et al.* (2005), os números de efeitos típicos para evaporadores de soda cáustica proveniente de células à membrana costuma ser dois ou três, por isso o presente estudo se concentra em avaliar apenas essas quantidades de efeitos. Nesse tipo de processo, a solução aquosa de soda cáustica é concentrada de 32% (p/p) a 50% (p/p), independente do número de efeitos.

O método de alimentação considerado foi em série com sentido contracorrente, por ser o mais adequado para soluções cujo produto final é viscoso, como a soda cáustica a 50% (p/p).

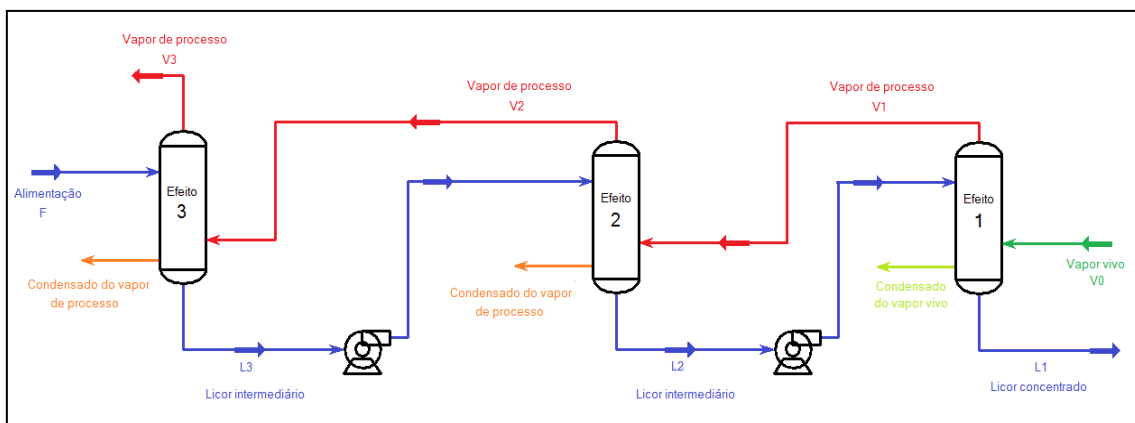


Figura 7 - Esquema de um sistema de triplo efeito com alimentação em série em contracorrente.

Apenas a pressão no último efeito precisa ser predeterminada; nos outros efeitos as condições se ajustam automaticamente. A transferência de energia

ocorre como consequência das quedas de temperatura de um efeito para o outro (FOUST, 1982). As diferenças de temperatura dependem dos coeficientes globais de transferência de calor; estes devem ser conhecidos ou estimados a partir de valores típicos disponíveis na literatura.

A metodologia adotada para o estudo de tais unidades evaporativas foi dividida em duas frentes principais: o cálculo teórico e a simulação do sistema em um *software* de simulação de processos. Em ambos os casos algumas premissas básicas foram adotadas e podem ser vistas na Tabela

Tabela 3 - Condições iniciais comuns ao cálculo teórico e à simulação.

Unidade	Evaporação de múltiplos efeitos.
Número de efeitos estudados	Um, dois e três efeitos na simulação e três efeitos no cálculo teórico.
Planta onde a unidade será instalada	Planta de Cloro-Soda com eletrólise de salmoura de cloreto de sódio em células à membrana.
Tipo de alimentação	Alimentação foi em série com sentido contracorrente.
Solução a ser tratada	Solução aquosa de soda cáustica (hidróxido de sódio) a 32% p/p.
Concentração inicial	32% p/p de NaOH.
Concentração final	50% p/p de NaOH.
Capacidade de processamento	100.000 kg/h de solução de soda cáustica a 32% p/p de NaOH.
Temperatura da solução alimentada	90 °C
Condição térmica do vapor vivo	Vapor saturado
Pressão do vapor vivo	760 kPa
Condição térmica dos condensados de cada efeito	Líquido saturado
Pressão no último efeito	7 kPa

Algumas condições foram definidas a partir de um exemplo ilustrativo publicado no capítulo 9.3.3.4 do *Handbook of Chlor-Alkali Technology* (O'BRIEN et al., 2005). Foram elas: temperatura da solução alimentada, pressão do vapor vivo e pressão da câmara do último efeito.

Os coeficientes globais de transferência de calor foram obtidos na dissertação de mestrado de *Modelagem e Avaliação de Evaporadores de Tríplice Efeito para Concentração de Soda Cáustica em Estado Estacionário* (NUNES, 2006). Os valores são:

$$U_1 = 8400 \frac{kJ}{h \cdot m^2 \cdot ^\circ C}$$

$$U_2 = 8360 \frac{kJ}{h \cdot m^2 \cdot ^\circ C}$$

$$U_3 = 6100 \frac{kJ}{h \cdot m^2 \cdot ^\circ C}$$

III.1. Cálculo Teórico

Para fazer o cálculo teórico foram consultadas diversas metodologias, embora todas fossem bastante parecidas. Os métodos consultados podem ser vistos em: “Apostila da disciplina Equipamentos Térmicos” (TEIXEIRA et al., 1995), “*Unit Operations of Chemical Engineering*” (MCCABE et al., 1985) e “Princípios das Operações Unitárias” (FOUST et al., 1982). Esse último é o que mais se aproxima do método descrito a seguir para caracterizar um sistema de triplo efeito com alimentação em série em sentido contracorrente. Os cálculos podem ser facilmente adaptados para sistemas com outros números de efeitos e outros tipos de alimentação.

O possível superaquecimento dos vapores de processo, assim como o possível sub-resfriamento dos condensados de processo foram desconsiderados.

Balanço de massa geral:

$$\sum V_i = F - L_1 = F \times (1 - x_F/x_1) \quad (6)$$

$$F_{NaOH} = F \times x_F = L_1 \times x_1 \quad (7)$$

Balanço de massa no efeito 1:

$$L_2 = L_1 + V_1 \quad (8)$$

$$L_2 \times x_2 = L_1 \times x_1 \quad (9)$$

Balanço de massa no efeito 2:

$$L_3 = L_2 + V_2 \quad (10)$$

$$L_3 \times x_3 = L_2 \times x_2 \quad (11)$$

Balanço de massa no efeito 3:

$$F = L_3 + V_3 \quad (12)$$

$$F \times x_F = L_3 \times x_3 \quad (13)$$

Balanço térmico no efeito 1:

$$V_0 \times \lambda_{V0} + L_2 \times h_2 = L_1 \times h_1 + V_1 \times H_1 \quad (14)$$

Balanço térmico no efeito 2:

$$V_1 \times (H_1 - h_{cond,1}) + L_3 \times h_3 = V_2 \times H_2 + L_2 \times h_2 \quad (15)$$

Balanço térmico no efeito 3:

$$V_2 \times (H_2 - h_{cond,2}) + F \times h_F = V_3 \times H_3 + L_3 \times h_3 \quad (16)$$

Equação da cinética da transferência de calor no efeito 1:

$$q_1 = V_0 \times \lambda_{V0} = U_1 \times A_1 \times (-\Delta T_1) = U_1 \times A_1 \times (T_{a,0} - T_1) \quad (17)$$

Equação da cinética da transferência de calor no efeito 2:

$$q_2 = V_1 \times \lambda_{V1} = V_1 \times [H_1 - (T_1 - 0) \times c_{líq.}] = U_2 \times A_2 \times (-\Delta T_2) = U_2 \times A_2 \times (T_{a,1} - T_2) \quad (18)$$

Equação da cinética da transferência de calor no efeito 3:

$$q_3 = V_2 \times \lambda_{V2} = V_2 \times [H_2 - (T_2 - 0) \times c_{líq.}] = U_3 \times A_3 \times (-\Delta T_3) = U_3 \times A_3 \times (T_{a,2} - T_3) \quad (19)$$

Os valores de entalpia e calor de vaporização do vapor vivo e dos vapores de processo podem ser obtidos em tabelas de vapor. No presente trabalho, foram utilizadas as tabelas apresentadas em:

- i. “*Introducción a La Termodinámica en Ingeniería Química*” (SMITH *et al.*, 1996).

Para estimar o ponto de ebulição da solução de soda cáustica em diferentes concentrações e pontos de ebulição da água e para estimar, conseqüentemente, as EPEs, utilizou-se:

- ii. Retas de Dühring no sistema NaOH-H₂O, disponível em “*Princípios das Operações Unitárias*” (FOUST *et al.*, 1982), Figura 19.11.

Para encontrar os valores de entalpia da solução de soda a diferentes concentrações e temperaturas, utilizou-se:

- iii. Diagrama Entalpia-Concentração de Soluções Aquosas de Água Sob Pressão Total de Uma Atmosfera, disponível em “*Princípios das Operações Unitárias*” (FOUST *et al.*, 1982), Figura 19.13. Esse diagrama pode ser utilizado para diferentes pressões do sistema, uma vez a influência da pressão na entalpia pode ser desconsiderada.

Para dar seqüência ao método, é preciso assumir algumas condições inicialmente. Ao final, tais condições podem ser revistas.

A principal delas é como a temperatura se distribui ao longo dos efeitos. Para tanto, é preciso fazer outras considerações previamente.

Primeiramente, é preciso saber qual a diferença de temperatura total efetiva do sistema, calculada através da seguinte equação:

$$-\Delta T_{\text{total efetiva}} = -\Delta T_{\text{total}} - \sum EPE_i \quad (4)$$

Ou

$$-\Delta T_{\text{total efetiva}} = -(T_{V0} - T_{a,n}) - \sum EPE_i \quad (4.a)$$

As pressões do vapor vivo e do terceiro efeito são conhecidas, portanto, as temperaturas de saturação do vapor vivo (T_{V0}) e a do vapor de processo do terceiro efeito ($T_{a,3}$) podem ser obtida nas Tabelas de Vapor.

Para calcular as EPEs é preciso saber a temperatura de saturação do vapor de processo de cada efeito e a temperatura de ebulição da solução que sai de cada efeito.

$$EPE = T_{sat, \text{ solução aquosa}} - T_{sat, \text{ água pura}} \quad (1)$$

No caso do efeito 3, $T_{a,3}$ é conhecida, mas T_3 precisa ser estimada. Para os outros dois efeitos, as duas temperaturas precisam ser estimadas.

Para os efeitos 1 e 2, podem-se fazer estimativas grosseiras dos pontos de ebulição da água pura ($T_{a,1}$, $T_{a,2}$), pois nessa etapa, o objetivo é obter as EPEs. Além disso, as $T_{a,1}$, $T_{a,2}$ serão calculadas posteriormente, descartando essa primeira estimativa. Em relação às temperaturas das soluções, também é preciso saber as frações mássicas para poder usar as Retas de Dühring.

A fração mássica de cada efeito pode ser calculada através das equações abaixo:

$$x_1 = \frac{F_{NaOH}}{F - (\sum_1^3 V_i)} \quad (20)$$

$$x_2 = \frac{F_{NaOH}}{F - (\sum_2^3 V_i)} \quad (21)$$

$$x_3 = \frac{F_{NaOH}}{F - (\sum_3^3 V_i)} \quad (22)$$

No primeiro efeito, que é onde sai o produto final, a fração mássica x_1 já está fixada em 0,5, mas para os outros efeitos é preciso fazer uma estimativa: assumir que vazões iguais de água são evaporadas em cada efeito.

$$V_1 = V_2 = V_3$$

Para calculá-las, usa-se a equação (23):

$$V_i = \frac{F \times \left(1 - x_F / x_1\right)}{n} \quad (23)$$

Dessa forma, são obtidos todos os dados para o cálculo de $-\Delta T_{\text{total efetiva}}$.

