F-205

RALFHO REZENDE DECOURT

UM PLANO DE EXPANSÃO PARA A CIA. NACIONAL DE ÁLCALIS

RIO DE JANEIRO JULHO-1964

BANCO NACIONAL DO DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO BIBLIOTECA

CIRCULAÇÃO RESTRITA

062695-01-0
PLANO DE EXPANSAO PARA A COMPANHIA
F-0205
0626950 10
BNDES
AP/COPED

RALFHO REZENDE DECOURT

UM PLANO DE EXPANSÃO PARA A CIA. NACIONAL DE ÁLCALIS

AUTO-SUFICIÊNCIA EM SAL

200.000 T/ANO DE BARRILHA

DIVERSIFICAÇÃO DA LINHA DE PRODUÇÃO

RIO DE JANEIRO JULHO-1964

CIRCULAÇÃO RESTRITA

BNDE
AEST - AP
N.º REG. E-205
DATA: 12/08/81

NOTA PRÉVIA

O Engenheiro-Químico RALPHO REZENDE DECOURT, como membro da extinta Comissão de Fiscalização do projeto de ampliação da fábrica da COMPANHIA NACIONAL DE ÁLCALIS, criada em 1 960 pelo BNDE, e, posteriormente, como Coordenador da Comissão Técnica (C-2), organizada pela própria C.N.A. e integrada por Químicos e Engenheiros, pôde, em virtude dessas funções, familiarizar-se com as dificuldades e problemas defrontados pela emprêsa estatal. Sentindo-se atraído por êles, prosseguiu no seu estudo, mesmo após o seu desligamento daquelas Comissões.

Os resultados das investigações realizadas pelo Engenheiro-Químico DECOURT acham-se consubstanciados no presente documento.

Partindo da hipótese de que será conveniente ampliar, para 200.000 toneladas/ano, a capacidade de produção de barrilha do conjunto industrial de Cabo Frio, em futuro próximo, sugere o Autor soluções técnicas para o projeto, diferentes dos padrões clássicos e tradicionais, as quais, na sua opinião, não apenas resolveriam perfeitamente a questão do abastecimento de sal da fábrica, com custos significativamente mais reduzidos, como, ainda, possibilitariam à emprêsa explorar, industrialmente, importantes subprodutos resultantes de processo que propõe, advindo, daí, grandes benefícios para a C.N.A. com o conseqüente fortalecimento de sua situação econômico - financeira.

O Relatório do Dr. DECOURT foi submetido, informalmente, a técnicos do BNDE, que nêle não anotaram qualquer impropriedade flagrante. Do ponto-de-vista técnico, o processo imaginado pelo Autor parece exeqüível; uma palavra final, todavia, dependeria dos resultados de ensaios e testes diversos. Êste é, também, o pensamento de especialista da Assessoria Técnica da Presidência da COMPANHIA NACIONAL DE ÁLCALIS.

Não obstante, considerou o Departamento Econômico do BNDE que seria muito oportuna a divulgação - ainda que em caráter restrito, como se faz - do Relatório do Dr. DECOURT. A crescente, forte e constante expansão de consumo de álcalis pela indústria nacional, de um lado, e, de outro, a importância fundamental de uma solução nacional para o problema do abastecimento do mercado - circunstância que

torna compulsória a participação da C.N.A., em qualquer programa com êsse objetivo - impõe o exame da matéria de diversos ângulos. As pesquisas conduzidas pelo Dr. DECOURT e os caminhos por elas revelados, mesmo que, eventualmente, não venham a prevalecer, terão, por certo, constituído valiosa contribuição para a discussão e solução de problema. O desenvolvimento tecnológico constitui exatamente a resultante final de pesquisas e processos bem e mal sucedidos.

Justifica-se, assim, o interêsse do Departamento Econômico do Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico em patrocinar a publicação do Relatório de seu antigo colaborador. Os conceitos e teses nêle defendidos são, evidentemente, da inteira e exclusiva responsabilidade do Autor. A decisão do Departamento Econômico do BNDE de facilitar a sua discussão não significa, de nenhum modo, aceitação ou aprovação às idéias do Dr. RALPHO REZENDE DECOURT.

Junho de 1964

***

ÍNDICE

ASSUNTO	Página
1 - PROLEGÔMENOS E APRESENTAÇÃO DOS ASSUNTOS.....	2
2 - CREDENCIAIS DO AUTOR DO TRABALHO.....	4
3 - ANTECEDENTES DO PROJETO DA CNA E OBSTÁCULOS AINDA A VENCER, CONSIDERAÇÕES SÔBRE SUPRIMENTO DE ÁGUA-DÔCE; CALCÁRIO E SALMOURA BRUTA.....	5
3.1 - Disponibilidade de água doce.....	7
3.2 - Calcário e cal.....	8
3.3 - Salmoura bruta e área de evaporação.....	9
4 - DIVERSIFICAÇÃO DA LINHA DE PRODUÇÃO DA CNA. CONSISTÊNCIA DE UMA ATUAÇÃO NO SETOR DOS DERIVADOS CLORADOS	11
5 - OPERAÇÕES FUNDAMENTAIS DO NÔVO PROCESSO DE TRATAMENTO-QUÍMICO DE SALMOURAS.....	18
5.1 - Remoção parcial do gêsso.....	20
5.2 - Aquecimento da salmoura.....	21
5.3 - Remoção total de cálcio.....	22
5.4 - Remoção do sulfato residual.....	22
5.5 - Remoção total do magnésio.....	23
5.6 - Resfriamento da salmoura.....	23
5.7 - Saturação e tratamento clássico.....	23
6 - FLUXOGRAMA DE MASSAS DO TRATAMENTO-QUÍMICO, CORRELAÇÃO COM A FÁBRICA AMPLIADA, NOVAS UNIDADES INDUSTRIAIS.....	25
6.1 - Tratamento de salmoura a 15.5°Bé.....	26
6.2 - Unidade de combustão-submersa como integrante do esquêma do tratamento-químico.....	
6.3 - Recuperação do sal através de lavagem dos precipitados de $CaCO_3$ - $BaSO_4$ - $Mg(OH)_2$.....	33
6.4 - Ligação do tratamento-químico eletrolítico com a fábrica atual ampliada.....	35
6.5 - Unidade de eletrólise e fábrica de ácido clorídrico.....	37
6.6 - Fábrica de cloreto de bário e sulfeto de sódio	41
6.7 - Fábrica de PVC e leite de cal.....	44
6.8 - Economia de água dôce e área de evaporação....	48
6.9 - Resumo do esquêma de produção do Gráfico II...	49
7 - ESBÔÇO DE EXAME ECONÔMICO E FINANCEIRO DO PLANO.....	53
7.1 - Constituição de conjuntos industriais por agrupamento de setores químicos afins.....	53
7.2 - Esquêma de preços industriais.....	55
7.3 - Rápidas considerações sôbre preços e mercado dos produtos, materiais e utilidades envolvidas no plano.....	57

A S S U N T O — Página

8 - CONSIDERAÇÕES SÔBRE ANTIGA ORIENTAÇÃO, AINDA VIGORANTE NA CNA, NO PLANEJAMENTO COMPLEMENTAR À COMBUSTÃO-SUBMERSA..... 66

8.1 - A remoção do gêsso não deve ser anterior à cristalização na combustão-submersa..... 68

8.2 - Considerações sôbre contaminação do sal com gêsso..... 73

9 - INDUSTRIALIZAÇÃO DAS ÁGUAS-MÃES DA COMBUSTÃO-SUBMERSA..... 77

9.1 - Recuperação do bromo..... 78

9.2 - Industrialização do cloreto de magnésio... 78

9.3 - Unificação dos resultados. Cotêjo das duas linhas de atuação..... 81

9.4 - Fluxograma do Setor de Combustão-Submersa, no caso de industrialização das águas-mães 82

9.5 - Prioridade de implantação dos setores de produção..... 85

9.6 - Alternativa para determinadas dificuldades 86

10 - CONCLUSÃO..... 88

Apêndice - Tabelas de Usiglios..... 91

PROLEGÔMENOS

1) - A COMPANHIA NACIONAL DE ÁLCALIS tem seus maiores gravames na atual dependência do seu abastecimento de sal, substancialmente proveniente do nordeste, a preço exagerado (fretes), e no elevado custo de sua mão-de-obra (efetivo de pessoal).

2) - A exploração de uma nova solução tecnológica para o problema do SAL (tratamento químico eletrolítico de salmouras), forçaria a implantação, em Cabo Frio, de novas linhas de fabricação de subprodutos, inclusive na faixa altamente lucrativa dos derivados clorados (plásticos).

3) - A nova linha de atuação e a determinação de industrializar as águas-mães resultantes do processo térmico (combustão-submersa, já em fase de montagem), encaminhariam a C.N.A. para uma situação de quase auto-suficiência em sal, mesmo para uma capacidade dobrada da fábrica (200.000t/ano de barrilha, em 1 968/1 970), permitindo nova redistribuição da mão-de-obra, atualmente ocupada na produção de um único produto.

4) - O importante parque industrial que se formaria, tendo como suporte aquela produção ampliada de barrilha, poderia admitir a participação da iniciativa privada, sob forma de indústrias satélites da fábrica da C.N.A. Gêsso, carbonato de cálcio precipitado, sulfato de bário precipitado, óxido de magnésio de elevada pureza (industrial), cloro, bromo, ácido clorídrico, sulfeto de sódio, cloreto de polivinila (PVC), cloreto de magnésio e fosfato bicálcico, são os produtos que poderiam ser econômicamente fabricados em Cabo Frio.

5) - Simultâneamente, a C.N.A. recolheria uma produção de sal de ótima qualidade, mais de 300.000 t/ano, das quais duas terças partes seriam de processos térmicos (combustão-submersa), e o têrço restante resultaria do tratamento químico, êste a um preço de custo bem mais baixo.

6) - Finalmente, o nôvo esquêma teria grande participação

no equacionamento dos suprimentos de água dôce e calcário, para a fábrica ampliada de barrilha, garantindo, por outro lado, rendimento máximo, no que diz respeito à valorização da atual área de salinas da C.N.A.

1 - APRESENTAÇÃO DOS ASSUNTOS -

O presente trabalho tem em mira apresentar um plano de expansão da COMPANHIA NACIONAL DE ÁLCALIS, cuja capacidade nominal de produção de barrilha - 100.000 toneladas por ano - não mais atende à demanda nacional, a qual, em 1 968, deverá atingir o dôbro daquela tonelagem.

Visando equacionar o problêma do suprimento de sal para atender àquela capacidade dobrada, de forma a tornar a C.N.A. auto-suficiente em relação à sua principal matéria-prima, sugere uma completa reformulação do plano de produção da Companhia, diversificando sua linha de fabricação com a entrada em cogitação de uma nova série de produtos de elevada rentabilidade, capazes de mudar, substancialmente, a feição do grande empreendimento de Cabo Frio.

O presente trabalho envolve a aplicação de um nôvo processo químico de tratamento de salmoura, já devidamente patenteado no Departamento Nacional da Propriedade Industrial, processo êsse resultante de uma combinação judiciosa de tecnologias conhecidas, mas que a situação particular da C.N.A. permitiu reagrupar com o objetivo de obter resultados inteiramente surpreendentes.

O processo em questão, requerido em setembro de 1 961, foi deferido pelo D.N.P.I. em 23.4.1963, sob o número 65.435.

A adaptação do nôvo processo tecnológico ao caso particular da C.N.A. levou o autor a um exame mais amplo do problêma, do que se pensou seria suficiente no início do presente trabalho. Assim é que, no capítulo 3, faz-se um estudo sumário das principais dificuldades com que se defrontará a C.N.A., na duplicação da sua capacidade para 200.000t/ano, de barrilha. Os problemas relacionados com

suprimento do calcário, abastecimento de água dôce e obtenção de salmoura bruta, sôbre os quais terá grande influência o esquêma ora apresentado, sãc estudados com a profundidade necessária ao bom entendimento das vantagens indicadas mais adiante.

No Capítulo 4, defende o Autor a diversificação da linha de produção da C.N.A., oferecendo uma perspectiva da evolução do mercado de produtos químicos afins com os da Álcalis, com especial ênfase para os derivados clorados. Não sòmente tal orientação seria defensável, visando fins lucrativos, como ela seria uma contingência do nôvo processo químico de tratamento de salmoura, baseado em uma operação eletrolítica da qual resultariam cloro e hidrogênio. O autor encaminha a utilização substancial dêsse cloro para o setor dos plásticos, do tipo PVC, cuja fabricação em Cabo Frio, a partir do carburêto de cálcio, liberaria, para o processo SOLVAY, apreciável quantidade de sal.