A próxima etapa é distribuir essa diferença de temperatura efetiva entre os efeitos. Para tanto, uma nova hipótese precisa ser assumida:

$$q_1 = q_2 = q_3$$

Naturalmente, essa nova hipótese é conflitante com a anterior ($V_1 = V_2 = V_3$), mas nesse momento trata-se apenas de um ponto de partida. Mais adiante ambas as hipóteses serão revistas.

Utilizando as equações (17), (18) e (19), tem-se:

$$U_1 \times A_1 \times (-\Delta T_1) = U_2 \times A_2 \times (-\Delta T_2) = U_3 \times A_3 \times (-\Delta T_3)$$

Como apenas U_1 , U_2 e U_3 são conhecidos, é preciso fazer uma nova hipótese, mas dessa vez, ela será seguida em todas as etapas de cálculo:

$$A_1 = A_2 = A_3$$

Essa nova consideração é na verdade um objetivo fundamental para esse método, pois, além de permitir o prosseguimento dos cálculos, ela também é um meio de facilitar o projeto e aquisição do sistema de evaporação. Nem todos os projetos são feitos dessa forma; podem existir casos em que duas áreas são iguais, mas a terceira é diferente, por exemplo. No entanto, no presente trabalho, a hipótese de todas as áreas iguais foi a escolhida. Logo:

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{-\Delta T_2}{-\Delta T_1} \qquad \frac{U_2}{U_3} = \frac{-\Delta T_3}{-\Delta T_2}$$

Rearranjando as equações acima, basta resolver o sistema a seguir.

Sistema (1):

$$\left[\frac{U_1}{U_2} \times (-\Delta T_1) \right] - (-\Delta T_2) = 0$$

$$\left[\frac{U_2}{U_3} \times (-\Delta T_2) \right] - (-\Delta T_3) = 0$$

$$(-\Delta T_1) + (-\Delta T_2) + (-\Delta T_3) = -\Delta T_{total\ efetiva}$$

Para resolver o sistema, as equações podem ser dispostas na forma de matrizes:

$$A = \begin{bmatrix} a & -1 & 0 \\ 0 & b & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

$$X = \begin{bmatrix} -\Delta T_1 \\ -\Delta T_2 \\ -\Delta T_3 \end{bmatrix}$$

$$B = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ e \end{bmatrix}$$

E então fazer:

$$A \times X = B$$

$$X = Inv(A) \times B$$

Uma vez obtidas as diferenças de temperatura de cada efeito, as temperaturas já podem ser calculadas:

$$T_i = T_{a,i} + EPE_i \quad (24)$$

$$T_{a,i-1} = T_i + (-\Delta T_i) \quad (25)$$

Para o primeiro efeito, $T_{a,0}$ é na verdade T_{V0} , portanto, se o valor for calculado, o resultado deve ser igual ao valor obtido nas Tabelas de Vapor.

Para três efeitos, o cálculo em cascata pode ser feito da seguinte forma:

$$T_3 = T_{a,3} + EPE_3$$

$$T_{a,2} = T_3 + (-\Delta T_3)$$

$$T_2 = T_{a,2} + EPE_2$$

$$T_{a,1} = T_2 + (-\Delta T_2)$$

$$T_1 = T_{a,1} + EPE_1 \quad \text{ou} \quad T_1 = T_{V0} - (-\Delta T_1)$$

Com as temperaturas calculadas, as entalpias dos vapores de processo (H_i , função de $T_{a,i}$), das soluções que deixam cada efeito (h_i , função de T_i) e dos condensados de processo ($h_{cond,i}$, função de $T_{a,i}$) podem ser obtidas nas fontes já mencionadas (i), (ii) e (iii).

Rearranjando as equações (6), (8), (9), (10), tem-se:

$$L_1 = F \times x_F/x_1$$

$$L_2 = F - V_3 - V_2$$

$$L_3 = F - V_3$$

Substituindo em (14), (15) e (16), obtém-se o sistema abaixo, que também pode ser convertido em matrizes para facilitar a resolução.

Sistema (2):

$$\lambda_{V0} \times V_0 - H_1 \times V_1 - h_2 \times V_2 - h_2 \times V_3 = F \times [(x_F/x_1 \times h_1) - h_2]$$

$$(H_1 - h_{cond,1}) \times V_1 + (h_2 - H_2) \times V_2 + (h_2 - h_3) \times V_3 = F \times (h_2 - h_3)$$

$$(H_2 - h_{cond,2}) \times V_2 + (h_3 - H_3) \times V_3 = F \times (h_3 - h_F)$$

$$V_1 + V_2 + V_3 = [F \times (1 - x_F/x_1)]$$

Ao resolver o sistema, V_0 , V_1 , V_2 e V_3 são achados e, então, torna-se possível calcular as áreas de troca térmica de cada efeito rearrumando as equações (17), (18) e (19):

$$A_1 = \frac{q_1}{U_1 \times (-\Delta T_1)} = \frac{V_0 \times \lambda_{V0}}{U_1 \times (-\Delta T_1)} \quad (26)$$

$$A_2 = \frac{q_2}{U_2 \times (-\Delta T_2)} = \frac{V_1 \times (H_1 - h_1)}{U_2 \times (-\Delta T_2)} \quad (27)$$

$$A_3 = \frac{q_3}{U_3 \times (-\Delta T_3)} = \frac{V_2 \times (H_2 - h_2)}{U_3 \times (-\Delta T_3)} \quad (28)$$

Se as áreas forem muito diferentes entre si, significa que a distribuição da temperatura entre os efeitos foi feita de forma inapropriada e, portanto, é preciso fazê-la novamente até que as áreas sejam próximas o suficiente.

Para fazer a redistribuição das temperaturas, recomenda-se o seguinte:

$$-\Delta T'_i = -\Delta T_i \times A_i / A_m \quad (29)$$

Onde:

$$A_m = \frac{\Delta T_1 \times A_1 + \Delta T_2 \times A_2 + \dots + \Delta T_n \times A_n}{\Delta T_1 + \Delta T_2 + \dots + \Delta T_n} \quad (30)$$

Calculando as novas diferenças de temperatura de cada efeito, retorna-se à etapa do cálculo onde as temperaturas (T_i e $T_{a,i}$) eram encontradas. Na maioria das vezes pode-se continuar a usar as EPEs calculadas inicialmente, pois elas não costumam apresentar grandes mudanças. No entanto, é válido checar as novas temperaturas nas Retas de Dühring para garantir que não houve mudança significativa nas EPEs.

As etapas vão se repetindo até que a hipótese de áreas iguais ou muito próximas seja atendida. Uma vez que isso aconteça, deve-se usar as vazões de água evaporada em cada efeito que para recalculá-las através das equações (21) e (22). Se elas forem muito diferentes das consideradas inicialmente, é provável que as EPEs também o sejam, portanto, será preciso recalculá-las e, conseqüente, voltar à etapa do cálculo das temperaturas. Se isso não for necessário, o cálculo se encerra.

III.2. Simulação

Simuladores de processos são grandes aliados da engenharia nos dias de hoje, substituindo muitas vezes cálculos manuais enfadonhos e que por vezes necessitam de hipóteses que se afastam bastante da realidade.

O cálculo teórico apresentado anteriormente foi usado como base para validar a simulação de um sistema de evaporação de soda no *software* Aspen HYSYS® versão 7.2. Esse aplicativo surgiu voltado para casos típicos da indústria do petróleo, mas tem se aperfeiçoado para simular outros tipos de processos. Inclusive, novos *Fluid Packages* (banco de dados sobre fluidos) foram adicionados com esse objetivo.

Um deles é o *Electrolyte NRTL*, disponível apenas no banco de dados *Aspen Properties Databanks*, que esse pareceu ser o mais indicado para simular uma solução aquosa de hidróxido de sódio.

Naturalmente, os componentes adicionados na simulação foram apenas a água (H₂O) e o hidróxido de sódio (NaOH).

Foram simulados evaporadores de dois e três efeitos em estado estacionário, utilizando as mesmas condições operacionais de forma a comparar o consumo de vapor demandado por cada sistema. Também foi simulado um evaporador de simples efeito apenas para efeitos de comparação.

Para simular um sistema com alimentação em série em contracorrente, foram utilizados em cada efeito um vaso separador, uma válvula, uma bomba e um trocador de calor, formando uma configuração bastante parecida com a apresentada na Figura 7.

As condições operacionais foram praticamente as mesmas das usada no capítulo III.1, com as seguintes exceções:

- Não foram usados os coeficientes globais de transferência de calor (U), pois o próprio simulador os calcula;
- A hipótese de áreas de troca térmicas (A) iguais em cada evaporador não precisa ser imposta, uma vez que é padrão do próprio simulador apresentar trocadores de calor com área fixada em 60,32 m²;
- A simulação não convergia sem que a pressão de cada efeito fosse previamente determinada. Nos cálculos teóricos, apenas a pressão do terceiro efeito era um dado de entrada. Dessa forma, a pressão do terceiro efeito foi mantida e as pressões do primeiro e segundo efeito

foram obtidas ao final do cálculo teórico. Uma vez finalizadas as iterações, as temperaturas cada efeito (T_i) encontradas foram usadas para achar as temperaturas de saturação da água correspondentes nas Retas de Dühring e em seguida, verificar em Tabelas de Vapor qual a pressão correspondente.

- A pressão da alimentação é um fator irrelevante para os cálculos teóricos, mas para a simulação ela precisa ser um dado de entrada apenas para escolher uma diferença de pressão correta, de modo que as pressões em cada efeito sejam definidas corretamente. Optou-se por escolher uma pressão um pouco acima da pressão atmosférica, uma vez que a solução a ser tratada em geral é bombeada até a unidade de concentração.

Simular um processo em um *software* é mais que uma questão de fazer um arranjo de equipamentos e pode ser tornar uma tarefa bastante trabalhosa. Sempre que possível, é benéfico procurar formas de facilitar os cálculos iterativos feitos pelo programa. A estratégia usada foi começar simulando um efeito simples, a partir dele fazer o duplo efeito e a partir deste, o triplo efeito.

Mesmo assim, a convergência dos dados dificilmente é obtida imediatamente, principalmente quando é preciso utilizar as chamadas operações unitárias lógicas (*logical unit operations*). Para dois e três efeitos foram necessárias duas operações lógicas: *Recycle* e *Adjust*.

Como o nome sugere, a primeira é usada quando há um reciclo, isto é, quando uma corrente que segue em um determinado sentido é retornada ao processo no sentido oposto. Essa operação não precisa ser colocada no nó exato onde há o retorno, e sim no local onde faz mais sentido lógico para a simulação. Ela também exige que sejam inseridos hipotéticos dados na corrente calculada pela operação, como uma estimativa inicial. Nos sistemas estudados, o reciclo ocorre quando o vapor de processo de um efeito segue na para o efeito adjacente, no sentido oposto ao da solução que está sendo tratada.

A outra operação lógica, *Adjust*, é usada quando se deseja obter um dado valor em uma corrente a partir da manipulação de um dado de outra. Essa operação lógica foi usada na definição da vazão de vapor vivo necessária para que a

solução final tivesse fração mássica de 0,50 em NaOH. Essa operação funciona melhor se for dada uma estimativa inicial próxima ao resultado final antes de colocá-la para funcionar. Também se deve começar com passos (*step size*) grandes para a variável manipulada e então diminuí-los à medida que a variável resultante estiver mais próxima do valor desejado.