No Capítulo 5 são descritas as operações fundamentais do esquêma de tratamento químico, bem assim o acoplamento de um evaporador de combustão-submersa para os fins de utilização do vapor, produção de sal sólido de pré-saturação e fornecimento de gás carbônico. A idéia central do processo químico está exposta nêsse Capítulo.

Constitui objeto do Capítulo 6 um estudo mais detalhado do quimismo de tôdas reações, através de um fluxograma de massas para o tratamento químico e suas conexões com a fábrica atual (ampliada), e também com os novos setores industriais, de acôrdo com a diversificação proposta para a linha de produção. No sub-título 6.9 oferece-se um resumo dos resultados esperados e dos insumos necessários à realização do plano.

Um esbôço de estudo econômico, superficial, mas razoàvelmente esclarecedor, é a matéria do Capítulo 7. Ver-se-á que, mesmo com preços bastante conservadores, a rentabilidade dos novos investimentos estaria plenamente assegurada. A possibilidade de formação de conjuntos econômicos autônomos é examinada no curso do Capítulo 7. -

O Capítulo 8 foi destinado a considerações sôbre orientação que vem norteando os trabalhos do setor de projetos da fábrica de Cabo Frio, e um exame detalhado é feito do tratamento prévio que se deseja inserir no esquêma de produção, antes da salmoura ser enviada à combustão-submersa.

Para que essa crítica não deixe de ser construtiva, o Au-

tor apresenta, no Capítulo 9, aquilo que lhe parece seria a maneira mais promissora de industrializar as águas-mães da combustão-submersa. Nêsse Capítulo, apresenta-se interessante cotêjo entre os dois esquêmas globais de produção de sal: por cristalização e através de salmoura tratada eletrolìticamente.

2 - CREDENCIAIS DO AUTOR -

O Autor do presente trabalho começou a participar de estudos relacionados com a produção de sal, na qualidade de Engenheiro-Químico da Comissão de Fiscalização para a COMPANHIA NACIONAL DE ÁLCALIS, grupo de trabalho instituído no Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico, em maio de 1 960, tendo por escôpo principal proceder a um levantamento da situação técnico-econômico-financeira da emprêsa, trabalho que se consubstanciou num amplo relatório dado a conhecer no Banco em princípios de 1 961. Nêsse Relatório um dos principais problêmas da emprêsa, o da produção própria de sal, foi analisado em profundidade, concluindo com uma recomendação para que se confirmasse a adoção do processo de combustão-submersa, anteriormente aceito pelo Banco como solução parcial dentro de um plano de auto-suficiência, a ser alcançado em fase posterior, quando da duplicação da fábrica para 200.000 toneladas anuais de barrilha.

A Comissão de Fiscalização dissolveu-se gradativamente, e o Autor do presente trabalho passou a servir à C.N.A. na qualidade de elemento requisitado para um período de um ano, com a incumbência de ser o Coordenador de uma nova Comissão Técnica (C-2), integrada por Engenheiros e Químicos, órgão êsse que funcionou até agôsto de 1962, época em que sua tarefa foi dada por concluída.

Foi no exercício da coordenação da C-2 que o Autor pôde melhor aprofundar seu conhecimento da usina de Cabo Frio, dos seus problêmas tecnológicos, das dificuldades a vencer na implantação e produção de sal em larga escala na área da fábrica. Os estudos realizados por aquela Comissão, consubstanciados em relatório de junho de 1 962, e pertinentes à questão sal e subprodutos, encaminharam, à Alta Administração da C.N.A., de então, recomendações que eram favoráveis à assinatura de um contrato visando a implantação de uma unidade de combustão-submersa, processo térmico de evaporação e cristalização, do qual deverão resultar, numa fase inicial, 400 toneladas diárias de sal, ampliadas numa segunda etapa para 600 toneladas por dia.

Êsse contrato foi assinado em novembro de 1 962.

De todos trabalhos com que se ocupou a C-2, merece destaque a ampla e livre discussão técnica que a mesma manteve com as firmas Nordac (combustão-submersa), Infilco (subprodutos) e Krebs - (recuperação de calor), escolhidas para implantar, em Cabo Frio, o esquêma que a própria C.N.A. elaborara. O projeto Infilco resultou contra-indicado pela C-2, que, em seu lugar, recomendou uma recuperação, simples e barata, apenas para o gêsso. O estudo com Krebs esbarrou no custo elevado do processo, recomendado (VELUT).

A discussão e o ajuste dos principais parâmetros tecnológicos envolvidos no esquêma sal e subprodutos, deram ao Autor a oportunidade de entrar na intimidade de outros problemas igualmente importantes para a fábrica. Entre êles, merecem destaque o do abastecimento de água dôce, o da obtenção de salmoura-bruta em quantidade compatível com a necessidade de sal, e a questão do calcário. Êsses aspectos serão tratados no curso do presente trabalho, pois nêles atuará, benèficamente, o nôvo plano.

O Autor foi, também, um dos representantes do BNDE no Grupo de Trabalho que funcionou em meados de 1 961, e do qual resultaram recomendações de forte protecionismo à C.N.A., através de mais decidida proteção alfandegária para a barrilha, a par de ter sua importação melhor controlada por um mecanismo de defesa anti-"dumping".

Desde 1 962 o Autor integra o Conselho Consultivo da C.N.A., sendo o único Engenheiro-químico dêsse importante órgão da Administração da Companhia. O Autor, bàsicamente, é funcionário do Laboratório da Produção Mineral, D.N.P.M., Ministério das Minas e Energia.

Foi no exercício da coordenação da Comissão Técnica C-2, que o Autor do presente trabalho vislumbrou aquilo que lhe pareceu ser uma sedutora possibilidade de equacionar o problêma do abastecimento de sal, mediante o desenvolvimento de uma idéia nova. Resultaria um nôvo esquêma global de obtenção de sal para a C.N.A., com reformulação de todo plano de fabricação, mediante diversificação de sua linha de produção. A exposição dêsse plano é o objetivo do presente trabalho.

3 - ANTECEDENTES DO PROJETO DA C.N.A. E OBSTÁCULOS AINDA A VENCER. CONSIDERAÇÕES SÔBRE SUPRIMENTO DE ÁGUA DÔCE, CALCÁRIO E SALMOURA BRUTA -

Dentre os diferentes setores industriais em que o Govêrno

brasileiro houve por bem intervir, na qualidade de agente empresarial, tomando a si todos encargos do jôgo econômico que uma grande indústria pode acarretar, o da fabricação de barrilha terá sido, seguramente, um daquêles que atendiam a justificativas mais acentuadamente ligadas à segurança nacional, isto porque substancial parcela da nascente atividade industrial brasileira não poderia ficar indefinidamente ao sabor dos fornecedores internacionais de barrilha, constituídos em impenetrável cartel produtor-distribuidor. Era um imperativo montar-se, no Brasil, uma unidade SOLVAY, produtora de barrilha, com capacidade suficiente para abastecer o nosso limitado, mas crescente, mercado interno.

O problema envolvia, no entanto, algumas dificuldades econômicas:

a) - a capacidade mínima exigida pelo processo SOLVAY para uma produção econômica, seria de 100.000 toneladas anuais de barrilha, ultrapassando em mais do dôbro o consumo brasileiro, na época;

b) - o vulto do investimento, determinado pelo pêso dos equipamentos e pela agressividade dos produtos químicos transformados, seria muito grande;

c) - a indústria de barrilha era indicada como uma das de menor "turn over" e rentabilidade.

Mas, não ficavam aí as dificuldades. O problema da localização da usina foi muito controvertido e a implantação da indústria em Cabo Frio foi inquinada de desastrosa, por brasileiros da área nordestina, os quais, à época do projeto (até 1 950), pleiteavam a construção da fábrica naquela região, atendo-se a um único critério, o da matéria-prima SAL, abundante naquelas paragens.

É um fato que o problêma do SAL em Cabo Frio se apresentou de difícil solução e, sòmente a partir de 1 962, vem encontrando um encaminhamento prático. O presente trabalho pretende ser mais um grande passo na resolução, em definitivo, dêsse assunto.

Por outro lado, alguns fatôres importantes para o estabelecimento de uma indústria de barrilha, como sejam os suprimentos de água dôce e calcário, embora se apresentassem muito convidativos em Cabo Frio, na fase de projeto, com a intensificação da produção vieram a se transformar em verdadeiros estrangulamentos.

A par de tôda essa gama de dificuldades, inerentes ao processo tecnológico, a C.N.A. viria a suportar uma tramitação inteiramente adversa na sua fase de importação e implantação dos equipamentos, que sòmente o empenho e a abnegação de um pugilo de bons brasileiros conseguiria vencer, em condições, por isso mesmo, altamente elogiosas.

Com a chegada dos anos sessenta, o país já descrente dadaquela iniciativa governamental, viu, finalmente, que o pior fôra vencido. A fábrica entrou a produzir um produto de excelente qualidade, mas, por estar super-capitalizada e não contar com matérias - primas a baixo custo, teve que o oferecer a preços bem superiores ao do similar estrangeiro, como de resto o fazem outras indústrias do setor privado, aqui sediadas, aquinhoadas com tôda sorte de facilidades, e alardeadas como exemplares. Eis porque a C.N.A., feitas tôdas as ressalvas cabíveis, pode ser ainda considerada uma emprêsa estatal vitoriosa, fàcilmente recuperável dentro de critério econômicos rígidos, devendo, para isso, corrigir alguns desajustes de seu esquêma de produção, inclusive o balanço térmico, todos êles passíveis de acêrto na ampliação da fábrica.

O principal problêma técnico da Álcalis situa-se, ainda hoje, na esfera da auto-suficiência em sal. Somando outros estrangulamentos que, ou já existem, ou se manifestarão no curso da ampliação da fábrica para 200.000 toneladas anuais de barrilha, fica formado o quadro das principais dificuldades técnicas a enfrentar. Três dessas dificuldades serão substancialmente contornadas, simultâneamente com o nôvo esquêma de produção de sal: suprimento de água dôce, calcário e disponibilidade de área de evaporação (salmoura bruta).

3.1 - Disponibilidade de água dôce.-

Nos primórdios dos estudos que conduziram à localização da indústria em Cabo Frio, admitiu-se pudesse a água dôce ser obtida, com abundância, por meio de uma rêde de poços artesianos, localizados na restinga da lagoa. Ocorrendo o fracasso dessa idéia, quando se teve de comprová-la na prática, apelou-se para uma adução feita a mais de 50km (Bacaxá), hipótese que a própria Comissão da Soda (1 943) considerava extremamente onerosa para o investimento inicial da emprêsa.-

A fábrica dispõe, contratualmente, de 6.500m^3 de água dôce por dia, ou seja, metade da capacidade nominal de adução, pertencendo a outra metade ao Govêrno do Estado do Rio, que a destina ao abastecimento das cidades da região, cujo consumo tem crescido assustado

ramente, e ao desenvolvimento industrial periférico à fábrica, que deveria resultar como conseqüência de sua implantação. Seu consumo global (vila-operária inclusive), ultrapassa, atualmente, aquela cota.

Os dados encontrados na literatura, relativos ao consumo de água dôce na fabricação de barrilha, são algo discordantes, e naturalmente cada usina tem o seu próprio balanço. Mas, nenhuma delas pode fugir a certos valores mínimos que resultam do processo Solvay em si, independentemente de outras considerações. Por exemplo, não há como recusar, para 300t/dia de barrilha, os seguintes insumos de água dôce: -

a) - para salmoura inicial (510 toneladas de sal)....	1.450 m^3
b) - para completar o líquido DS.....	1.550 m^3
c) - duas caldeiras a 45 toneladas/hora de vapor.....	2.160 m^3
Soma	5.160 m^3

Considerando que boa parte do item b) resulta de condensação de c), no meio de reação, e que além disso existe grande parte de vapor que retorna condensado à central termoelétrica, poder-se-ia admitir que 4.000m^3 cumpririam os itens a), b) e c) de um floxograma de consumo de água dôce. Como a disponibilidade é de 6.500 m^3, restariam 2.500m^3 para outros emprêgos não discriminados.

De qualquer forma, tem-se que admitir que pelo menos um acréscimo de 4.000 m^3 teria que ser providenciado no aumento da capacidade da fábrica para 600 toneladas/dia, ou 200.000 toneladas/ano, de barrilha.