IV. AVALIAÇÃO ECONÔMICA

Para a avaliação em econômica, levou-se em conta que os números típicos de efeitos para tratar soluções de soda cáustica em plantas de Cloro-Soda com tecnologia membrana costumam ser dois ou três (O'BRIEN *et al.*, 2005).

A avaliação econômica procura determinar, entre as duas opções, qual é a mais vantajosa. Para isso, deve-se comparar o custo de investimento dos equipamentos com o custo de vapor disponível na unidade, que é descrita abaixo:

Tabela 4- Premissas das unidades estudadas.

Unidade	Evaporação de múltiplos efeitos.
Número de efeitos estudados	Dois e três efeitos.
Planta onde a unidade será instalada	Planta de Cloro-Soda com eletrólise de salmoura de cloreto de sódio em células à membrana.
Solução a ser tratada	Solução aquosa de soda cáustica (hidróxido de sódio) a 32% p/p.
Concentração inicial	32% p/p de NaOH.
Concentração final	50% p/p de NaOH.
Capacidade de processamento	100.000 kg/h de solução
Local de implantação	Brasil
Ano da avaliação econômica	2013

A avaliação foi feita através de uma estimativa de custos correspondente à fase de planejamento de um empreendimento industrial. Na etapa embrionária da avaliação de um negócio não há interesse em se fazer um estudo econômico

robusto, procura-se fazer análises simples, baseadas em informações de fácil acesso, que permitam identificar uma oportunidade de investimento. Nesses casos, não há o desejo de se utilizar muitos recursos e muitas vezes, o objetivo final é apenas decidir se a ideia avaliada deve ou não continuar a ser desenvolvida (CONFORTO et al., 2011).

Seguindo essa metodologia, procurou-se obter informações confiáveis de fontes especializadas no assunto. Por isso, foi feita a cotação dessa unidade para dois e três efeitos em uma empresa especializada nesse tipo de tecnologia. A companhia contatada foi a Veolia Water Solutions & Technologies, subsidiária da multinacional francesa Veolia Environnement e proprietária de mais de 350 tecnologias para tratamento de água e efluentes líquidos.

A divisão Veolia Water Solutions & Technologies North America forneceu gentilmente a cotação para duplo e triplo efeito.

Como a cotação é referente apenas aos equipamentos, é preciso estimar o custo total da instalação da unidade. Além disso, é preciso fazer a transposição geográfica da cotação dos Estados Unidos para o Brasil. Para ambas as adaptações serão utilizados os métodos descritos por CONFORTO et al. (2011) em “A Engenharia de Custos na Viabilidade Econômica de Empreendimentos Industriais”.

O custo da unidade corresponde a apenas parte da avaliação, a outra vertente a ser considerada é o custo do vapor. Para tanto, foi utilizada uma equação para calcular o preço do vapor, considerando sua produção em caldeira.

Algumas variáveis de entrada da equação em questão são os preços de outros insumos, com base no valor de alguns anos atrás. Dessa forma, torna-se necessário fazer a transposição temporal do custo do vapor para o ano de 2013.

Para a tomada de decisão sobre instalar dois ou três efeitos, é preciso que em um espaço de tempo não muito longo a economia de vapor seja significativa o suficiente para justificar o investimento.

Como a diferença entre as duas alternativas corresponde a simplesmente adicionar ou não um efeito, o custo de operação, excluindo o consumo de utilidades, é basicamente o mesmo. Dessa forma, pode ser feita a seguinte consideração: de um cenário para outro as diferenças são apenas de custo de investimento e custo de consumo de utilidades. Como o vapor é a utilidade cujo consumo mais varia de um cenário para o outro e cujo custo é mais alto por tonelada, apenas ele será considerado na avaliação.

Uma vez que o preço do vapor depende do preço de outras utilidades e que é decisivo para a decisão de quantos efeitos o sistema deve conter, o período para o retorno do investimento correspondente à adição de um efeito não pode ser longo, pois o preço pode variar bastante, para mais ou para menos. Portanto, optou-se por estudar apenas os três primeiros anos de operação.

Em suma, para que o triplo efeito seja considerado mais vantajoso que o duplo efeito, espera-se que o custo a mais de investimento acarretado pela instalação de um sistema com três efeitos deve se igualar à economia financeira da redução do consumo de vapor em no máximo três anos de operação. Se isso não acontecer, o sistema de duplo efeito será considerado mais vantajoso.

IV.1. Estimativa do Custo Total da Unidade

As informações fornecidas pela Veolia Water Solutions & Technologies North America foram valiosíssimas e bastante detalhadas sobre os equipamentos de sistemas de evaporação de duplo e triplo efeito e estão expostas na Tabela 4 a seguir:

Tabela 5 - Informação preliminar para um Sistema de Evaporação de Soda Cáustica, por Veolia Water Solutions & Technologies North America.

Data da cotação	Maio de 2013
Capacidade (tonelada/ano)	250.000 (base seca de NaOH)

Processo	Concentração da solução aquosa de soda cáustica de 32% p/p a 50% p/p.
Arranjo	Evaporadores do tipo filme descendente (<i>falling film</i>).
Materiais usados	Maioria dos equipamentos fabricados com níquel e aço inoxidável.
Orçamento (US\$) (*)	
Duplo efeito	6.300.000
Triplo efeito	7.300.000
Consumo aproximado de vapor de baixa pressão (80 psig) (tonelada/hora)	
Duplo efeito	23,0
Triplo efeito	15,3
Consumo aproximado de água de resfriamento (tonelada/hora)	
Duplo efeito	2.260
Triplo efeito	1.500

(*) Não considera o sistema instalado. Para o sistema instalado dentro do limite de bateria o custo dos principais equipamentos seria cerca de duas vezes maior que o custo cotado.

Para fazer a estimativa da unidade de evaporação completa, isto é, que além dos custos dos equipamentos também inclua os custos de materiais, instrumentação, montagem eletromecânica, serviços de engenharia, construção civil e pré-operação & partida.

Conforto et al. (2011) recomenda que para identificar o percentual de cada conta no custo total utilize-se a média dos índices propostos por H.C. Baumann, em “*Fundamentals of Cost Engineering in the Chemical Industry*”.

Tabela 6 - Índices de Baumann (CONFORTO et al., 2011).

Conta	Percentuais Médios Usuais (%)
Serviços de Engenharia	12,5
Equipamentos	35,0
Materiais	14,0
Instrumentação	4,0
Construção Civil ^(*)	12,0
Montagem Eletromecânica	20,5
Pré-operação & Partida	2,0
Total	100,0

^(*) Valor corrigido para incluir custos de edificações e benfeitorias internas de bateria da unidade de processo.

Considerando que o custo aproximado dos equipamentos é conhecido, uma vez que foi informado pela Veolia Water Solutions & Technologies North America, basta igualar esse valor a 35% e, em seguida, usar os percentuais apresentados na tabela para calcular o custo total da unidade.

IV.2. Transposição Geográfica

A transposição geográfica é uma técnica para determinar os custos de implementação de um projeto em um determinado país quando esse custo em outro país é conhecido. Ela é necessária porque o custo de investimento de uma planta é fortemente influenciado por características locais, como (CONFORTO et al., 2011):

- condições climáticas;
- efeitos regionais diversos (por exemplo, frequência da energia elétrica);
- produtividade, custo e nível de especialização da mão de obra local;
- legislação, impostos e taxas;

- métodos construtivos disponíveis e o custo que acarretam;
- preços de aquisição de materiais e equipamentos.

Dependendo do grau de industrialização ou da disponibilidade local, não é possível comprar todos os materiais e equipamentos em território nacional, fazendo com que alguns deles sejam importados. Conseqüentemente, haverá um aumento de custo devido à eventual necessidade de se fazer transportes marítimos e/ou aéreos, às despesas alfandegárias e tributos a serem pagos (CONFORTO et al., 2011).

No caso da indústria química e petroquímica, admite-se que cerca de 20% dos equipamentos serão importados e que o acréscimo sobre o preço será da ordem de 80%. Quanto aos equipamentos nacionais, admite-se que o custo deles nos EUA será o mesmo no Brasil, uma vez que mesmo que o custo de fabricação nacional seja menor, a incidência de impostos (ICMS e IPI) faz com que os preços sejam praticamente iguais (CONFORTO et al., 2011).

No Brasil, os custos de materiais de uma indústria petroquímica podem ser considerados como 50% do custo dos equipamentos, uma vez que os materiais aqui são mais caros que nos EUA. Os instrumentos podem ser considerados como 80% mais caros que o valor americano, já que em geral apenas 20% deles são adquiridos de fabricantes nacionais e a um preço maior do que o que se pratica nos Estados Unidos. Os custos das montagens eletromecânicas podem ser considerados como 40% da soma dos custos de equipamentos, materiais e instrumentação (CONFORTO et al., 2011).

Por fim, a soma de todos os itens mencionados (equipamento, materiais, instrumentação e montagem eletromecânica) costumam representar em média cerca de 74% do custo total da planta em condições brasileiras. Dessa forma, os outros 26% correspondem a: serviços de engenharia, obras civis e pré-operação & partida (CONFORTO et al., 2011).

Naturalmente, todas essas considerações feitas resultam em um valor médio, aproximado, que em alguns casos pode apresentar variações significativas. No entanto, são resultados adequados para um estudo inicial.

IV.3. Estimativa do Custo do Vapor

O vapor d'água representa o maior custo operacional de qualquer sistema evaporativo (FOUST et al., 1982), por isso, ele é a parcela a ser comparada com o custo da unidade quando se deseja obter o número ótimo de efeitos em uma evaporação de múltiplos efeitos.

É relativamente comum que plantas ou complexos industriais possuam unidades próprias de geração de vapor. Nesse caso, o vapor não é comprado de um consumidor externo, mas isso não significa que seus custos não devam ser levados em conta. Ao contrário, ele pode ter grande impacto nos custos operação de uma planta.

Para estimar o custo do vapor produzido em uma planta industrial, foi utilizada a equação a seguir:

$$P_{V0} \left(\frac{R\$}{t} \right) = \left\{ \left[\frac{(h_{V0} - h_{\text{água}, 30^{\circ}\text{C}})}{(PCI_{\text{combustível}} \times \eta)} \times P_{\text{combustível}} \right] + P_{\text{água DM}} \right\} \times \%CF \quad (31)$$

Onde,

$$\%CF = 1 + \frac{\text{Custo Fixo}}{\text{Custo Variável}} \quad \text{ou} \quad \%CF = 1,1$$

A razão do custo fixo sobre o custo variável de ter uma caldeira instalada na planta pode ser estimada em 10%. Já as informações referentes ao combustível e à água desmineralizada foram obtidas da tese de mestrado "Identificação de Oportunidades para Redução das Perdas de Água e Energia em um Sistema de Geração e Distribuição de Vapor" (SERRA, 2006), como mostra a tabela a seguir:

Tabela 7 - Dados do combustível e da água desmineralizada em um sistema de geração de vapor do Brasil, em 2004 (SERRA, 2006).