Para a cobertura dêsse "deficit", o esquêma de produção de sal, objeto do presente trabalho, poderá contribuir com cêrca de.... 2.500 m^3, aos quais se somariam mais 1.300 m^3 provenientes da condensação da mistura gases/vapor de seis evaporadores de combustão-submersa. Vale dizer que a demanda mínima de nova água dôce estaria pràticamente resolvida através do próprio sistema misto de produção de sal (tratamento químico e combustão-submersa), restando aos projetistas reforçar a atual adutora, em vêz de serem obrigados a duplicar a linha, como já se admite em alguns setores da Companhia.

3.2 - Calcário e cal.-

Recapitulando o esquêma de produção da C.N.A., vamos encontrar que a fábrica foi projetada para produzir 100.000 toneladas/ano de barrilha, das quais 28.000 seriam convertidas em 20.000 toneladas de soda cáustica, restando 72.000 toneladas para colocação no merca-

do nacional de barrilha, estimado em 50.000 toneladas, na época do projeto.

A necessidade de cal para o programa acima implicaria numa capacidade de produção de cêrca de 85.000 toneladas/ano, o que se revelou tarefa realizável, até que com relativa folga, isoladamente por qualquer um dos dois fornos que a C.N.A. possui. Na prática, e sem forçar demasiado, os fornos da Companhia mostraram ter capacidade de produção de aproximadamente 110.000 toneladas/ano de cal.

Isto permitiu à C.N.A. planejar sua participação no mercado de cal para a indústria química, havendo mesmo lançado como seu primeiro produto uma excelente cal, que logrou fama e consumo pela qualidade, embora fôsse cara para o consumidor e pouco lucrativa para a Companhia.

A cal terminou por ser retirada do mercado tão cêdo a fabricação de barrilha atingiu, em meados de 1 962, uma produção elevada. Deveu-se êsse abandono do mercado fundamentalmente à baixa produtividade demonstrada pelos equipamentos de mineração de calcário (dragagem de conchas), a qual também resultou onerosíssima sob o impáto de salários incompatíveis com a economicidade de uma indústria dessa natureza. Devido a dificuldades técnicas surgidas com o calcário, pode-se afirmar que êsse passou a ser um dos estrangulamentos da fábrica de Cabo Frio, que caberá enfrentar e resolver ao cogitar-se da duplicação da usina de barrilha, para atender ao expansivo mercado nacional.

Ver-se-á, no final do capítulo 6, que o presente estudo, objetivando uma solução para a questão do SAL, e através de um plano de diversificação da produção da C.N.A., encaminhará uma sugestão comportando a possibilidade de pràticamente cobrir a demanda de cal para 200.000 toneladas de barrilha, sem a necessidade de trabalhar simultâneamente com dois fornos de cal, vale dizer, no momento dispensando a construção do terceiro forno, cujo custo, atualmente, seria da ordem de Cr$ 1 bilhão. Com efeito, o abandono definitivo do projeto de caustificação de barrilha para obter soda cáustica, a par de uma suplementação de cal por via de uma nova linha de produção, poderiam levar àquêle resultado auspicioso.

3.3 - Salmoura bruta e área de evaporação.-

Os dados anteriores dão uma idéia de dois dos maiores problêmas que uma reformulação de todo esquêma de produção da C.N.A. teria que equacionar, ao ensejo de um estudo visando a duplicação da fábrica para 200.000 toneladas de barrilha. No mesmo nível de im-

portância se situaria uma outra dificuldade, qual seja a da obtenção de salmouras brutas capazes de gerar uma quantidade de cloreto de sódio da ordem de 960 toneladas diárias, que a tanto atingiria o consumo para uma produção de 600 t/dia de barrilha.

A C.N.A. dispõe de uma área efetiva de evaporação de aproximadamente 900 Ha, que lhe pode proporcionar uma disponibilidade anual de cêrca de 1.000.000 de m^3 de salmoura bruta de 24/25° Bé, dado êsse ainda estimativo, porquanto a Companhia não conseguiu cubar devidamente a salmoura produzida num período corrido de um ano. Admitindo que o sal fôsse produzido a um consumo médio de 5 m^3 de salmoura de 25° Bé por tonelada, teríamos uma necessidade anual de, aproximadamente, 1.650.000 m^3 de salmoura.

Êste problêma, um dos mais sérios da C.N.A. , deverá ser contornado ampliando, na medida do possível, as áreas de evaporação solar, inclusive convertendo em áreas de evaporação as atuais de cristalização, e, por outro lado, aplicando como elemento de concentração de salmoura as sobras de calor que advirão da unidade de combustão-submersa.

Êste aspecto do problêma, se não encontraria uma solução total através do plano objeto do presente trabalho, pelo menos receberia, do mesmo, certa forma de colaboração, tornando menos chocante a diferença entre o volume de salmoura necessário e o que se supõe ser uma disponibilidade atual. Com efeito, a média de consumo de salmoura cairia, substancialmente, com a adoção do presente plano, pelo qual 1/3 do sal sairia do tratamento químico, a um consumo equivalente a aproximadamente 3.8 m^3 de salmoura a 25° Bé por 1.000 kg de cloreto de sódio. E como êsse sal seria beneficiado n'uma concentração próxima de 15.5° Bé, um cálculo baseado na necessidade de evaporação (sub-título 6.8) indica que, de uma ampliação da atual área, de 900 Ha para 1.520 Ha, cêrca de 228 Ha torna-se-iam desnecessários.

Os restantes 392 Ha teriam que ser resolvidos por ampliação da atual área, ou adoção de processos mais eficientes, inclusive aplicando o resíduo térmico, da mistura vapor/gases de combustão, dos seis evaporadores de combustão-submersa. Nos Capítulos 8 e 9, o problêma é abordado ao se encarar a possibilidade de industrialização das águas-mães da combustão-submersa.

Verifica-se, assim, que o nôvo plano de sal por tratamento químico teria repercussões altamente benéficas na solução dos três estrangulamentos analisados, tornando até difícil estimar, com realismo, o montante total das economias que proporcionaria à C.N.A., não só no ca

to do sal e subprodutos, conforme se demonstrará, como ainda nos investimentos que ficariam substancialmente aliviados.

4 - DIVERSIFICAÇÃO DA LINHA DE PRODUÇÃO DA C.N.A. CONSISTÊNCIA DE UMA ATUAÇÃO NO SETOR DOS DERIVADOS CLORADOS

A C.N.A. praticamente aufere sua receita de um único produto: a barrilha, cuja produção, comprovadamente, pode atingir 100.000 toneladas por ano, o que representaria um faturamento de aproximadamente Cr$ 12 bilhões (preços de dezembro de 1 963). Afora êsse produto, a C.N.A. andou vendendo regulares quantidades de cal (virgem e hidratada), atividade que teve de abandonar tão pronto a produção de barrilha se intensificou, e o problêma da mineração de conchas (dragagem) se constituiu em estrangulamento da fábrica.

Consoante os planos em execução pela Companhia, visando a instalação da unidade de combustão-submersa, e de acôrdo com uma recomendação da C-2 para que inicialmente se recuperasse tão sòmente o subproduto gêsso, mediante junção dos dois líquidos residuais da fábrica (do processo SOLVAY e da combustão-submersa), é possível contar com uma produção paralela de gêsso da ordem de 32.000 toneladas, vale dizer, um faturamento próximo de Cr$ 0,5 bilhões. Isto pôsto, pode-se quase afirmar que a C.N.A. é uma Companhia de um só produto, a barrilha, da qual lhe devem advir mais de 96% da sua receita.

Sabem, no entanto, as pessoas afeitas aos problemas da indústria química, que a fabricação de barrilha, pelo processo SOLVAY, dia-a-dia vai se tornando gravoso, não pelo aparecimento de um processo mais econômico, mas, sobretudo, pelo impulso que tem tomado a fabricação eletrolítica de cloro e soda-cáustica, a demanda cada vêz maior do primeiro dêsses produtos compelindo os produtos alcalinos - barrilha e soda-cáustica - quase que à condição de subprodutos da indústria de cloro.

Está claro que a macro-política da indústria química não obedece, pura e simplesmente, ao jôgo da evolução tecnológica. Os detentores dos cordéis que comandam o mercado de produtos químicos, não por acaso manejam os dois setores, o do cloro e o dos álcalis. A consequência lógica dêsse fato é uma bem graduada e controlada evolução dos acontecimentos para que a obtenção de barrilha, caso venha um dia a se processar, tendo a soda-cáustica como produto de transição, que isso não tumultue a rotina vigorante há mais de 60 anos, que consa -

grava o inverso, isto é, a barrilha como produto de transição na obtenção de soda-cáustica.

Os dados a seguir transcritos, pertinentes à indústria norte-americana, dão bem uma idéia da evolução da produção de soda-cáustica naquêle país, no período de 1 925 a 1 954:

Ano	Produção (t)	Eletrolítica	Via-barrilha
1925	500.000	145.000	355.000
1935	800.000	352.000	448.000
1954	4.000.000	3.400.000	600.000

Em face do progresso vertiginoso da produção eletrolítica, poder-se-ia dizer que a parcela obtida por via de barrilha, praticamente estacionou, o pequeno aumento havido provàvelmente tendo resultado da ampliação programada de antigas fábricas. As unidades existentes, representando grandes investimentos, não seriam abandonadas sumàriamente, e a barrilha destinada à fabricação de soda-cáustica seria, gradativamente, liberada para atender à ampliação de seu mercado próprio. Em regime de produção cartelizada, a transição da fase antiga para a futura, far-se-á, sempre, ordenadamente.

A fase futura, tudo indica, inclusiv a já existência de novos tipos de equipamentos, se caracterizará pela produção dos dois álcalis por processos eletrolíticos, incluindo uma carbonatação no caso da barrilha. E o cloro é o produto que vai comandar o mercado, a tal ponto que grande esfôrço tecnológico se desenvolve, com relativo êxito, ao que se conhece, para a obtenção de cloro sem simultânea produção de álcalis. Quem disso tiver dúvidas, consulte a literatura especializada, como, por exemplo, "Chemical Engineering" - maio de 1 953, artigo de Joseph Gordon, em que é estudada a evolução dêsse ramo da indústria química, ou o livro de James S.Sconce, "Chlorine, its Manufacture, Properties and Uses", ACS Monograph 154, edição de 1962, da Reinhold Publishing Corporation.

Corroborando o ponto-de-vista de que essa é a tendência, alinham-se, a seguir, alguns dados relativos à evolução dos preços dos produtos químicos mencionados. São dados para a indústria química nos Estados Unidos, extraídos de "Industrial Chemical", de Faith, Keyes e Clark, edição de 1 957.

	1 936 (US$/t)	1 956 (US$/t)
Soda-cáustica(anidra)	57.40	90.50
Barrilha.....	26.90	31.30
Cloro.....	47.40	68.40

A tendência do mercado dos três produtos justifica a franca expansão do processo eletrolítico, o qual produz os dois produtos cujos preços evoluem no sentido de uma crescente cotação. A barrilha, cuja produção resulta substancialmente do processo SOLVAY, é o produto cujo preço relativamente se deteriora. Dados mais recentes extraídos da revista "Chemical Engineering News", de setembro de 1 963, indicam a constância daquela tendência, para embarques representativos do ano de 1 961, excluída, portanto, a produção cativa não negociada pelos grandes consumidores produtores:

Produto		Quantidade (t)	Preço médio (US$/t)
Soda-cáustica(anidra)		508.000	82.65
	(lixivia)	4.500.000(est.)	não indicado
Barrilha	(densa)	1.829.000	33.66
	(leve)	1.577.000	33.16
Cloro	(líquido)	1.923.000	65.52
Ac.Clorídrico(global)		392.000	61.00
	(de síntese)	119.000	77.80

Se os dados acima dão apenas uma rápida idéia dos preços de comercialização dos produtos da linha que interessa à C.N.A., os que se seguem, extraídos da mesma revista, apresentam um panorama do crescimento da produção, a partir de 1 947, época em que a indústria já havia retomado o seu rítmo de produção para a paz. Em milhares de toneladas curtas, são os seguintes os dados da produção norte-americana:

Ano	Clorados		Soda-cáustica		Barrilha	
	Cloro	HCl	Lixívia	Anidra (b)	Leve	Densa
1947	1.443	442	2.103	493	2.206	1.629
1951	2.518	695	3.106	650	2.575	1.802
1960	4.637	900	4.971	545	2.238	1.998
1961	4.601	910	4.913	506	2.214	2.038
1962	5.143	1.057	5.462	531	2.295	2.173
1963 (est.)	5.400	1.070(a)	5.650	560	2.250	2.100

(a) - 140 são de síntese, partindo de cloro
(b) - parte por concentração de lixívia

Verifica-se:

1) - que os números são relativamente estacionários para a barrilha;
2) - bastante expansivo para soda-cáustica, onde há um aumento global de 2.596.000 para 6.210.000 toneladas;
3) - mais expansivos ainda para o cloro - ácido clorídrico, passando de 1.885.000 para 6.330.000 toneladas curtas. Cêrca de 700.000 toneladas dos clorados originam-se de recuperação de ácido clorídrico.