Custo do óleo combustível OCA1 (R\$/t)	700
--	-----

Custo da água desmineralizada (R\$/t)	1,17
Poder calorífico do óleo combustível OCA1 (kJ/kg)	40.000

A equação do cálculo do CT do vapor d'água ainda precisa da entalpia do vapor e da água desmineralizada. Sabendo-se que o vapor costuma ser produzido superaquecido, estimou-se a temperatura do vapor de 760 kPa em 182°C, que é o valor do exemplo ilustrativo publicado no capítulo 9.3.3.4 do *Handbook of Chlor-Alkali Technology* (O'BRIEN et al., 2005). A entalpia da água é a mesma da água saturada a 30°C.

$$h_{V0} = 2761,52 \text{ kJ/kg}$$

$$h_{\text{água},30^{\circ}\text{C}} = 125,7 \text{ kJ/kg}$$

A eficiência da caldeira de produção de vapor foi estimada em um valor típico de 80%:

$$\eta = 0,80$$

IV.4. Transposição Temporal

Como o custo do vapor d'água e da água desmineralizada disponível é referente a 2004, deve-se fazer a transposição temporal para trazer os valores para o ano de 2013. Para tanto, utilizou-se o IPCA dos anos 2004 a 2012, disponibilizado pelo IBGE como consta na tabela abaixo:

Tabela 8: IPCA anual do período entre 2004 e 2012, segundo o IBGE.

Ano	Índice acumulado no ano (em %)
2004	7,6006
2005	5,6897

2006	3,1418
2007	4,4572
2008	5,9023
2009	4,3120
2010	5,9090
2011	6,5031
2012	5,8386

V. RESULTADOS

V.1. Resultados do Cálculo Teóricos

Seguindo as etapas apresentadas na Metodologia, os resultados encontrados para o Cálculo Teórico encontram-se a seguir.

O sistema estudado consiste de uma corrente de 100.000 kg/h de soda cáustica 32%p/p a 90°C que precisa ser concentrada a 50%p/p. Para tanto, foi considerado um sistema de evaporação de triplo efeito, cujo condensador do último efeito está a 7 kPa. Como a configuração do sistema é de alimentação em série contracorrente, a solução a ser tratada entra no último efeito e o produto sai do primeiro efeito, que é onde o vapor vivo é adicionado. O vapor está a uma pressão de 760 kPa. Os coeficientes globais de transferência térmica são conhecidos e encontram-se listados abaixo, assim como o restante dos dados iniciais.

Tabela 9 – Dados Iniciais do Cálculo Teórico

Número de efeitos	n	3	
Alimentação			
Vazão mássica	F	100.000	kg/h
Fração mássica de NaOH	x_F	0,32	
Temperatura da solução	T_F	90	°C
Vapor Vivo			
Condição térmica		vap. sat.	
Pressão absoluta	P_{V0}	760	kPa
Primeiro Efeito			
Fração mássica de NaOH	x_1	0,50	
Coef. global de transmissão de calor	U_1	8.400	$\frac{kJ}{h \cdot m^2 \cdot ^\circ C}$

Segundo Efeito			
Coef. global de transmissão de calor	U_2	8.360	$\text{kJ}/\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot^\circ\text{C}$
Terceiro Efeito			
Pressão absoluta	P_3	7	kPa
Coef. global de transmissão de calor	U_3	6.100	$\text{kJ}/\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot^\circ\text{C}$

As informações fornecidas acima são suficientes para calcular alguns valores, como a massa total de água evaporada, e para obter outros dados das tabelas, como a entalpia da solução. Todos eles podem ser vistos na Tabela 10, que inclusive indica o número da equação que foi usada para chegar a cada resultado ou a tabela ou gráfico consultado. Os números de referência das fontes foram apresentados ao longo do capítulo III.

Tabela 10- Dados obtidos a partir dos dados iniciais

Alimentação		Fonte	
Vazão mássica de água evaporada	$\sum V_i$	(6)	36.000 kg/h
Vazão mássica de NaOH	F_{NaOH}	(7)	32.000 kg/h
Entalpia da solução	h_F	(iii)	345,1 kJ/kg
Vapor Vivo			
Temperatura de saturação	T_{V0}	(i)	168,4 $^\circ\text{C}$
Calor de vaporização	λ_{V0}	(i)	2.784,8 kJ/kg
Terceiro Efeito			
Temperatura do vapor saturado	$T_{a,3}$	(i)	38,7 $^\circ\text{C}$
Entalpia do vapor saturado	H_3	(i)	2.572,6 kJ/kg

Depois de ter feito todos os cálculos possíveis apenas com os dados iniciais, é preciso fazer as primeiras estimativas para poder dar sequência ao método. A primeira delas é a igualdade de evaporação em cada efeito. A partir dela, é possível calcular as frações mássicas do segundo e terceiro efeito (a do primeiro efeito é fixa em 0,50).

A temperatura de saturação do vapor em cada efeito também deve ser estimada. Para isso, estimou-se também a pressão do primeiro e segundo efeitos (a do terceiro é um dado de entrada). A partir da pressão, a temperatura de saturação do vapor pode ser achada em tabelas de vapor. Com esse dado e a fração mássica, é possível usar as Retas de Dühring para achar as temperaturas das soluções de NaOH-H₂O com essas características e, conseqüentemente, a elevação do ponto de ebulição (EPE).

A temperatura total efetiva pode então ser calculada e, posteriormente, distribuída entre os efeitos.

Os resultados encontrados estão listados a seguir.

Tabela 11 - Estimativas Iniciais

$V_1 = V_2 = V_3$			
Primeiro Efeito		Fonte	
Vazão mássica de água evaporada	V_1	(23)	12.000 kg/h
Segundo Efeito			
Vazão mássica de água evaporada	V_2	(23)	12.000 kg/h
Fração mássica de NaOH	x_2	(21)	0,421
Terceiro Efeito			
Vazão mássica de água evaporada	V_3	(23)	12.000 kg/h
Fração mássica de NaOH	x_3	(22)	0,364

Estimar $T_{a,1}$ e $T_{a,2} \rightarrow$ ponto de partida: estimar P_1 e P_2 (*)				
Primeiro Efeito				
Pressão absoluta	P_1	(*)	65	kPa
Temperatura do vapor saturado	$T_{a,1}$	(i)	87,9	°C
Temperatura da solução	T_1	(ii)	131,1	°C
EPE	EPE_1	(1)	43,1	°C
Segundo Efeito				
Pressão absoluta	P_2	(*)	36	kPa
Temperatura do vapor saturado	$T_{a,2}$	(i)	73,2	°C
Temperatura da solução	T_2	(ii)	106,7	°C
EPE	EPE_2	(1)	33,4	°C
Terceiro Efeito				
Temperatura da solução	T_3	(ii)	50,4	°C
EPE	EPE_3	(1)	11,7	°C
Distribuição de temperatura total efetiva	$-\Delta T_{total\ efetiva}$	(4.a)	41,4	°C

As premissas adotadas anteriormente serviram para calcular a diferença total de temperatura efetiva. A partir de agora, os cálculos iterativos terão como objetivo distribuí-las entres os efeitos até que as áreas de troca térmica correspondentes sejam iguais ou muito parecidas entre si.

Nessa etapa, a primeira premissa usada é de que o calor trocado é igual em cada efeito. Essa ideia é conflitante com a premissa de evaporações iguais em cada efeito, mas é adequada para a primeira tentativa de distribuição da temperatura.

A temperatura do vapor saturado no terceiro efeito é fixa, pois a pressão desse efeito é um dado do estudo de caso. A partir disso, usando a EPE calculada anteriormente, obtém-se a temperatura da solução do terceiro efeito e então as

outras temperaturas são obtidas usando as equações informadas. O cálculo também pode ser feito no sentido oposto, começando pelo cálculo da temperatura do primeiro efeito, usando os valores de temperatura do vapor vivo e do $-\Delta T_1$ estimado.

Em seguida, é preciso resolver um sistema para achar as novas vazões de evaporado e vazão de vapor vivo consumido. A partir disso, é feito o cálculo dos fluxos de calor trocados e, então, das áreas.

Tabela 12 - Estimativa 1 da Distribuição de Temperatura

Fazer $q_1 = q_2 = q_3$ e resolver o Sistema 1				
Primeiro Efeito				
Distribuição de temperatura	$-\Delta T_1$	S(1)	12,3	°C
Temperatura da solução	T_1	(24)	156,1	°C
Temperatura do vapor saturado	$T_{a,1}$	(25)	113,0	°C
Segundo Efeito				
Distribuição de temperatura	$-\Delta T_2$	S(1)	12,3	°C
Temperatura da solução	T_2	(24)	100,7	°C
Temperatura do vapor saturado	$T_{a,2}$	(25)	67,3	°C
Terceiro Efeito				
Distribuição de temperatura	$-\Delta T_3$	S(1)	16,9	°C
Temperatura da solução	T_3	(24)	50,4	°C
Temperatura do vapor saturado	$T_{a,3}$	(25)	38,7	°C
Resolver o Sistema 2: obter novas V_1, V_2 e V_3 e obter V_0				
Calcular novas q_1, q_2 e q_3 e calcular A_1, A_2 e A_3				
Vapor Vivo				
Vazão mássica de água evaporada	V_0	S (2)	23.899	kg/h
Primeiro Efeito				
Vazão mássica de água evaporada	V_1	S (2)	20.653	kg/h

Quantidade de calor trocado	q_1	(17)	66.555	MJ/h
Área de troca térmica	A_1	(26)	18,5	m^2
Segundo Efeito				
Vazão mássica de água evaporada	V_2	S (2)	12.635	kg/h
Quantidade de calor trocado	q_2	(18)	44.927	MJ/h
Área de troca térmica	A_2	(27)	12,5	m^2
Terceiro Efeito				
Vazão mássica de água evaporada	V_3	S (2)	2.711	kg/h
Quantidade de calor trocado	q_3	(19)	27.258	MJ/h
Área de troca térmica	A_3	(28)	10,4	m^2
Áreas muito diferentes, estimar novas $-\Delta T_i$				

As áreas achadas não foram parecidas o suficiente, logo, é preciso fazer novas estimativas de distribuição de temperatura.

Verificou-se se as EPEs precisavam ser atualizadas, mas não houve necessidade. O procedimento é então repetido, obtendo-se os resultados a seguir.

Tabela 13 - Estimativa 2 da Distribuição de Temperatura

Estimar novas $-\Delta T_i$ e usá-las para calcular as novas T_i e $T_{a,i}$				
Usar as mesmas EPEs, pois as alterações são mínimas.				
Área média		(30)	428,6	m^2
Primeiro Efeito				
Nova distribuição de temperatura	$-\Delta T_1'$	(29)	18,5	$^{\circ}C$
Temperatura da solução	T_1	(24)	149,9	$^{\circ}C$
Temperatura do vapor saturado	$T_{a,1}$	(25)	106,8	$^{\circ}C$

Segundo Efeito				
Nova distribuição de temperatura	$-\Delta T_2'$	(29)	12,5	°C
Temperatura da solução	T_2	(24)	94,2	°C
Temperatura do vapor saturado	$T_{a,2}$	(25)	60,8	°C
Terceiro Efeito				
Nova distribuição de temperatura	$-\Delta T_3'$	(29)	10,4	°C
Temperatura da solução	T_3	(24)	50,4	°C
Temperatura do vapor saturado	$T_{a,3}$	(25)	38,7	°C
Resolver o Sistema 2: obter novas V_1, V_2 e V_3 e obter V_0				
Calcular novas q_1, q_2 e q_3 e calcular A_1, A_2 e A_3				
Vapor Vivo				
Vazão mássica de água evaporada	V_0	S (2)	19.125	kg/h
Primeiro Efeito				
Vazão mássica de água evaporada	V_1	S (2)	14.771	kg/h
Quantidade de calor trocado	q_1	(17)	53.260	MJ/h
Área de troca térmica	A_1	(26)	343,0	m ²
Segundo Efeito				
Vazão mássica de água evaporada	V_2	S (2)	7.899	kg/h
Quantidade de calor trocado	q_2	(18)	32.283	MJ/h
Área de troca térmica	A_2	(27)	308,0	m ²
Terceiro Efeito				
Vazão mássica de água evaporada	V_3	S (2)	13.330	kg/h
Quantidade de calor trocado	q_3	(19)	18.492	MJ/h
Área de troca térmica	A_3	(28)	290,8	m ²
Áreas ainda um pouco diferentes, estimar novas $-\Delta T_i$				

Dessa vez, as áreas foram próximas, mas optou-se por estimar a distribuição de temperaturas mais uma vez para que elas ficassem com valores ainda mais parecidos.

Mais uma vez não houve necessidade de usar novos valores para as EPEs. Os resultados da nova estimativa encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 - Estimativa 3 da Distribuição de Temperatura

Estimar novas $-\Delta T_i$ e usá-las para calcular as novas T_i e $T_{a,i}$				
Usar as mesmas EPEs, pois as alterações são mínimas.				
Área média		(30)	319,3	m^2
Primeiro Efeito				
Nova distribuição de temperatura	$-\Delta T_1'$	(29)	19,9	$^{\circ}C$
Temperatura da solução	T_1	(24)	148,5	$^{\circ}C$
Temperatura do vapor saturado	$T_{a,1}$	(25)	105,4	$^{\circ}C$
Segundo Efeito				
Nova distribuição de temperatura	$-\Delta T_2'$	(29)	12,1	$^{\circ}C$
Temperatura da solução	T_2	(24)	93,3	$^{\circ}C$
Temperatura do vapor saturado	$T_{a,2}$	(25)	59,9	$^{\circ}C$
Terceiro Efeito				
Nova distribuição de temperatura	$-\Delta T_3'$	(29)	9,5	$^{\circ}C$
Temperatura da solução	T_3	(24)	50,4	$^{\circ}C$
Temperatura do vapor saturado	$T_{a,3}$	(25)	38,7	$^{\circ}C$
Resolver o Sistema 2: obter novas V_1, V_2 e V_3 e obter V_0				
Calcular novas q_1, q_2 e q_3 e calcular A_1, A_2 e A_3				
Vapor Vivo				
Vazão mássica de água evaporada	V_0	S (2)	18.866	kg/h
Primeiro Efeito				

Vazão mássica de água evaporada	V_1	S (2)	14.460	kg/h
Quantidade de calor trocado	q_1	(17)	52.536	MJ/h
Área de troca térmica	A_1	(26)	314,9	m^2
Segundo Efeito				
Vazão mássica de água evaporada	V_2	S (2)	8.327	kg/h
Quantidade de calor trocado	q_2	(18)	31.636	MJ/h
Área de troca térmica	A_2	(27)	312,9	m^2
Fração mássica de NaOH	x_2	(21)	0,408	
Terceiro Efeito				
Vazão mássica de água evaporada	V_3	S (2)	13.213	kg/h
Quantidade de calor trocado	q_3	(19)	18.145	MJ/h
Área de troca térmica	A_3	(28)	313,3	m^2
Fração mássica de NaOH	x_3	(22)	0,369	
Área Média	A_m	(30)	314,0	m^2

Mesmo com as novas frações mássicas x_2 e x_3 , não há necessidade de rever as EPEs.

O cálculo se encerra, pois as áreas de troca térmica calculadas são praticamente iguais entre si.

Um resultado irrelevante para o cálculo teórico, mas valioso para a simulação no *software* Aspen HYSYS® é a pressão do primeiro e do segundo efeitos. A pressão do terceiro efeito, como se sabe, é predefinida. Já as pressões dos efeitos um e dois só podem ser estimadas após os cálculos. Para tanto, utilizaram-se as temperaturas cada efeito (T_1 e T_2) encontradas para verificar as temperaturas de saturação da água correspondentes nas Retas de Dühring. Depois disso, bastava extrair das Tabelas de Vapor a pressão correspondente.

Os principais resultados do cálculo teórico estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Resumo dos Resultados Finais

Vapor Vivo			
Vazão mássica de vapor vivo	V_0	18.866	<i>kg/h</i>
Primeiro Efeito			
Vazão mássica de água evaporada	V_1	14.460	<i>kg/h</i>
Área de troca térmica	A_1	314,0	m^2
Fração mássica de NaOH	x_1	0,50	
Temperatura da solução	T_1	148,5	$^{\circ}C$
Pressão absoluta	P_1	124,4	<i>kPa</i>
Segundo Efeito			
Vazão mássica de água evaporada	V_2	8.327	<i>kg/h</i>
Área de troca térmica	A_2	314,0	m^2
Fração mássica de NaOH	x_2	0,408	
Temperatura da solução	T_2	93,3	$^{\circ}C$
Pressão absoluta	P_2	23,5	<i>kPa</i>
Terceiro Efeito			
Vazão mássica de água evaporada	V_3	13.213	<i>kg/h</i>
Área de troca térmica	A_3	314,0	m^2
Fração mássica de NaOH	x_3	0,369	
Temperatura da solução	T_3	50,4	$^{\circ}C$
Pressão absoluta	P_3	7,0	<i>kPa</i>

V.2. Resultados da Simulação

Os efeitos foram simulados do menor para o maior, com o objetivo de que dessa forma o *software* aproveitasse alguns dados e, portanto, conseguisse convergir mais facilmente.

Para que o *software* forneça resultados, é preciso entrar com alguns dados. Não necessariamente todos os dados foram introduzidos de uma só vez, mas todos eles são indispensáveis para que a simulação possa convergir.

O nome das correntes está indicado nas imagens correspondentes à simulação de cada efeito.

Todos os trocadores de calor dos efeitos foram considerados com queda de pressão igual a zero, pois isso não altera o resultado final. As diferenças de pressão nas bombas e nas válvulas foram escolhidas tendo como objetivo fixar as pressões de cada efeito. A pressão do efeito três foi fixada também no cálculo teórico, já as pressões do primeiro e segundo efeitos foram obtidas apenas no final do cálculo e foram usadas na simulação.

V.2.1. Resultados da Simulação do Simples Efeito

A primeira simulação é a mais simples de todas e a único que não precisa da função lógica *Recycle* (sigla RCY). Além disso, a utilização da função *Adjust* (sigla ADJ) ocorreu de forma simples, sem que fosse necessário fazer muitas iterações. Também não há necessidade de inserir uma bomba na simulação. A Figura 8 mostra o ambiente de simulação para simples efeito.

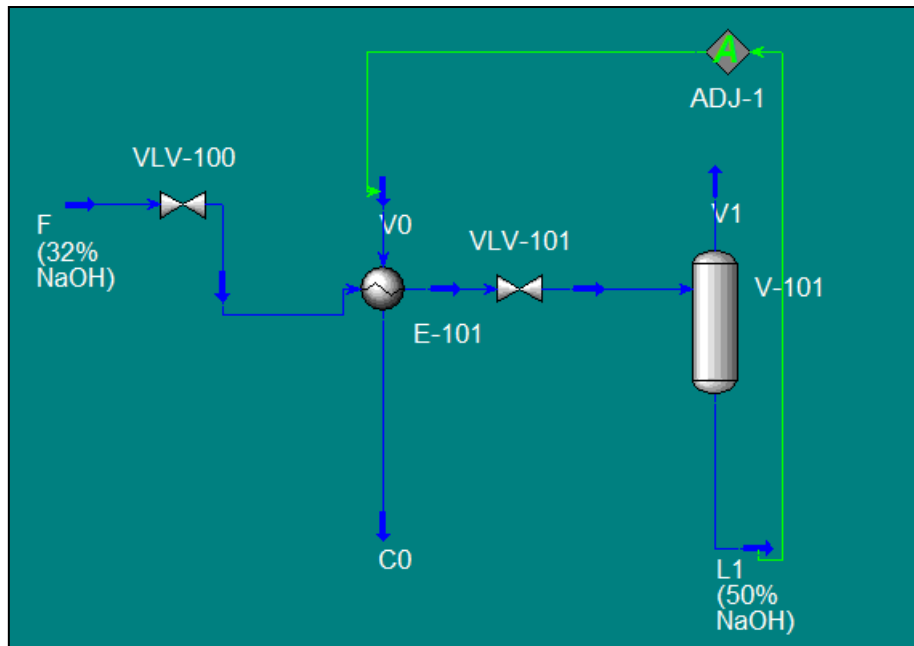


Figura 8 - Ambiente de simulação do simples efeito.

Para simular um evaporador de simples foram usados um trocador de calor (E-101), uma válvula (VLV-101) e um vaso separador (V-101). O trocador aquece a solução a ser concentrada e a válvula garante a pressão desejada no vaso separador, que é onde ocorre a separação de fases do vapor produzido durante a evaporação e do produto concentrado.

Antes do trocador também foi adicionada uma válvula para quebrar a pressão da solução de entrada para uma pressão mais próxima a do vapor de processo, de forma a promover a convergência do trocador de calor, que não ocorreu quando as pressões de cada fluido estavam muito divergentes e/ou as temperaturas muito próximas.

Os dados introduzidos nas correntes e nos equipamentos para a simulação do simples efeito estão na Tabela 16.

Tabela 16 - Dados de entrada da simulação para simples efeito.

Simple Efeito	
F (32% NOH)	
Composição (fração mássica)	

NaOH	0,32	
H ₂ O	0,68	
Vazão mássica	100.000	<i>kg/h</i>
Temperatura	90	°C
Pressão	165	<i>kPa</i>
V0		
Fração de Vapor	1	
Pressão	760	<i>kPa</i>
C0		
Fração de Vapor	0	
VLV-100		
Delta P	150	<i>kPa</i>
VLV-101		
Delta P	8	<i>kPa</i>
E-101		
Delta P (tubo)	0	<i>kPa</i>
Delta P (casco)	0	<i>kPa</i>
ADJ-1		
Variável manipulada	V0	Vazão mássica
Variável objetivo	L1	Fração mássica de H ₂ O = 0,5
Tolerância	10	<i>kg/h</i>
Passo	0,0001	

Os principais resultados do simples efeito estão apresentados na Tabela 17. Como a simulação é de apenas um efeito, a vazão de água evaporada no primeiro efeito é a vazão total de água evaporada.

Tabela 17 - Principais resultados da simulação de simples efeito.

Simple Efeito		
V0		
Vazão mássica	34.370	kg/h
V1		
Vazão mássica	36.000	kg/h
L1 (50% NaOH)		
Composição (fração mássica)		
NaOH	0,5000	
H ₂ O	0,5000	

V.2.2. Resultados da Simulação do Duplo Efeito

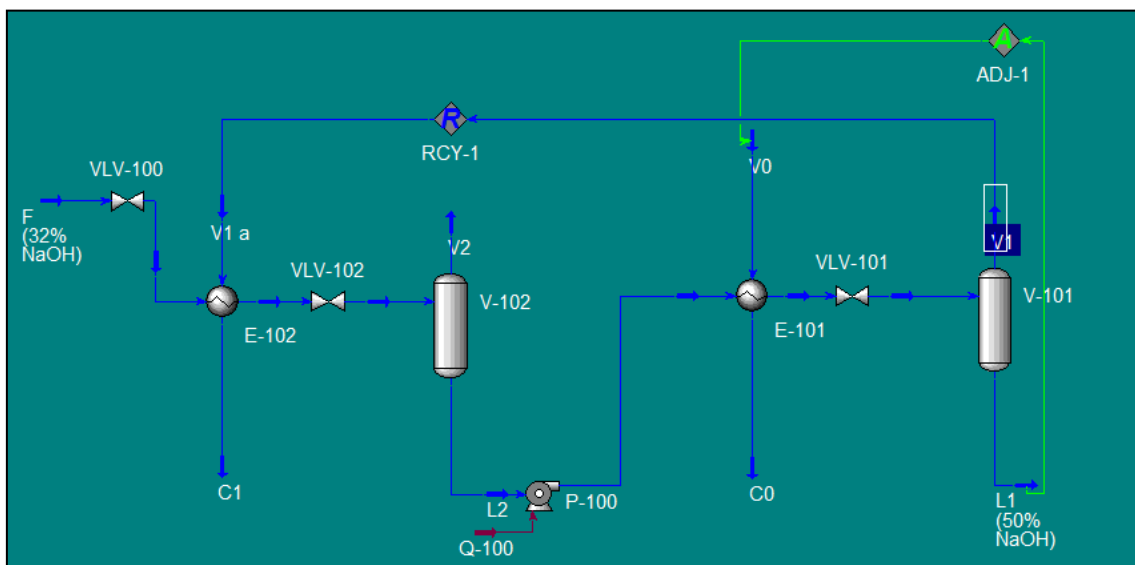


Figura 9 - Ambiente de simulação do duplo efeito.