Por outro lado, um outro grupo de produtos químicos deve ser considerado para os fins do presente estudo. São produtos cuja análise interessaria tendo em vista a diversificação da linha de produção da C.N.A., a qual, de acôrdo com a opinião do Autor, e para atender às características do nôvo processo de tratamento, deveria corajosamente se orientar para o setor dos derivados clorados, onde se verifica o maior incremento da produção, acompanhada de maiores perspectivas de lucro. Vejamos algumas cotações (US$/t), apenas a título de orientação, pois, os dados procedem de fontes diferentes, e os critérios, ou a qualidade, podem não ser os mesmos:

Produto	Dados do livro de Faith/Keyes/ Clark		(a)James Sconce/ (b)Chem.Eng.News	
	1935	1956	1960/3	
Carbureto de cálcio (85-90%)	-	-	110,00	(b)
Acetileno.....	265,00(1)	406,00(1)	308,00	(a)
Cloreto de vinila..	220,00	220,00	180,00	(a)
PVC.....	1.140,00(2)	600,00	410,00	(a)(3)

(1) J.Sconce indica, sempre, valores menores, preço de gás-duto, US$. 209,00 (1956).
(2) Era ainda produzido em pequena escala.
(3) Preço estabilizado a partir de 1960.

Com relação ao produto acetileno, cabe transcrever alguns elementos extraídos do livro de James Sconce (pg. 785), feitas as naturais conversões de unidades:

Ano	Produção (t)	Preço US$/t
1952	187.000	160.00
1956	282.000	209.00
1960	360.000	308.00

Os dados acima indicam um violento aumento de preço do acetileno, o qual, antes de 1952, era estável, ao nível de US$160/t.

Os preços acima são aquêles que enfrentam um mercado de eteno(seu competidor em muitos processos químicos, inclusive na obtenção de vinílicos), a um preço estável de US$110.00/t, com uma disponibilidade, em 1960, de 1.800.000t. Conseqüência da violenta expansão do mercado dos dois hidrocarbonetos e da diferença de preços, a tecnologia se encaminha para a produção do acetileno via "cracking" catalítico de petróleo, devendo essa ampliação do consumo ocorrer preferencialmente na zona do golfo do México, onde se concentra a grande indústria petro-química dos Estados Unidos. Os preços, em ambos os casos, são vigorantes para fornecimentos em gás-duto.

O julgamento do presente trabalho, que envolve uma proposta de reformulação de todo esquêma de produção da C.N.A., abrangerá, também, a consideração de outros elementos de mercado, relativos a produtos para os quais não existem na literatura dados suficientemente comparativos ou expressivos, por se tratarem de produtos ou matérias-primas de tão baixo custo que sua cotação é mais função de sua distribuição do que de seu valor intrínseco. A questão prende-se ao custo dos produtos SAL e CAL.

Com relação ao primeiro, os dados são difíceis de situar. A própria literatura se omite nêsse particular, eis que se trata de matéria-prima básica, produzida quase que cativamente pelos consumidores, mediante a utilização de recursos naturais próprios, pelo menos pelos grandes transformadores.

Através de correspondência trocada com uma das maiores emprêsas dos Estados Unidos, a Diamond Alkali Co., a propósito do processo químico de tratamento de salmoura, objeto do presente estudo, pôde o Autor ser informado de que o preço do sal varia entre US$... 2,00 por tonelada, para o sal sob forma de salmoura subterrânea, devidamente tratado para os processos químicos, no local de sua extração, e US$7,00/tonelada, sólido, transportado a razoável distância.

O que foi dito para o cloreto de sódio é válido para a cal. Os dois produtos apresentam um consumo , nos Estados Unidos, da ordem de 20 milhões de toneladas por ano, mas os dados da literatura são escassos.

Poderia alguem indagar: E o que tem tudo isso a vêr com a indústria brasileira e com a C.N.A. em especial? É evidente que, às vêzes, o importante é produzir determinados produtos básicos de cuja importação e manipulações de mercado não podem ficar dependendo amplos setores da indústria nativa. No entanto, o cotêjo dos custos desta com os preços internacionais, salvo em casos excepcionais, de-

ve merecer tôda atenção dos projetistas industriais mais responsáveis.

No caso da C.N.A., o importante é considerar que, se o sal tivesse que continuar a ser abastecido do nordeste, êle custaria, à C.N.A., um preço convertido ao dólar atual (dezembro de 1 963), superior a US$50,00/t, e isto, não como resultado de seu elevado custo na fonte (tabelado), equivalente a cêrca de US$7,00 no nordeste. Custaria pouco mais de US$20,00/t o da zona salineira de Cabo Frio, incapaz, porém, de atender à demanda da C.N.A.

Quanto à cal, seus custos em Cabo Frio serão da mesma ordem dos do sal, resultante que é da calcinação de conchas dragadas da lagoa de Araruama, trabalho êsse caríssimo dada a pouca eficiência do equipamento de mineração, sua onerosa manutenção, assoreamento dos canais de acesso à área da fábrica, e mão-de-obra mais dispendiosa do que seria normal para uma indústria de base, como é a de barrilha. Embora de qualidade excepcional, muito melhor do que é exigido pelo processo SOLVAY, a cal produzida e consumida em Cabo Frio, atinge, segundo estimativa da própria C.N.A., Cr$ 25.000,00/t, equivalente, em dólares, a US$40,00/t.

Considerando que uma tonelada de barrilha consome cêrca de... 1.650kg de sal e 700kg de cal, fácil se torna constatar como e porque o preço da barrilha produzida pela C.N.A. atinge a cêrca de Cr$ ..... 120.000,00 por tonelada, ou seja, o equivalente a US$190,00 pelo câmbio oficial de dezembro de 1 963. No entanto, o preço razoável para o sal, dadas as peculiaridades de localização da fábrica de C.Frio, deveria se situar em tôrno de Cr$ 13.000,00 por tonelada (cêrca de US$... 20,00), mais ou menos o que paga a desenvolvidíssima e competitiva indústria química japonêsa, carente de sal, que importa de outros países.

O presente trabalho pretende divulgar uma mensagem de otimismo em relação ao destino da C.N.A. A grande fábrica implantada no Arraial do Cabo já conseguiu vencer a primeira e maior dificuldade : produzir para o consumo e assumir a responsabilidade do abastecimento de parte substancial do mercado nacional de álcalis. Seus custos são exagerados e podem parecer chocantes, mas em grande parte resultam de condições adversas, antepostas à sua marcha, já de si difícil. Que alguns cotejos entre os preços da C.N.A. e os equivalentes nos centros industriais mais desenvolvidos do mundo, não conduzam os derrotistas a uma condenação precipitada da emprêsa.

* * *

Feitas as considerações anteriores, tenha-se em conta que a produção visada pela C.N.A.: 200.000 toneladas de barrilha, lhe facultaria uma receita de cêrca de Cr$ 24 bilhões, aos preços de dezembro de 1963. Caso, simultâneamente, com a solução da produção de sal a baixo custo, a C.N.A. invadisse a área dos derivados clorados, passando a condição de produtora, entre outros subprodutos, de cêrca de 20.000 toneladas de PVC, seu faturamento mais que dobraria, fôsse a estimativa em dólares. Não seria tão satisfatório o resultado, calculado em cruzeiros, devido ao elevadíssimo preço de venda da barrilha nacional, inteiramente descompassado do preço internacional, pelas razões que já foram expostas.

Produção principal		Faturamento	
		Cr$ 1.000	US$ 1.000
Barrilha:	200.000t	24.000.000	6.700
PVC :	20.000t	13.000.000	8.200

Cabe, então, a seguinte indagação: Quem detém o contrôle da produção nacional do PVC? No Brasil a firma Eletro Cloro, pertencente ao grupo SOLVAY, belga, independentemente das imensas ampliações já anunciadas, comanda a produção do PVC, deixando a um outro competidor, a Geon (Matarazzo/B.F.Goodrich Chemical Co.) uma participação secundária no mercado, que está atualmente atendido (25.000t/ano, resina e composições), mas deverá duplicar em poucos anos.

Cumpre chamar a atenção para o fato de que êsse domínio é quase mundial, pois ocorre no Brasil como nos Estados Unidos, e, também, na Europa, onde o Grupo SOLVAY, o mesmo que detem o contrôle da fabricação de barrilha, é o "leader" nêsse setor industrial. É até interessante, com relação à fabricação do PVC, a transcrição de algumas afirmativas contidas no livro de James Sconcc, já invocado algumas vêzes.

Após referir que em 1 960 a capacidade de produção de cloreto de vinila, ou do polímero PVC, nos Estados Unidos, atingira ao nível de 1.4 bilhões de libras anuais (530.000 toneladas), o Autor informa (pg. 799), textualmente: "Overseas production facilities are increasing at an even faster pace. Japan is a major producer, and European nations (Germany, Italy, France, England, etc.) have been turning out PVC almost as fast as the United States. United States 1958 capacity was 490.000 tons per year compared to European capacity of ..... 414.000 tons per year. These figures mesh into the growth rate patterns of the entire plastics industry: 9.0% in 1956/7 and 6.8% in 957/8 for the United States, and 19.2% and 16.5% for Europe. Solvay is the major European source. Because manufacturing facilities need not

be complex, the inicial plant investments can be comparatively small, and the fabrication of resins is quite simple, plants are now springing up in much less developed areas of the World. The market for finished goods is almost untapped in sush areas".

A Eletro Cloro é indicada pela editora Banas (Química-1963) como estando industrializando 27.000 toneladas de cloro, tendo como principal produto o PVC, estando com a sua capacidade sendo elevada para 50.000 toneladas e com projetos para atingir 80.000 toneladas em 970. Entende o Autor do presente trabalho que a C.N.A., não por uma necessidade de estabelecer competição, mas para poder equacionar econômicamente sua produção de sal, deveria se imiscuir no setor dos derivados clorados, que constituem o ramo mais lucrativo das suas congêneres internacionais.

De qualquer forma, rebaixando substancialmente o preço do sal, e ingressando no mercado de derivados clorados, com especial ênfase na produção do PVC, por razões outras que aparecerão no curso do presente trabalho (emprêgo de acetileno produzido através do uso de carburêto de cálcio, tal como o faz a Eletro Cloro), a C.N.A. alcançaria, ràpidamente, uma situação empresarial substancialmente melhor do que aquela que desfruta atualmente.

5 - OPERAÇÕES FUNDAMENTAIS DO NÔVO PROCESSO DE TRATAMENTO QUÍMICO DE SALMOURAS -

A idéia de fazer o tratamento químico de salmouras brutas não é original. A firma francêsa Krebs & Cie., projetista do conjunto industrial montado em Cabo Frio, cogitou dessa possibilidade quando teve de enfrentar o problêma do abastecimento do sal para a C.N.A. Com efeito, a idéia de transformar uma salmoura bruta em solução de cloreto de sódio com a pureza recomendada pelo processo Solvay de fabricação de barrilha, foi objeto de estudos por parte de Krebs, que nessa tarefa envolveu duas outras firmas possuidoras de elevado conceito técnico: Dorr Oliver e Infilco, especialmente reputadas nos problêmas de tratamento de água, muito afim com o de beneficiamento de uma salmoura.

Essas firmas, em especial a Dorr, ao tentar equacionar o problêma, seguiram o caminho indicado pela literatura química, recomendando o uso de reagentes sódicos tal como se encontram no mercado, ou são encontrados no final das linhas de produção. Ora, esta forma de solução do problêma, através do reemprêgo intensivo da própria barrilha fabricada pela C.N.A., como reagente sódico, viria se revelar um

processo muito oneroso de produção de sal, pelo que foi abandonado como flagrantemente antieconômico.