A configuração do duplo efeito é de fato similar a uma duplicação do simples efeito, como pode ser observado na Figura 9. A diferença fica por conta da bomba (P-100) adicionada entre os efeitos, que leva o licor parcialmente concentrado do segundo para o primeiro efeito.

Na simulação para duplo efeito já se faz necessário o uso da função *Recycle*, pois o vapor produzido no efeito um retorna como fluido de aquecimento do efeito dois. Inicialmente é preciso introduzir valores na corrente de saída da função (V1a) para que a iteração possa começar. É desejável que os valores estimados sejam próximos dos valores esperados. Uma sugestão é estimar uma temperatura um pouco acima da temperatura da água à pressão do vaso V-101.

Nessa simulação, a utilização do *Adjust* é mais trabalhosa, exigindo que inicialmente fosse usada tolerância baixa e passo alto. Além disso, foi preciso ajustá-lo manualmente fazendo com que a função se aproximasse mais do objetivo, que é achar uma vazão de vapor vivo (V0) que forneça produto (L1) a 50% p/p de NaOH.

Tabela 18 - Dados de entrada da simulação para duplo efeito.

Duplo Efeito		
F (32% NOH)		
Composição (fração mássica)		
NaOH	0,32	
H ₂ O	0,68	
Vazão mássica	100.000	<i>kg/h</i>
Temperatura	90	°C
Pressão	165	<i>kPa</i>
V0		
Fração de Vapor	1	
Pressão	760	<i>kPa</i>

C0		
Fração de Vapor	0	
C1		
Fração de Vapor	0	
VLV-100		
Delta P	150	<i>kPa</i>
VLV-101		
Delta P	82,6	<i>kPa</i>
VLV-102		
Delta P	8	<i>kPa</i>
P-100		
Delta P	200	<i>kPa</i>
E-101		
Delta P (tubo)	0	<i>kPa</i>
Delta P (casco)	0	<i>kPa</i>
E-102		
Delta P (tubo)	0	<i>kPa</i>
Delta P (casco)	0	<i>kPa</i>
ADJ-1		
Variável manipulada	V0	Vazão mássica
Variável objetivo	L1	Fração mássica de H ₂ O = 0,5
Tolerância	10	<i>kg/h</i>
Passo	0,0001	
RCY-1		

Inlet	V1
Outlet	V1 a

Tabela 19 - Principais resultados da simulação de duplo efeito.

Duplo Efeito	
V0	
Vazão mássica	24.740 <i>kg/h</i>
V1	
Vazão mássica	15.270 <i>kg/h</i>
V2	
Vazão mássica	20.730 <i>kg/h</i>
L1 (50% NaOH)	
Composição (fração mássica)	
NaOH	0,5000
H ₂ O	0,5000

Como esperado, a vazão de vapor vivo (V0) consumido no sistema de duplo efeito é menor que a do de simples efeito, correspondendo a 60% da quantidade que foi consumida na primeira simulação.

A soma das vazões de água evaporadas em cada efeito (V1 e V2) no duplo efeito é, como esperado, igual à vazão evaporada em um simples efeito.

V.2.3. Resultados da Simulação do Triplo Efeito

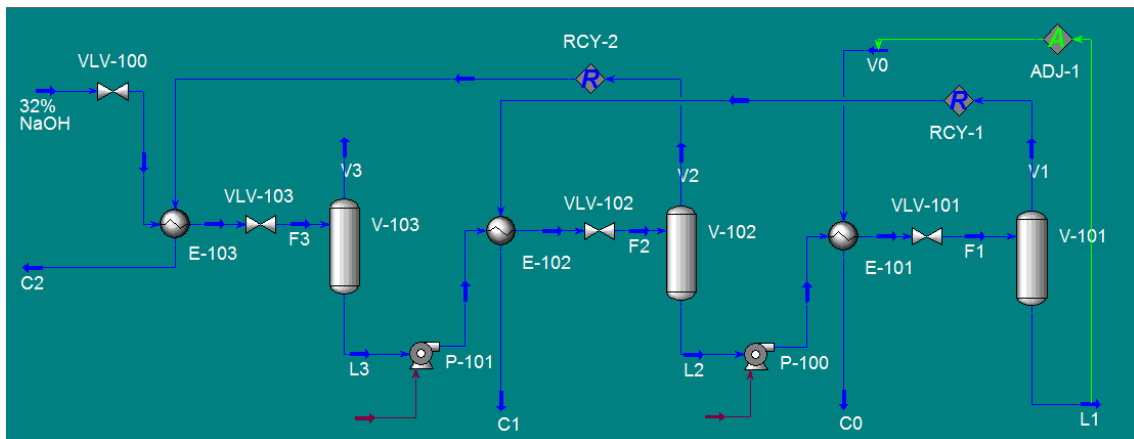


Figura 10 - Ambiente de simulação do triplo efeito.

A configuração do triplo efeito consiste em adicionar mais um estágio na unidade de duplo efeito. A simulação exige as mesmas medidas tomadas na simulação do duplo efeito, com a diferença que é ainda mais trabalhoso, exigindo bastante paciência e manipulação dos dados até que o sistema possa convergir.

Os dados de entrada da simulação de triplo efeito estão citados na Tabela 20.

Tabela 20 - Dados de entrada da simulação para triplo efeito.

Triplo Efeito	
F (32% NOH)	
Composição (fração mássica)	
NaOH	0,32
H ₂ O	0,68
Vazão mássica	100.000 <i>kg/h</i>
Temperatura	90 °C
Pressão	165 <i>kPa</i>
V0	
Fração de Vapor	1

Pressão	760	<i>kPa</i>
C0		
Fração de Vapor	0	
C1		
Fração de Vapor	0	
C2		
Fração de Vapor	0	
VLV-100		
Delta P	150	<i>kPa</i>
VLV-101		
Delta P	84,10	<i>kPa</i>
VLV-102		
Delta P	68,5	<i>kPa</i>
VLV-103		
Delta P	68,5	<i>kPa</i>
P-100		
Delta P	185	<i>kPa</i>
P-101		
Delta P	85	<i>kPa</i>
E-101		
Delta P (tubo)	0	<i>kPa</i>
Delta P (casco)	0	<i>kPa</i>
E-102		
Delta P (tubo)	0	<i>kPa</i>
Delta P (casco)	0	<i>kPa</i>
E-103		

Delta P (tubo)	0	<i>kPa</i>
Delta P (casco)	0	<i>kPa</i>
ADJ-1		
Variável manipulada	V0	Vazão mássica
Variável objetivo	L1	Fração mássica de H ₂ O = 0,5
Tolerância	10	<i>kg/h</i>
Passo	0,0001	
RCY-1		
Inlet	V1	
Outlet	V1 a	
RCY-2		
Inlet	V2	
Outlet	V2 a	

A simulação do triplo efeito também apresentou resultado dentro do esperado, utilizando menos vapor que o simples e o duplo efeito. O consumo correspondeu a apenas 53% do consumo do simples efeito e a 73% do consumo do duplo efeito.

Mais uma vez, a soma do evaporado de cada efeito é igual ao evaporado do simples efeito. Os resultados finais foram apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Principais resultados da simulação de triplo efeito.

Triplo Efeito	
V0	

Vazão mássica	18.140	<i>kg/h</i>
V1		
Vazão mássica	12.160	<i>kg/h</i>
Temperatura (à 124,4 kPa)	117,1	°C
V2		
Vazão mássica	8.830	<i>kg/h</i>
Temperatura (à 23,5 kPa)	69,97	°C
V3		
Vazão mássica	15.010	<i>kg/h</i>
Temperatura (à 43,5 kPa)	43,50	°C
L1 (50% NaOH)		
Composição (fração mássica)		
NaOH	0,5000	
H ₂ O	0,5000	
E-101		
Fluxo de calor	37.884.847,0	<i>kJ/kg</i>
E-102		
Fluxo de calor	27.643.390,6	<i>kJ/kg</i>
E-103		
Fluxo de calor	20.770.252,2	<i>kJ/kg</i>

Como o terceiro efeito foi calculado, além de simulado, é possível comparar os resultados obtidos com os resultados do cálculo teórico. Para tanto, foi considerado um fator segundo a equação a seguir:

$$Fator = \frac{\text{Resultado Simulado} - \text{Resultado Teórico}}{\text{Resultado Teórico}} \quad (32)$$

Em relação ao resultado teórico, o resultado da simulação se aproximou bastante no caso da vazão de vapor vivo consumido, que é uma das variáveis mais importantes para a tomada de decisão sobre o número de estágios de uma unidade de evaporação de múltiplos efeitos. Alguns resultados também foram bastante próximos, como a vazão de evaporado em cada efeito e as concentrações do licor de cada efeito.

Já as temperaturas e fluxos de calor e o produto coeficiente global de transferência de calor x área de transferência de calor apresentaram resultados bastante diferentes entre os métodos usados. O produto UA, inclusive, chegou a apresentar desvio de mais de 120% na simulação em relação ao cálculo teórico. No cálculo teórico, o produto UA foi obtido através da multiplicação da área encontrada pelo coeficiente global usado como premissa; na simulação ele é apresentado como um dos resultados dos trocadores de calor.

As diferenças significativas entre as temperaturas podem ter ocorrido se a escolha do *fluid package* usado na simulação não foi exatamente a mais indicada para uma solução aquosa de hidróxido de sódio. Com temperaturas diferentes, era de se esperar que os fluxos de calor também o fossem e foi exatamente isso o que ocorreu.

A premissa de que os vapores de processo serão condensados em sua totalidade, isto é, que serão líquidos saturados, pode não ter sido uma aproximação muito boa, apesar de ser recomendada em todos os métodos teóricos consultados. Na simulação, essa premissa pode ter sido a razão pela qual os coeficientes globais de transferência de calor x áreas de troca térmica (UA) apresentaram valores mais altos que os teóricos.

A tabela 22 apresenta a análise comparativa em detalhes.

Tabela 22 - Comparação entre os principais resultados teóricos e os principais resultados simulados.

Vapor Vivo		Cálculo	Simulação	Fator
Vazão mássica de vapor vivo	<i>kg/h</i>	18.866	18.140	-3,8%

Primeiro Efeito				
Vazão mássica de água evaporada	kg/h	14.460	12.160	-15,9%
Fração mássica de NaOH	x_1	0,50	0,500	0,0%
Temperatura da solução (a 124, 4 kPa)	T_1	148,5	117,1	-21,1%
Coeficiente global de transferência de calor x área de troca térmica (UA)	$\frac{MJ}{h \cdot ^\circ C}$	2.638	882,5	-66,5%
Fluxo de calor	MJ/kg	52.536	37.885	-27,9%
Segundo Efeito				
Vazão mássica de água evaporada	kg/h	8.327	8.830	6,0%
Fração mássica de NaOH	x_2	0,408	0,420	2,9%
Temperatura da solução (a 23,5 kPa)	$^\circ C$	93,3	69,9	-25,1%
Coeficiente global de transferência de calor x área de troca térmica (UA)	$\frac{MJ}{h \cdot ^\circ C}$	2.625	5.949	126,6%
Fluxo de calor	MJ/kg	31.636	27.643	-12,6%
Terceiro Efeito				
Vazão mássica de água evaporada	kg/h	13.213	15.010	13,6%
Fração mássica de NaOH		0,369	0,377	2,2%
Temperatura da solução (a 7 kPa)	$^\circ C$	50,4	43,5	-13,7%
Coeficiente global de transferência de calor x área de troca térmica (UA)	$\frac{MJ}{h \cdot ^\circ C}$	1.915	3.820	99,5%
Fluxo de calor	MJ/kg	18.145	20.770	14,5%

A cotação da Veolia Water Solutions & Technologies North America é de dois sistemas praticamente iguais aos simulados. As vazões de vapor consumido em cada cotação, apesar de serem valores aproximados, são da mesma ordem de grandeza dos valores simulados. Para duplo efeito, a empresa informou que seriam necessárias 23 t/h de vapor vivo; para o duplo efeito seriam necessárias cerca de 15,3 t/h de vapor.

Tais dados não podem ser assumidos como absolutos, pois apesar das informações na cotação apontarem para situações muito próximas das simuladas, no que diz respeito à vazão da solução a ser tratada e quantidade de efeitos, não se sabe detalhes do tipo de configuração, como por exemplo, se há integração energética entre correntes intermediárias, entre outros.

Uma vez que vazão de vapor consumido, uma das variáveis mais importantes para a avaliação econômica, apresentou desvio praticamente desprezível entre a simulação e o cálculo teórico, pode-se considerar que a simulação é válida e, portanto, as vazões de vapor encontradas podem ser usadas para a avaliação econômica.

V.3. Resultados da Avaliação Econômica

V.3.1. Resultados da Transposição Geográfica e Custo Total da Unidade

De acordo com os Índices de Baumann, 35% do custo de uma unidade completa corresponde ao custo dos equipamentos. Como o preço aproximado dos equipamentos foi informado pela Veolia Water Solutions & Technologies North America, é possível estimar o custo de implantação da unidade fazendo uma simples regra de três.

A partir do custo total, foi feito o desmembramento com os Índices de Baumann para a obtenção do custo de cada item, com referência nos Estados Unidos.

Os valores para as unidades de duplo e triplo efeito estão descritos na Tabela 22. O resultado da aplicação dos índices de Baumann em uma unidade de duplo efeito encontra-se na Tabela 23 e na unidade de triplo efeito encontra-se na Tabela 24.

Tabela 23 - Aplicação dos Índices de Baumann para a Unidade de Evaporação de Duplo Efeito.

Conta	Percentuais Médios Usuais (%)	Valor em US\$ Mil
Serviços de Engenharia	12,5	2.250
Equipamentos	35	6.300
Materiais	14	2.520
Instrumentação	4	720
Construção Civil (*)	12	2.160
Montagem Eletromecânica	20,5	3.690
Pré-operação & Partida	2	360
Total	100	18.000

Tabela 24 - Aplicação dos Índices de Baumann para a Unidade de Evaporação de Triplo Efeito.

Conta	Percentuais Médios Usuais (%)	Valor em US\$ Mil
Serviços de Engenharia	12,5	2.607
Equipamentos	35	7.300
Materiais	14	2.920
Instrumentação	4	834

Construção Civil (*)	12	2.503
Montagem Eletromecânica	20,5	4.276
Pré-operação & Partida	2	417
Total	100	20.857

Esses dados correspondem ao custo em de implantação nos EUA, logo, foi preciso trazer esses custos para o Brasil. O desmembramento com os índices de Baumann foi a primeira parte desse processo; na segunda parte foram calculados novos índices usando o procedimento descrito no capítulo IV.2 e os resultados são apresentados na Tabela 24.

O fator foi calculado usando a equação abaixo:

$$Fator = \frac{Valor\ Brasil\ (UU\$) - Valor\ EUA\ (UU\$)}{Valor\ EUA\ (UU\$)} \quad (33)$$

Tabela 25 - Transposição geográfica do duplo efeito.

Conta	US\$ Mil (EUA)	US\$ Mil (Brasil)	Fator
Serviços de Engenharia	2.250	2.899	28,8%
Equipamentos	6.300	7.308	16,0%
Materiais	2.520	3.654	45,0%
Instrumentação	720	1.296	80,0%
Construção Civil (*)	2.160	2.783	28,8%
Montagem Eletromecânica	3.690	4.903	32,9%
Pré-operação & Partida	360	464	28,8%
Total	18.000	23.307	29,5%

Tabela 26 - Transposição geográfica do triplo efeito.

Conta	US\$ Mil (EUA)	US\$ Mil (Brasil)	Fator
Serviços de Engenharia	2.607	3.359	28,8%
Equipamentos	7.300	8.468	16,0%
Materiais	2.920	4.234	45,0%
Instrumentação	834	1.502	80,0%
Construção Civil (*)	2.503	3.225	28,8%
Montagem Eletromecânica	4.276	5.681	32,9%
Pré-operação & Partida	417	537	28,8%
Total	20.857	27.006	29,5%

É importante frisar que nessa etapa, o valor total da planta não pode ser obtido por regra de três, uma vez que houve adaptações dos índices. O valor total só pode ser obtido pela soma dos fatores.

Os valores calculados estão em dólar. Para transformar o valor para real, foi utilizada a média aritmética do dólar comercial de venda em Abril de 2013:

Data	Dólar Comercial (Venda)
30-04-2013	2,0015
29-04-2013	2,0048
26-04-2013	1,9995
25-04-2013	2,0022
24-04-2013	2,0144

23-04-2013	2,0238
22-04-2013	2,02
19-04-2013	2,013
18-04-2013	2,017
17-04-2013	1,999
16-04-2013	1,9915
15-04-2013	1,9975
12-04-2013	1,9685
11-04-2013	1,973
10-04-2013	1,9755
09-04-2013	1,9846
08-04-2013	1,9875
05-04-2013	1,988
04-04-2013	2,0165
Média do mês	1,9988

Usando essa média, o custo total em reais de cada sistema corresponde a:

Tipo de sistema	Custo da implementação do sistema (R\$ Mil)
Duplo efeito	46.586,00
Triplo efeito	53.981,00

V.3.2. Resultados da Transposição Temporal e Custo do Vapor

Como os preços da água desmineralizada e do óleo combustível eram de 2004, para atualizá-los para 2013 foi aplicado o índice do IPCA de cada ano até 2012, obtendo assim o valor atualizado.

O valor corrigido para cada ano é apresentado nas tabelas abaixo:

Tabela 27 - Aplicação do IPCA no preço da água desmineralizada.

Ano	Água Desmineralizada (R\$/t)
2004	1,17
2005	1,26
2006	1,33
2007	1,37
2008	1,43
2009	1,52
2010	1,58
2011	1,68
2012	1,79
2013	1,89

Tabela 28 - Aplicação do IPCA no preço do óleo combustível.

Ano	Óleo combustível (R\$/t)
2004	700,00
2005	753,20
2006	796,06
2007	821,07

2008	857,67
2009	908,29
2010	947,45
2011	1003,44
2012	1068,69
2013	1131,09

Usando a equação e os fatores apresentados no capítulo IV.3, foi calculado o preço do vapor d'água em 2013:

$$P_{V0} \left(\frac{R\$}{t} \right) = 104,56$$

Considerando que um ano operacional corresponde a 8000 horas, o custo do vapor em cada sistema, por ano é:

Tabela 29 - Custo anual do vapor em cada tipo de sistema.

Tipo de sistema	Vazão de vapor (kt/ano)	Custo do vapor no sistema (R\$ Mil/ano)
Duplo efeito	197.920	20.695,00
Triplo efeito	145.120	15.174,00

Para fazer o cenário dos três primeiros anos, considerou-se que a unidade só ficaria pronta em 2015. Até lá, o preço do vapor precisou ser corrigido, assim como o preço para cada ano de operação.

Foi considerado como pior cenário para a instalação do triplo efeito quando o vapor era mais barato e o melhor cenário, quando o vapor é mais caro. Para fazer essa diferenciação, utilizou-se o menor e o maior IPCA da Tabela 7, respectivamente.

O gasto a mais de investimento foi obtido subtraindo o custo da implementação de três efeitos para o custo da implementação de dois. Ele é fixo ao longo dos anos.

$$\text{Gasto a mais (R\$ Mil)} = \text{Custo do triplo efeito} - \text{Custo do duplo efeito}$$

$$\text{Gasto a mais} = \text{R\$ 7.397,00}$$

Para achar a economia financeira de vapor, o custo de vapor do triplo efeito foi subtraído do custo do vapor do segundo efeito.

$$\text{Economia de vapor (R\$ Mil)}$$

$$= \text{Custo do vapor triplo efeito} - \text{Custo do vapor duplo efeito}$$

O pior cenário está detalhado na tabela e no gráfico a seguir:

Tabela 30 - Pior cenário para o triplo efeito (IPCA = 3,14%).

Ano	Meses de operação	Economia financeira de vapor (R\$ Mil)	Custo do vapor no acumulado do período (R\$ Mil)	
			Duplo efeito	Triplo efeito
2013	0	0	20.695	15.174
2014	0	0	21.345	15.651
2015	12	5.873	22.016	16.143
2016	24	12.116	45.415	33.300
2017	36	37.489	140.527	103.038

Os mesmos dados também podem ser observados na forma de um gráfico na Figura 11.

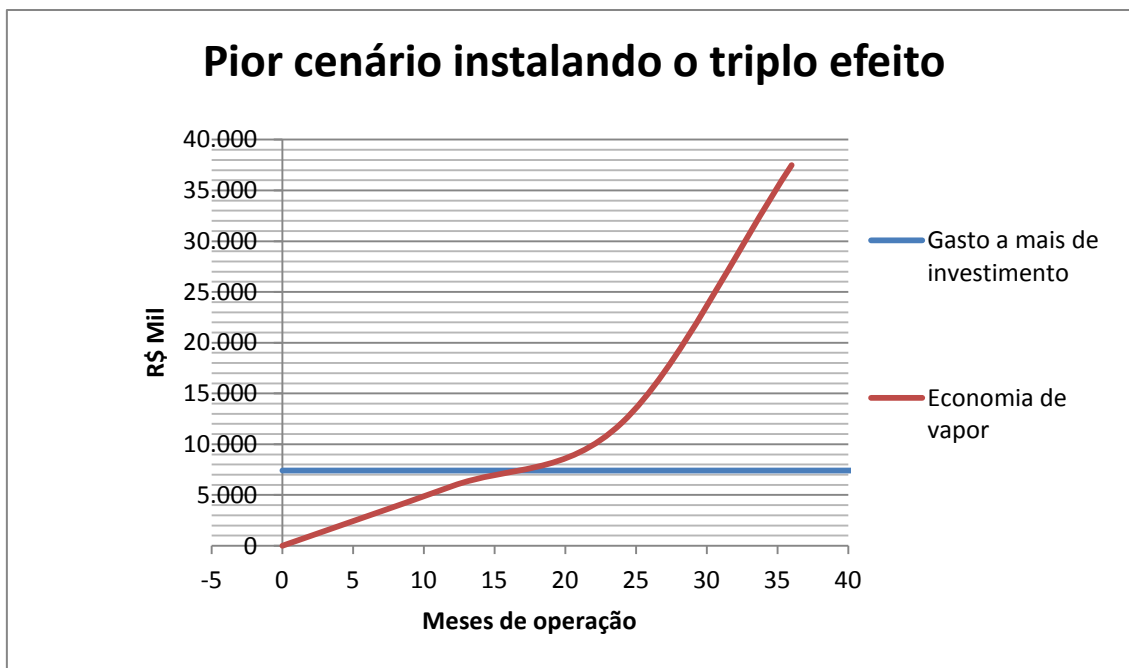


Figura 11- Pior cenário da avaliação econômica.