O processo sugerido pela Dorr implicava na utilização de.... 13.8% de barrilha sôbre o sal produzido, isto é, 138kg por tonelada de sal, representando, portanto, uma diminuição da capacidade da fábrica igual a 13.8 x 1.7 = 23.4%, caso todo sal tivesse que provir dêsse processo ($NaCl/Na_2CO_3$ = 1.7). O valor dessa barrilha, utilizada como reagente químico de tratamento, representaria, a Cr$ 120,00 o quilo, cêrca de Cr$ 16.560,00 por tonelada de sal.

O esquêma Dorr previa, também, o emprêgo de 12.6% de cal, a qual, a Cr$ 25,00 o quilo, somaria mais Cr$ 3.160,00 por tonelada de sal, totalizando os dois itens pràticamente Cr$ 20.000,00, sòmente de reagentes químicos, com tendência a evoluir na medida em que subisse o valor da barrilha. O processo produziria um subproduto $Mg(OH)_2$, cuja pureza seria muito duvidosa, pois arrastaria tôda impureza introduzida no processo pela cal, e o tratamento deixaria passar algum sulfato para a salmoura tratada, o que se deve evitar.

Paralelamente à substancial diminuição da capacidade da fábrica de barrilha, ainda ficaria agravado o atual estrangulamento do setor de produção de cal. Como dito inicialmente, êsse processo, embora engenhoso em sua quimicidade, foi abandonado como anti-econômico, e também porque a própria Dorr o considerava de difícil contrôle operacional.

Uma condição era considerada indispensável pela Dorr. O tratamento químico não deveria contemplar uma salmoura tratada concentrada, pois no curso das precipitações e lavagens de precipitados, principalmente o do hidróxido de magnésio, a menos que se aceitasse uma evasão substancial de NaCl e dos reagentes, de outra forma a salmoura final seria diluída em função do líquido de lavagem intensamente empregado. Haveria, portanto, que contar com substancial quantidade de sal sólido para reconcentrar a salmoura resultante do tratamento químico.

Aquela condição, que de certa forma representou mais um obstáculo à aceitação do processo apresentado pela Dorr, hoje estaria cumprida com a instalação do equipamento de combustão-submersa, e seria utilizada a fundo no nôvo esquêma, pois em realidade qualquer tratamento químico implica em diluição da salmoura original. No entanto, não será nêsse detalhe que o nôvo esquêma terá seu maior atrativo.

Seu fundamento está na obtenção de reagentes sódicos mais baratos (primeira vantagem), os quais reagentes pela maneira de sua obtenção (eletrólise de salmoura) forçariam a C.N.A. por uma linha de maior diversificação de sua produção (segunda vantagem), de mais ele-

vada rentabilidade, permitindo, por outro lado, um ajuste geral de alguns fatôres de produção que hoje constituem problemas da C.N.A.(terceira vantagem).

No nôvo processo de tratamento químico, o efluente direto de uma bateria de eletrólise, do tipo diafragma, constituirá a parte mais importante dos reagentes químicos de tratamento. Os reagentes complementares, não sódicos, e não objeto de qualquer previlégio, seriam obtidos pelos processos normais de sua fabricação, ou pela utilização de um resíduo do processo SOLVAY, como é o caso do cloreto de cálcio, destinado à remoção parcial do sulfato presente na salmoura. De uma forma mais geral, não só os reagentes elaborados através da fase de eletrólise, como os demais, resultam altamente contaminados com cloreto de sódio. Mas, como o produto final é uma solução dêsse mesmo sal, todo cloreto de sódio trazido ao meio de reação como impureza dos reagentes se somará ao cloreto de sódio da salmoura bruta, com um efeito de nenhum modo desprezível no balanço ponderal do esquêma de tratamento químico.

Fazendo referência ao Gráfico I, as operações fundamentais do esquêma de tratamento seriam as que se seguem.

5.1 - Operação I - Remoção parcial do gêsso.-

Uma salmoura inicial, tomada num setor escolhido da área de salinas, seria composta com uma concentração de 15.5°Bé. Esta concentração foi cuidadosamente determinada para resultar numa salmoura beneficiada mais diluída, capaz de dissolver o sal sólido produzido em sete evaporadores de combustão-submersa, seis dos quais já são objeto de um contrato assinado em novembro de 1 962, com a firma inglêsa Nordac, projeto êsse em fase de montagem.

Essa salmoura, com suas impurezas principais de MgSO4, $MgCl_2$ e $CaSO_4$, receberia, num primeiro tanque reator, uma quantidade de líquido DS, residual do processo SOLVAY, o qual normalmente deve conter cêrca de 94 g/litro de $CaCl_2$ e 46 g/litro de NaCl, calculado para reagir estequiomètricamente com a $MgSO_4$ presente. O primeiro tanque reator deve ter dimensões avantajadas para permitir melhor contrôle da dosagem dos reagentes, o que é muito importante nesta primeira fase.

Dar-se-á uma substancial precipitação de gêsso, $CaSO_4.2H_2O$, atingindo cêrca de 60% do sulfato presente. A solubilidade do gêsso em água distilada é da ordem de 2.4g/litro a 0°C e 2.2g/litro a 100°C, passando por valores mais elevados na faixa intermediária de temperatura.

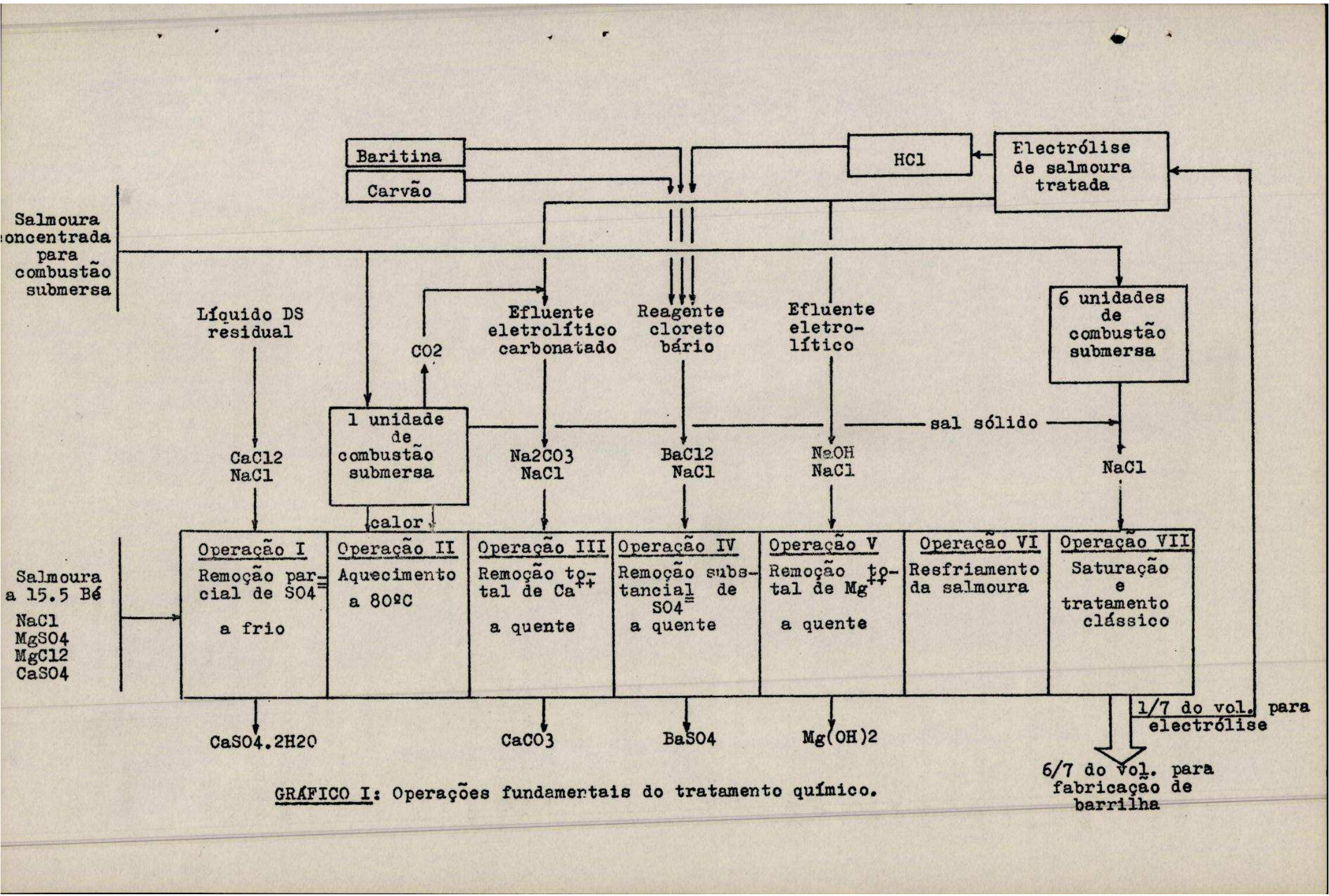
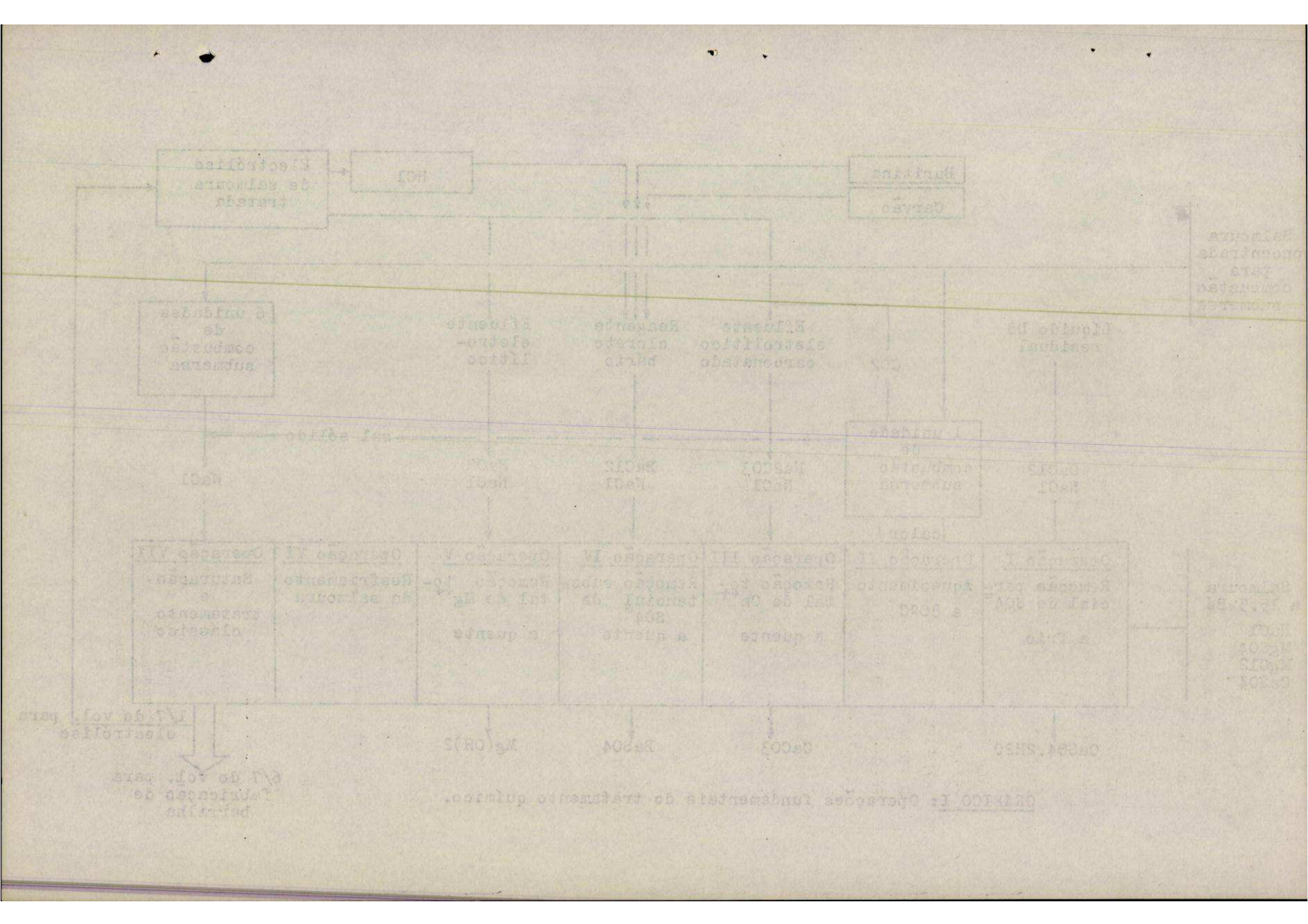


GRÁFICO I: Operações fundamentais do tratamento químico.