O gráfico da Figura 11 evidencia que no pior cenário a quantia gasta com a adição de um efeito seria compensada a partir da segunda quinzena do décimo sexto mês de operação ou 1,375 anos, portanto, antes do período de três anos (ou 36 meses) dado como limite. Dessa forma, mesmo com a correção dos preços de vapor usando o IPCA mais baixo, a instalação de três efeitos ainda é mais vantajosa.

Em seguida, foi feita a mesma avaliação, dessa vez para o melhor cenário. Naturalmente, se mesmo no pior cenário o sistema de triplo efeito é mais vantajoso, no melhor cenário ele também o será. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 31 e na Figura 12.

Tabela 31 - Melhor cenário para o triplo efeito (IPCA = 7,60%).

Ano	Meses de operação	Economia financeira de vapor (R\$ Mil)	Custo vapor no acumulado do período (R\$ Mil)	
			Duplo efeito	Triplo efeito

2013	0	0	20.695	15.174
2014	0	0	22.268	16.328
2015	12	6.392	23.961	17.569
2016	24	13.756	51.564	37.808
2017	36	44.404	166.448	122.044

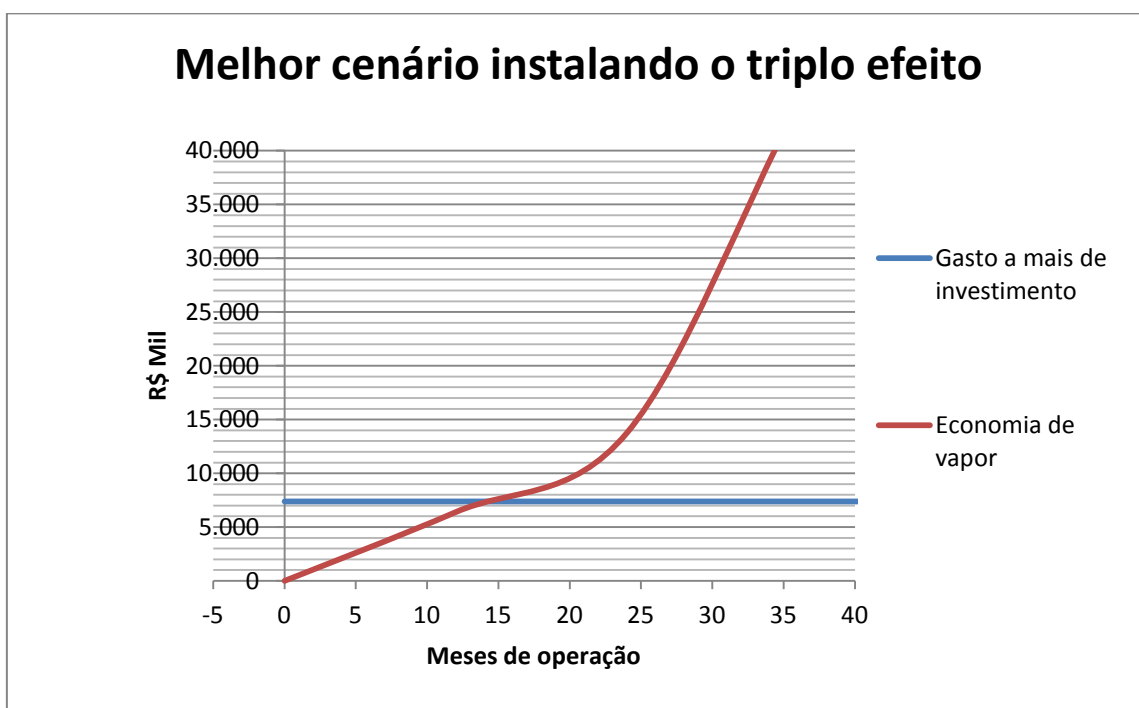


Figura 12 - Melhor cenário da avaliação econômica.

Nesse caso, a economia financeira de vapor retorna o investimento da adição do triplo efeito a partir do décimo quinto mês de operação ou 1,25 anos.

Sendo assim, para os casos estudados e os custos que foram considerados, a instalação de um sistema de triplo efeito é mais vantajosa economicamente que a instalação de duplo efeito.

VI. CONCLUSÕES

- i. A unidade apresentada pretendia concentrar 100.000 kg/h de solução de soda cáustica de 32%p/p até 50%p/p. O preço do vapor calculado foi de 104,56 R\$/t em 2013. Supôs-se que a planta deveria operar a partir de 2015 por 8000 h/a.
- ii. Sob condições, foi analisado o retorno do investimento que precisaria ser feito para instalar uma unidade de triplo efeito ao invés de uma de duplo efeito, em relação à economia financeira que poderia ser obtida com a redução do consumo de vapor d'água.
- iii. O pior cenário, do ponto de vista da vantagem em usar o triplo efeito, ocorre quando o preço do vapor é baixo, e o melhor cenário sob esse mesmo ponto de vista, ocorre quando o vapor é alto. Admitiu-se que se não houvesse retorno do investimento em até três anos (36 meses) de operação, o investimento não seria vantajoso.
- iv. Em ambos os cenários o retorno foi bastante rápido (16,5 meses no pior cenário e 15 no melhor cenário). Dessa forma, sob as premissas e condições comentadas acima, o triplo efeito apresenta vantagem econômica sobre o duplo efeito, pois o custo de investimento é pago em pouco tempo de economia de vapor.
- v. A simulação de evaporadores de múltiplo efeito no software Aspen HYSYS produz resultados muito próximos dos teóricos referentes a vazões de vapor vivo consumido, vapor de processo produzido e concentração do licor que deixa cada efeito. Os outros dados devem ser usados com mais cautela, pois apresentam maior desvio do modelo teórico. Isso pode ter acontecido porque os métodos de cálculo teórico não são necessariamente iguais aos adotados pelo software, assim como o banco de dados de entalpias, calor de vaporização, temperaturas, entre outros, das soluções aquosas de soda podem diferir dos gráficos e tabelas usados para o cálculo teórico.
- vi. Em um próximo estudo, pode-se tentar simular os trocadores sem a premissa de condensação total dos vapores de processo para verificar como isso altera os UA. Se os vapores de fato não condensarem

completamente, é possível direcionar tais correntes para um vaso *flash*, de onde sairá uma corrente de condensando e uma corrente de vapor. Essa última pode ser direcionada para se unir com uma corrente principal de vapor de processo, de forma a reaproveitar a energia.

- vii. O consumo de água de resfriamento em cada caso não foi quantificado, mas pode ser feito em um estudo futuro em que essa utilidade também fosse levado em conta na avaliação econômica.
- viii. O presente estudo não incluiu a integração energética, além da que já é prevista em quaisquer evaporadores de múltiplos efeitos. No entanto, um estudo futuro, poderia analisar a integração energética usando as correntes mais quentes de licores para pré-aquecer as correntes mais frias. Essa prática poderia resultar em redução de consumo de vapor e redução do consumo de água de resfriamento, podendo, inclusive, alterar o estudo econômico.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BNDES. **O Setor de Soda-Cloro no Brasil e no Mundo**, 2009. Site BNDES, 2013. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/Set2908.pdf>. Acesso em 07/03/2013.

CONFORTO, Sérgio; Spranger, Mônica. **A Engenharia de Custos na Viabilidade Econômica de Empreendimentos Industriais**. – Editora Taba Cultural, 2011.

FOUST, Alan S.; WENZEL, Leonard A.; CLUMP, Curtis W.; MAUS, Louis; ANDERSEN, L. Bryce. **Princípios das Operações Unitárias**. – 2ª ed. – Editora Guanabara Dois, 1982.

MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. **Unit Operations of Chemical Engineering** – 4ª ed. – McGraw-Hill Book Company, 1985.

NUNES, César Augusto Monte. **Modelagem e Avaliação de Evaporadores de Tríptico Efeito para Concentração de Soda Cáustica em Estado Estacionário**. – Dissertação de Mestrado – Universidade de Campina Grande, 2006.

O'BRIEN, Thomas F.; BOMMARAJU, Tilak V.; HINE, Fumio. **Handbook of Chlor-Alkali Technology** – Editora Springer, 2005.

SHREVE, R. Norris; BRINK JR., Joseph A. **Indústrias de Processos Químicos**. – 4ª ed. – Editora Guanabara Koogan S.A. – 1977.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOT, M. M. **Introducción a La Termodinámica en Ingeniería Química**. – 5ª ed. – Editora McGraw-Hill – 1996.

SOUZA, Mariana de Mattos V. M. **Processos Inorgânicos**. – 1ª ed. – Editora Synergia, 2012.

TEIXEIRA, Cláudio Octávio M. M.; QUEIROZ, Eduardo Mach; FERNANDES, Ronaldo Coutinho. **Apostila da disciplina Equipamentos Térmicos.** – 2ª versão – 1995.

MAGNABOSCO, André. 2012. Site da revista Isto É Dinheiro, acessado em 26/02/2013:

http://www.istoedinheiro.com.br/noticias/96127_SETOR+QUIMICO+VOLTARA+A+INVESTIR+COM+PACOTE+DIZ+ABIQUIM

FERNANDES, Ana. 2013. Site da revista Valor Econômico, acessado em 02/03/2013: <http://www.valor.com.br/empresas/2979398/setor-quimico-fecha-2012-com-deficit-de-us-28-bi-na-balanca-comercial>

BARRUCHO, Luís Guilherme. 2012. Site da BBC Brasil, acessado em 02/03/2013:

http://www.bbc.co.uk/portuguese/noticias/2012/09/120911_energia_reducao_lgb.shtml

Site acessado em 21/02/2013:

http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/noticias/Output_Noticias.cfm?Identidade=6426&id_area=90

Site acessado em 03/03/2013:

http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L9976.htm - Lei Federal 9.976/2000

Site acessado em 20/02/2013:

http://www.clorosur.org/?a=noticias_details&id=708 – Resumo Mercado 2012

Site acessado em 20/02/2013:

http://www.abiclor.com.br/?a=noticias_details&id=688 – Mercado 2012

Site acessado em 20/02/2013:

<http://www.sinproquim.org.br/index.php/noticias/12-setor-de-cloro-e-soda-preve-expansao-este-ano>

Site acessado em 15/05/2013:

<http://www.owl.net.rice.edu/~ceng403/hysys/logicals.html>

Site acessado em 05/05/2013:

http://www.idealsoftwares.com.br/indices/ipca_ibge.html

Site acessado em 02/05/2013:

<http://economia.uol.com.br/cotacoes/cambio/dolar-comercial-estados-unidos/?historico>