Em salmouras de cloreto de sódio, essa solubilidade cresce substancialmente com a concentração do NaCl, passa por um máximo, e, em seguida, diminui, situando-se em valores algo dependentes da temperatura.

Fato importante, ao examinar um gráfico representativo dessas solubilidades ("Sodium Chloride", Dale Kaufmann, pg. 330), é a circunstância da inflexão das curvas de solubilidade ocorrer numa faixa de concentrações e temperaturas, que deixa excelente margem para o estabelecimento de um plano de contrôle das reações químicas seguintes do processo. Com efeito, verifica-se que entre concentrações de NaCl de 8% a 20%, numa faixa de temperaturas de 15°C a 30°C, a solubilidade se fixa entre 7.0 e 7.5 g/litro, para anidrita em soluções de cloreto de sódio. Isto posto, fica fácil realizar a primeira precipitação, sabendo aproximadamente que quantidade de $CaSO_4$ permanecerá solúvel.

As condições eleitas para a primeira reação enquadram-se, rigorosamente, nas faixas de valores acima: - temperatura ambiente e salinidade de aproximadamente 15%, pelo que se considerou o $CaSO_4$ solúvel, igual a 7.2 g/litro (9.0g para o sulfato de cálcio hidratado ou gêsso).

5.2 - Operação II - Aquecimento da salmoura.-

A operação seguinte constaria de aquecimento do efluente proveniente da Operação I, de modo a elevá-lo a cêrca de 80°C, temperatura que se procurará manter nas três precipitações seguintes.-

Como o conjunto do tratamento químico poderia ter que ficar em área relativamente distante dos atuais pontos de disponibilidade de vapor, admitiu-se a inclusão no esquêma, de um evaporador de combustão-submersa, o qual se enquadraria como fornecedor de calor, sal sólido de presaturação em seguida ao tratamento químico, de água dôce e de CO_2, portanto com uma recuperação total de seus efluentes.

O aquecimento seria cumprido em duas etapas. Inicialmente, captando calor menos nobre da salmoura após sua última precipitação, por meio de um permutador de contra-corrente. Em seguida, mediante condensação num "scrubber", do vapor da mistura vapor/gases de uma unidade evaporadora de combustão-submersa.

Essa unidade seria exatamente uma sétima unidade, acrescida às seis já contratadas, e, eventualmente, poderia ser desnecessária, caso os tanques de tratamento-químico pudessem ficar instala-

dos próximos da bateria de combustão-submersa, da qual uma unidade seria destacada para os fins acima indicados. Outra possibilidade seria a salmoura em tratamento e já medianamente aquecida, ir até a bateria de combustão-submersa completar seu aquecimento, e voltar à área de tratamento-químico, utilizando tubulação devidamente isolada para calor.

5.3 - Operação III - Remoção total de Ca^{++}.-

Condicionada a salmoura sob tratamento, quìmicamente através da Operação I que bitolou a solubilidade do $CaSO_4 2H_2O$, e fìsicamente através da Operação II, que lhe trouxe aquecimento, receberia ela uma dose de efluente eletrolítico carbonatado, cuja composição, de acôrdo com o Gráfico II, seria a seguinte: Na_2CO_3 145 g/litro, NaCl 160 g/litro. Esta solução, aquecida na medida do possível, seria dosada de modo a satisfazer estequiomètricamente o ion Ca^{++} deixado passar como solúvel na Operação I, que removeu parcialmente o gêsso.

Com relação à dosagem desta solução, ela seria calculada para satisfazer exatamente o cálcio, mas com tendência para errar por excesso, de forma a deixar no efluente desta operação, preferìvelmente a resíduos de Ca^{++}, uma diminuta sobra de Na_2CO_3.

5.4 - Operação IV - Remoção de SO_4^{--} residual.-

Também condicionada pelo sulfato solúvel desde a Operação I, nesta seria removido, por meio de adição de solução de BaCl2, substancialmente o sulfato remanescente na salmoura. Não há qualquer inovação no esquêma de preparação dêste reagente. Apenas, o sulfato de bário intermediário seria dissolvido em salmoura de média concentração, com a finalidade de economizar água dôce.

Esta remoção de SO_4^{--} poderia ser total desde que a adição de BaCl2 pudesse ser controlada com exatidão. A solubilidade do $BaSO_4$, nas condições da reação, é bastante reduzida. A dosagem do BaCl2, contràriamente ao indicado no sub-título anterior, deveria ser feita com tendência para errar por falta, a fim de evitar excesso de reagente na salmoura final. Feita, porém, a dosagem, deliberadamente, com ligeira falta, a solução final conteria, equivalentemente, essa pequena carência, sob a forma de Na_2SO_4, do sulfato não precipitado.

5.5 - Operação V - Remoção total de magnésio.-

Tal como na Operação III, o preparo do reagente constitui objeto do privilégio de invenção, sendo seu principal ponto característico. O reagente empregado na remoção, pràticamente total do ion Mg^{++}, não é nada mais, nem menos, do que o simples efluente eletrolítico de uma bateria de eletrólise, trabalhando com solução purificada e concentrada de NaCl, reciclada do final da operação de tratamento clássico de salmoura. Êsse efluente, na temperatura que abandona as células de eletrólise (mais de 90°C), poderia ser encaminhado diretamente à salmoura proveniente da Operação IV, causando a precipitação imediata e completa do Mg^{++}, sob a forma de $Mg(OH)_2$.

Êsse efluente, considerando uma conversão ao redor de 50% do NaCl da solução saturada submetida a eletrólise, teria, aproximadamente, a seguinte composição: NaOH 113 g/litro, NaCl 165 g/litro. Em têrmos de NaOH, êsse reagente seria o mais barato que se poderia obter, considerado como resultante de uma simples, conhecida e única operação industrial: a eletrólise, das muitas que integram uma fábrica de soda-cáustica normal. A elevada taxa de NaCl, que não poderia acompanhar um produto normal, no caso presente não criaria qualquer problema, tendo em vista o objetivo visado.

A solubilidade do hidróxido de magnésio é mínima. O dosamento de efluente para a salmoura em tratamento poderia ser automàticamente controlado por processo potenciométrico, de forma a manter no meio de reação o pH adequado.

5.6 - Operação VI - Resfriamento da salmoura.-

Vimos, na Operação II, que a salmoura fôra aquecida a cêrca de 80° C para nossa temperatura serem cumpridas as três precipitações seguintes. A presente operação de resfriamento a cêrca de 40°C corresponderia à fase inicial daquêle aquecimento, como indicado, mais detalhadamente, no fluxograma de tratamento(Gráfico II).

5.7 - Operação VII - Saturação e tratamento clássico.-

Conforme já mencionado, qualquer processo de tratamento químico de salmoura tem que conduzir a uma solução de NaCl de menor grau Bé, não só pelo simples fato do tratamento implicar em remoção dos sais impurificadores, sem uma correspondente remoção de sua água de dissolução, como porque, em geral, os processos envolvem lavagens de precipitados, feitas com o fim de recuperar mais

cloreto de sódio.

Com efeito, considerando que a salmoura antes da última precipitação ficou reduzida a uma solução mista de cloretos de sódio e magnésio, tudo se passa como se a eletrólise fôsse feita diretamente sôbre essa solução de cloretos, deixando intáto o cloreto de sódio, e decompondo, apenas, o cloreto de magnésio, o qual, eletrolizado, reagiria com a água do meio, dando o hidróxido insolúvel e desprendendo hidrogênio, no catodo, enquanto o cloro se libertaria, no anodo.-

A solução se diluiria pela remoção do $MgCl_2$ sem uma correspondente eliminação de água do meio. Há, portanto, necessidade de saturar a salmoura com sal sólido, operação que, no caso do presente estudo, está estruturada para consumir todo o sal gerado em sete evaporadores de combustão-submersa. Para absorver todo êsse sal, a salmoura inicial sequer começaria saturada, mas, ao contrário, iniciaria o tratamento com uma concentração de apenas 15.5°Bé, como será melhor expôsto no Capítulo 6.

Procedida a saturação, a operação seguinte seria o tratamento clássico já existente na usina de Cabo Frio. Concluído o tratamento final, a salmoura tomaria os dois rumos indicados no Gráfico I, retornando ao tratamento químico aproximadamente 1/7 do volume, os outros 6/7 tomando o rumo do processo SOLVAY de fabricação de barrilha.

O Gráfico I traduz, de forma sumária, as operações envolvidas no tratamento químico. Afora as já comentadas, o Gráfico indica a reciclagem de parte da salmoura final e seu encaminhamento via unidade de eletrólise, onde se formará o efluente gerador dos dois principais reagentes, um dos quais carbonatado com CO_2 da combustão-submersa.

A unidade de eletrólise é a peça mais importante do conjunto. O ácido clorídrico nela gerado terá diversos destinos, mas parte será empregado na obtenção do reagente de cloreto de bário, usado na Operação IV.

O Gráfico I expôs os fundamentos do tratamento-químico, sem descer a detalhes de natureza ponderal. Tais detalhes, que envolvem a quimicidade de tôdas as reações, não só do tratamento-químico, como das atividades correlatas que se implantariam em Cabo Frio, são o objeto do Capítulo seguinte, no qual se apresentará um fluxograma de massas, tendo em vista determinar o dimensionamento de cada setor de atividade do plano geral (item 6.9).

6 - FLUXOGRAMA DE MASSAS DO TRATAMENTO QUÍMICO. CORRELAÇÃO COM A FÁBRICA AMPLIADA. NOVAS UNIDADES INDUSTRIAIS.-

O Gráfico I, objeto do Capítulo anterior, fundamentou as operações principais, integrantes do processo químico de tratamento da salmoura. O Gráfico II avança a análise do problema, penetrando mais intimamente no quimismo das transformações desejáveis, facultando, assim, aos profissionais especializados na matéria, uma visão de como funcionaria, em têrmos numéricos, todo o fluxograma do tratamento, bem assim suas relações com outras unidades do conjunto industrial.

O Gráfico II foi elaborado tomando por base o tratamento químico de um metro cúbico de salmoura de 15.5°Bé, considerando essa salmoura com a composição indicada pelas tabelas de Usiglio. A meta visada foi o aprovisionamento do sal para uma produção de..... 200.000 toneladas de barrilha, ou sejam, cêrca de 330.000t/ano de cloreto de sódio. Em consequência, a intensidade dos fluxos do Gráfico II, seria:

1.6	vêzes o	Gráfico	por minuto
96	"	"	" hora
2304	"	"	" dia
788.000	"	"	" ano (342 dias)

O sal contido na salmoura final enviada à fábrica de barrilha, proviria 1/3 do tratamento químico, e 2/3 do sal cristalizado, do processo de combustão-submersa. Em têrmos de produção anual... 110.000 toneladas de tratamento e 220.000 de combustão-submersa.

O Gráfico II congrega os dados numéricos dos seguintes setores de operação, que serão objeto de um comentário resumido:

1 - tratamento da salmoura a 15.5° Bé;
2 - inclusão de uma unidade de combustão-submersa no tratamento químico;
3 - recuperação de sal através da lavagem dos precipitados do $CaCO_3$, $BaSO_4$ e $Mg(OH)_2$;
4 - ligações do tratamento químico com a fábrica atual ampliada;
5 - unidade de eletrólise e fábrica de ácido clorídrico;
6 - fabricação de BaS e H_2S (ou Na_2S);
7 - fábrica de PVC e de leite de cal;
8 - apreciação sôbre água dôce e área de evaporação;

9 - resumo do esquêma de produção.

6.1 - Tratamento da salmoura de 15.5° Bé.-

Êsse tratamento, cujas operações fundamentais já foram objeto de consideração no Capítulo anterior (Gráfico I), aparece mais detalhado no Gráfico II. Verifica-se que o fluxo de salmoura, proveniente de um amplo tanque de condicionamento (densidade de 15.5°Bé), percorre sucessivamente os quatro tanques de precipitação, cruzando sôbre si mesmo no ângulo do quadrado central do Gráfico, no ponto em que está indicado um permutador de calor. Nêsse ponto, definem-se as temperaturas de precipitação, que são a ambiente para o gêsso, realizando-se as demais numa faixa de 75-80°C.

Como já foi referido no Capítulo 5, a precipitação do gêsso a frio pode fornecer o meio de se estabelecer um contrôle razoàvelmente preciso das duas reações subseqüentes, isto porque o sulfato de cálcio solúvel se situaria quantitativamente numa faixa bastante estreita, em função da qual seriam dosados os dois próximos reagentes.

O sulfato de cálcio solúvel atinge valores bastantes elevados no Gráfico II. Em relação ao sulfato total, a parte solúvel equivale a aproximadamente 40%, isto pelo fato da salmoura inicial ser volumosa. Em relação aos sáis totais do meio químico a contaminação de sulfato de cálcio é da ordem de 5%. Daí a necessidade de sua remoção nas duas reações seguintes. Fôsse a quantidade pequena e o mais certo seria a sua remoção numa única operação, pois inclusive a quantidade de precipitado sendo diminuta, não caberia pensar na sua recuperação econômica.

No entanto, ocorre exatamente o contrário. As duas reações :-

$$CaSO4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + CaCO_3 \quad (1)$$

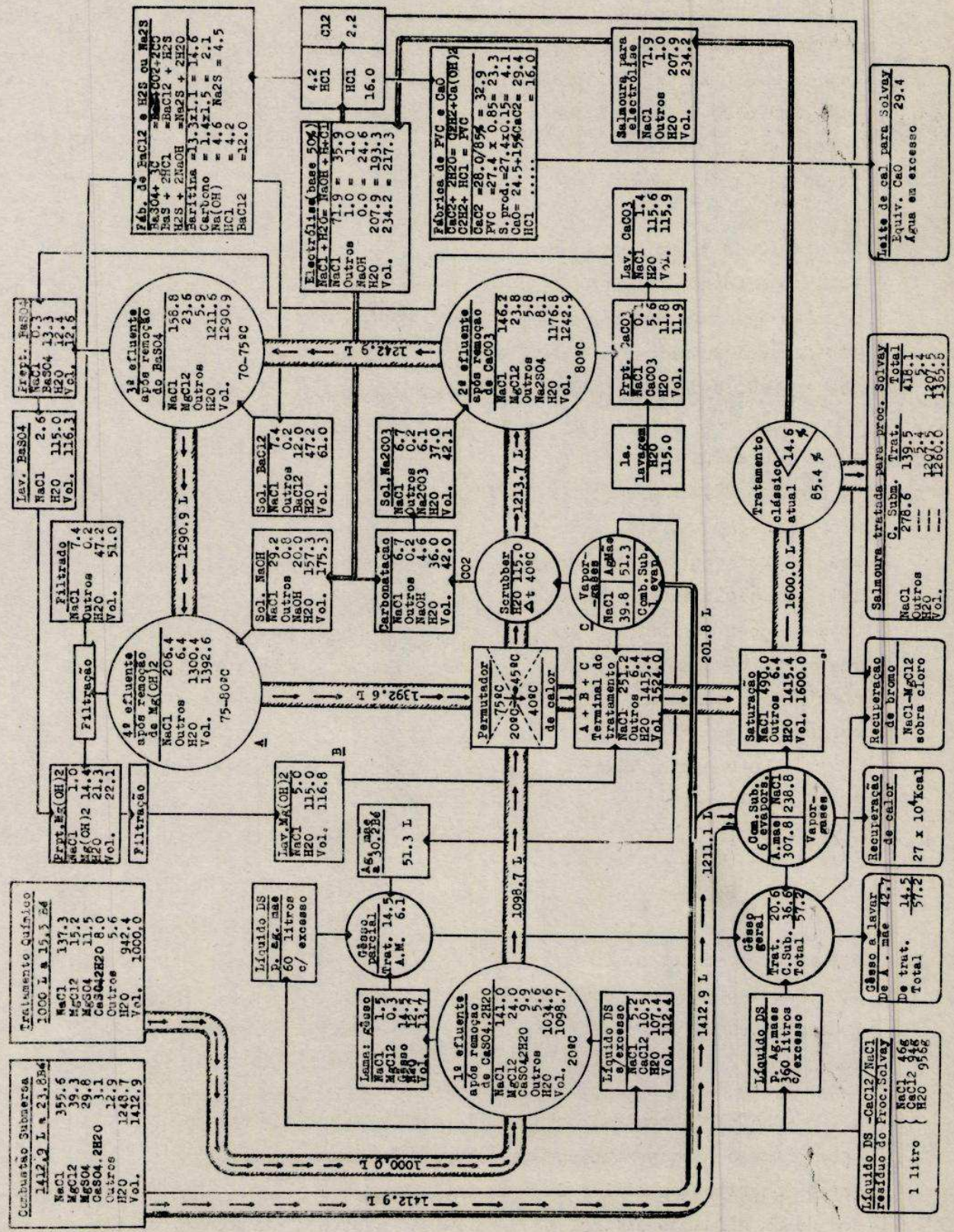
$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = 2\,NaCl + BaSO_4 \quad (2)$$

podem, separadamente, fornecer quantidades apreciáveis dos dois precipitados, a ponto dos mesmos poderem ser industrializados. É o que se indica no curso do presente trabalho, com especial ênfase no estudo econômico.

Na parte central do quadrilátero formado por três tanques de precipitação e um permutador de calor, encontram-se os reagentes que estão inscritos no pedido de patente, isto é, aquêles que são derivados de um efluente eletrolítico, e que se destinam à remoção, pràtica

GRÁFICO II

(fluxograma de massas)



mente total, de cálcio e magnésio. O outro reagente fazendo parte daquêle conjunto é o de cloreto de bário, o qual, caso tivesse que ser adquirido como tal, seria oneroso, mas que , nas condições do Gráfico II, seria razoàvelmente barato, pois, utilizado a meia fabricação, sem maiores rigores de purificação

Em capítulo à parte, se verá que a economicidade do emprêgo de cloreto de bário se traduzirá na transformação de sulfato de bário natural (baritina) em sulfato de bário precipitado ("blanc fixe"), com características suficientemente melhoradas para poder enfrentar o setor dos pigmentos como diluente de outros produtos mais caros, ou funcionar como carga de qualidade em várias indústrias. -

Ainda com relação ao quimismo dos precipitados, é importante frizar que a reação de remoção parcial de sulfato:

$$MgSO_4 + CaCl_2 = MgCl_2 + CaSO_4 2H2O \quad (3)$$

necessita ser conduzida de forma a dosar estequiomètricamente os reagentes, para que daí por diante o problema da remoção de cálcio e sulfato fique subordinada à característica de solubilidade do sulfato de cálcio em salmouras de cloreto de sódio (e cloreto de magnésio), mas em ausência de qualquer ion - comum a Ca^{++} ou SO_4^{--}. Nestas condições, torna-se fácil estabelecer os critérios de contrôle para as reações (1) e (2).

A última reação, de remoção de magnésio, não oferece qualquer dificuldade, aceitando bem um ligeiro excesso de reagente controlado potenciomètricamente, de forma a regular o pH do meio. O hidróxido de magnésio, resultante de uma precipitação nos moldes indicados no Gráfico II, será de uma pureza talvez exagerada para certos fins, como, por exemplo , para refratários. Nêste caso, certas adições de impurezas controladas, como por exemplo de hidróxido de ferro, intimamente disseminado no de magnésio, via solução de cloreto de bário (ferro da baritina), não ofereceria qualquer dificuldade.

Outra possibilidade que o esquêma oferece é a de precipitar o magnésio sob a forma de carbonato básico $(MgCO3)4.Mg(OH)_2.5H_2O$, o que poderia ser feito em pequenas quantidades, paralelamente à precipitação maior, usando recursos inteiramente disponíveis no esquêma, ou seja, usando quantidades calculadas de efluente eletrolítico carbonatado, e "in-natura". O carbonato básico de magnésio, embora de consumo incomparàvelmente menor de que outros derivados de magnésio, por outro lado alcança preços também muitas vêzes mais elevado.

O Gráfico II é suficientemente claro com relação às quantidades de reagentes em jôgo. Tudo se refere a 1 m^3 de salmoura inicial, tomada a 15.5°Bé, contendo estimativamente (tabelas de Usíglio)..... 137.3 Kg de NaCl. Cumprida a série de reações com reagentes que introduzem NaCl no circúito, ou que geram NaCl, bem assim as operações de remoção e lavagem dos precipitados, as quais de qualquer forma deixam escapar algum NaCl, chega-se a um resultado final estimado como de 139.5kg, num volume aumentado para 1.26 m^3.

Vale dizer que o fato de trabalhar com salmoura relativamente diluída, empregando líquido residual DS como primeiro reagente, apresenta um balanço positivo entre o sal ganho e o perdido no curso do tratamento-químico, havendo, em relação ao NaCl da salmoura inicial, um rendimento de 101.5%.

Os dados acima dariam uma equivalência em têrmos de salmoura de 25°Bé, a um consumo de 3.8 m^3/t de NaCl, em contraste com os consumos mais elevados de outros processos, por exemplo, de 4.8 a 5.0m^3 na combustão-submersa, sem tratamento químico, ou cêrca de 8 m^3 no caso de evaporação solar, consumo normal na região de Cabo Frio.

6.2 - <u>Unidade de combustão-submersa como integrante do esquêma de tratamento-químico.-</u>

A necessidade de elevar a temperatura da salmoura para realizar em melhores condições as três últimas precipitações e, eventualmente, a contingência de ter que instalar todo equipamento numa área afastada da atual fábrica, não accessível pelas linhas de vapor, levou ao exame da possibilidade de associar um evaporador de combustão submersa, exatamente igual aos que estão sendo montados, ao circúito de tratamento químico.

Os evaporadores de combustão-submersa são aparelhos que promovem a evaporação mediante aplicação direta à salmoura, de uma chama de óleo combustível. Resulta uma evaporação e concentração gradativas da salmoura, e conseqüente cristalização de sal, ao mesmo tempo em que se libera uma mistura de vapor/gases de combustão, cujas calorias constitui obrigação recuperar, embora não seja problêma econômicamente fácil de resolver.

A recuperação prevista para a mistura que será gerada na bateria de seis evaporadores já contratados para a C.N.A., baseia-se na circulação de volumosa corrente de água dôce e quente, cujo aquecimento se dará em torres de "scrubber", em contra-corrente com a mis-

tura de vapor/gases, da qual substancial parte de vapor se condensará. Essa corrente de água quente cederá, então, seu calor pouco nobre (cêrca de 83-84°C) a outros materiais necessitados de aquecimento. É fácil avaliar a precariedade dessa recuperação de calor, a qual constitui, de fato, o único ponto pouco convicente do processo de combustão-submersa. É sabido que o sucesso dêsse processo não se estriba na economia de combustível, mas sim em outros fatores.

Feita, porém, a recuperação térmica através do aquecimento de uma salmoura cuja diluição não constitua obstáculo, isto é, admitindo a condensação no "scrubber" sôbre a própria salmoura, as perspectivas de recuperação térmica se agigantam, ao mesmo tempo que o investimento cai verticalmente.

Resultarão do evaporador de combustão-submersa três efeitos benéficos ao tratamento químico:

a) - aquecimento da salmoura favorável às demais reações de precipitação;

b) - produção de sal sólido, necessário na fase de saturação da salmoura post-tratamento químico;

c) - simultâneamente, se criará uma disponibilidade de CO_2 na área de tratamento-químico, onde êle é desejável para a carbonatação de parte do efluente eletrolítico.

O conjunto que chamaremos de unidade de combustão-submersa ocupa a parte central do Gráfico II, num dos ângulos do quadrilátero formado com três tanques de precipitação, e inclui um evaporador, uma tôrre "scrubber", e um permutador de calor. Exatamente êsses equipamentos, com seus acessórios de movimentação e separação dos materiais tratados, constituem a bateria que a C.N.A. está montando, para uma produção estimável de 198.000 toneladas de sal por ano, num projeto que prevê a instalação de seis evaporadores.

Nêste Capítulo, se demonstrará, numèricamente, de que forma a unidade de combustão-submersa, igual em tudo às já contratadas, se enquadra com exatidão nas necessidades do tratamento-químico, dimensionado no Gráfico II.

No permutador de calor, o efluente da precipitação de gêsso recebe calor da salmoura que acabou de cumprir a última precipitação (remoção de $Mg.OH_2$), salmoura essa que poderá ter cêrca de 75°C. Considerando que a solubilidade do $CaSO_4$ aumenta substancialmente nas temperaturas moderadas, não haverá incrustação de gêsso

nas paredes do permutador, que trabalhará em condições excepcionais, praticamente sem interrupções de limpesa durante todo um ano. O volume dos dois líquidos cruzando no permutador: de 110 a 140 m^3/hora, pressupõe o emprêgo de, apenas, um dêsses aparelhos, pois está perfeitamente dentro da capacidade dos já encomendados.

Como conseqüência, a salmoura quente tem rebaixada sua temperatura para cêrca de 40°C, e estará pronta para receber o sal sólido destinado à sua saturação. Em contra-partida, a salmoura procedente da precipitação do gêsso pode, nessa operação, galgar uma temperatura de 40-45°C.

O aquecimento final desta salmoura vai se processar na torre de "scrubber", na qual se calculou que possa ocorrer uma condensação de 115kg de vapor por m^3 de salmoura de 19.5° Bé, alimentada no tratamento-químico. Os gases, já resfriados e lavados na saída do "scrubber", fornecerão CO_2 para carbonatação do reagente destinado à remoção de Ca^{++}, e, simultâneamente, o evaporador de combustão-submersa fará cristalizar 39.8kg de sal sólido, liberando 51.3kg de águas-mães de 30.2° Bé.

Em que pese um alongamento, talvez exagerado, da presente análise, podendo, inclusive, torná-la enfadonha, considerou-se que alguns parâmetros contratuais, relativos ao funcionamento dos evaporadores de combustão-submersa, deviam merecer consideração nêste ponto. Vejamos:

1) - Salmoura de alimentação..... 25°Bé
2) - Cristalização horária de sal..... 4.166 kg (100t/dia)
3) - Consumo de óleo combustível..... 208 kg/t de sal
4) - Evaporação de água..... 15 kg/kg de óleo

Dêsses quatro valores, os três primeiros são interdependentes, isto é, a capacidade horária de cristalização e o consumo de óleo por tonelada de sal, sòmente serão válidos se a salmoura de alimentação acusar uma densidade de 25°Bé. Por outro lado, a multiplicação dos três últimos fornece uma medida da capacidade evaporativa de cada evaporador, estabelecida para salmoura saturada:

4.166 x 208 x 15 = 13.000 kg de água/hora.

Examine-se a compatibilidade dêsses números com os que figuram no Gráfico II para saber até que ponto o ajustamento dessa unidade ao tratamento-químico constitui um acoplamento perfeito.

É um pormenor do contrato Nordac o fato de que a capacidade

de cristalização, de 4.166kg de sal/hora, é um dado teórico, pois há uma presunção, ou quase certeza, de que a salmoura de alimentação não poderá ser mantida em 25°Bé, em rítmo normal de produção e consumo de salmoura. Condições climáticas impediriam essa fixidez de concentração da salmoura alimentada na combustão-submersa.

Considerando que se fixou o fluxo horário do tratamento-químico como igual a 96 vêzes os números indicados no Gráfico II, a capacidade nominal de um evaporador daria para cristalizar 4.186kg/ 96 = 43,4kg de sal, trabalhando salmoura de 25° Bé. A indicação do Gráfico sendo de 39,8kg de sal, haveria, eventualmente, um não aproveitamento de capacidade evaporativa, igual a 3,6kg/ciclo, ou seja, uma quebra da capacidade cristalizadora de 8,3%.

Essa quebra da capacidade útil, ou em outros têrmos, excesso da capacidade nominal do evaporador sôbre os dados do fluxograma, possibilitou uma adaptação dos parâmetros de funcionamento do evaporador para valores mais realísticos, consoante a afirmativa anterior de que dificilmente a salmoura de alimentação manteria um grau de 25 Bé.

Cálculos de [illegible]ção levaram a um resultado bastante satisfatório, o qual pode ser traduzido na possibilidade do evaporador ser alimentado com salmoura de até 23.8° Bé (diluição da salmoura de 25° Bé com 6,1% de seu volume, de água), grau êsse de acôrdo com o qual, à plena capacidade evaporativa, (13.000kg de água/hora), a produção de sal seria de: 39,8kg x 96 = 3.820kg/hora.

Os parâmetros de funcionamento do evaporador de combustão - submersa, concentrando salmoura de 23.8°Bé a 30.2°Bé, passariam ao seguinte:

1) - Salmoura de alimentação..... 23.8° Bé
2) - Cristalização horária de sal..... 3.820kg (91.7t/dia)
3) - Consumo de combustível..... 227kg /t de sal
4) - Evaporação de água..... 15kg/kg óleo

Em resumo, mantendo a mesma eficiência de evaporação, igual a 3.820x227x15 = 13.000kg de água evaporada por hora, o consumo de óleo elevar-se-ia de 8.3%, isto é, de 208 kg para 227kg. Essas são condições e rendimentos, como dito anteriormente, mais prováveis de serem encontradas na prática, do que os dados teóricos do contrato, baseados em salmoura de 25°Bé.

* * *

Do ponto-de-vista do volume de condensado no "scrubber", o Gráfico II indica uma condensação de 115kg de vapor, o que representaria 115x96 = 11.040kg por hora. A disponibilidade de vapor na mistura vapor/gases de combustão é igual à soma da água evaporada da salmoura (13.000kg), mais o equivalente ao pêso do óleo queimado(11% de hidrogênio multiplicado por H2O/H2), ou sejam, 3.820x0,227 =867kg /hora. Total 13.867kg de vapor/hora.

A condensação seria, portanto, da ordem de 79% do vapor disponível, valor êsse bem compatível com um resfriamento na faixa de cêrca de 88°C (0.836kg de vapor/kg de gases) até cêrca de 60°C(.... 0.153 kg vapor/kg de gases), no "scrubber", em contra-corrente com uma salmoura chegando ao tôpo da coluna com 40-45°C.

* * *

Do ponto-de-vista térmico, a disponibilidade de calor liberado pela condensação de 115kg de vapor, daria para as duas seguintes utilizações:

a) - aquecimento da salmoura descendo pelo "scrubber":
1100 L x 0.91 x (80-45°C) x 1.11 = $3.88\ 10^4$ Kcal

b) - aquecimento da salmoura de 23.8° Bé, alimentação do evaporador de combustão submersa:
202 L x 0.86 x (80-20°C) x 1.19 = $1.26\ 10^4$ Kcal

$5.14\ 10^4$ Kcal

Como a queda de entalpia do vapor, de 88°C até condensado a 80°C, regula 565 Kcal/kg de H2O, teríamos, para 115kg, uma disponibilidade de $6,50\ 10^4$ Kcal, havendo, portanto, uma sobra de $1.36\ 10^4$ Kcal. Essa sobra daria para atender às perdas por dissipação da aparelhagem, perfeitamente dentro das previsões do contrato de funcionamento das unidades de combustão-submersa, respeitando, por outro lado, a condição de alimentar o evaporador com salmoura aquecida a 70-75°C.

Do expôsto, resulta que o chamado "scrubber" comportaria os dois fluxos a) e b), dos líquidos a aquecer, sendo que o segundo não se aqueceria na base de contato direto (característica do "scrubber"), mas sim circulando num feixe tubular (permutador de calor) colocado num ponto devidamente escolhido da tôrre, de modo a obter, para os dois líquidos, o máximo de aquecimento, eventualmente mais do que os 80°C fixados no cálculo acima.

Como se verifica, o ajustamento da unidade de combustão-sub-

mersa no esquêma de tratamento químico, é perfeito. A adaptação dos cálculos para salmoura de alimentação de 23,8° Bé, não é uma condição indispensável. É mais uma antecipação daquilo que acontecerá provàvelmente. Mas, fôssem outras as condições da salmoura, duas possibilidades existiriam:

1) - <u>receber salmoura de 25° Bé.</u> - Haveria um excesso de sal sólido (mais 8.3%) em relação aos dados do Gráfico II. Êsse sal formaria uma reserva, e eventualmente determinaria uma redução proporcional de todo tratamento químico.

2) - <u>receber salmoura de menos de 23,8° Bé.</u> - Nêste caso, haveria deficiência de sal sólido em relação ao Gráfico II. Deveria haver suprimento de sal de outra procedência para obter a saturação da salmoura tratada.

É evidente que a C.N.A. procurará seguir a 1ª hipótese, e trabalhar com salmoura de máxima concentração, com a qual gastará menor quantidade de óleo por tonelada de sal cristalizado.

6.3 - <u>Recuperação de sal através de lavagem dos precipitados de $CaCO_3$ $BaSO_4$ - $Mg(OH)_2$.-</u>

Tratando-se de um esquêma cujo objetivo principal reside na obtenção de NaCl purificado, era natural que o fluxograma apontasse uma recuperação de cloreto de sódio removido com os precipitados. Com essa finalidade, o Gráfico II indica, sob forma de um fluxo circundante dos três tanques precipitadores de $CaCO_3$, $BaSO_4$ e $Mg(OH)_2$, o circúito das primeiras lavagens dêsses precipitados, apresentando uma recuperação de NaCl da ordem de 3.6% (5.0/139.5) sôbre o sal resultante de tratamento químico.

O Quadro I, a seguir, resume os dados que serviram de base ao esquêma de primeiras lavagens, o qual atinge sòmente os três precipitados citados, visto que o mesmo tratamento para o gêsso, resultando da primeira precipitação, seria contra indicado.

Acompanhando no Gráfico II, inicia-se e termina-se a lavagem com um volume de 115 litros de água dôce, e o efluente final(B), contendo 5kg de NaCl, é encaminhado para a salmoura tratada (A), após rebaixamento substancial da temperatura desta, a partir do que todos os fluxos devem se reunir, inclusive o sal de pré-saturação(C), para abandonar a área do tratamento, a caminho da saturação.

QUADRO I

Solubilidade dos precipitados em salmoura, para fins de lavagem recuperativa do NaCl. Composição das lamas removidas do tratamento-químico, carentes de ulterior acabamento

	Precipitados resultantes do tratamento químico			
	$CaSO_4.2H_2O$	$CaCO_3$	$BaSO_4$	$Mg(OH)_2$
Solubilidade em água - g/litro	2.4	0.018	0.0038	0.04
Solubilidade em salmoura - g/litro	8.8/9.3	0.200	0.0400	0.40
Volume de sedimentação - L sol./kg precipt.	1.0/1.0	2.3/1.0	1.0/1.0	5.0/1.0(sedimentação) 1.5/1.0 (filtração)
Lama removida, antes da primeira lavagem:				
O precipitado	14.5	5.6	13.3	14.4
NaCl	1.5	1.5	1.5	10.8
Outros sais	0.3	-	-	0.2
H_2O	12.7	11.8	12.4	68.5
Volume do líquido	13.7	12.9	13.0	73.6
	Não objeto de lavagem	1a. lavagem por decantação		filtração lavagem filtração

As composições das lamas, depois da primeira lavagem, bem assim as dos efluentes dos lavadores, estão indicadas no Gráfico II. No presente estudo não se cogitou do acabamento dos subprodutos, vale dizer, ulterior lavagem, secagem e calcinação, no caso do magnésio.

O Quadro I resume os elementos que conduziram aos dados das composições sucessivas do líquido de lavagem, indicados no Gráfico II. O Quadro I justifica, também, a não lavagem recuperativa do gêsso, e, por outro lado, a quase obrigatoriedade de filtração do precipitado do $Mg(OH)2$, dado o grande volume do líquido retido por êsse precipitado, quando simplesmente decantado.

Conseqüentemente, quanto ao gêsso, o Gráfico II não indica lavagem alguma, apenas o encaminha para o setor de maior produção dêsse subproduto. Numa primeira junção, o gêsso de tratamento-químico se reune ao resultante das águas-mães do evaporador de combustão-submersa, na área dos novos equipamentos. Em seguida, o conjunto de gêssos parciais se encaminha para as proximidades dos seis outros evaporadores, onde haverá a maior produção do material.

É importante chamar a atenção para o fato de que os precipitados indicados no Gráfico II sofreram apenas uma primeira lavagem, devendo merecer um ulterior acabamento, com características especiais em cada caso.

Ainda com relação à precipitação do magnésio, poderia ela se dar sob a forma de carbonato básico, para o que as condições do conjunto de tratamento químico seriam excepcionais. As condições de lavabilidade melhorariam, bastando reforçar a carbonatação do efluente eletrolítico, utilizando a disponibilidade de CO_2 lavado, oriundo da combustão-submersa. Face à maior solubilidade do carbonato, aumentaria a contaminação com magnésio, porém a impurificação da salmoura com SO2/SO3 proveniente do enxôfre do óleo combustível, seria despresível, pois o CO_2 teria sofrido uma razoável lavagem na tôrre de "scrubber". Os gases sulfurosos, dissolvidos pela salmoura no "scrubber", seriam eliminados nas duas reações seguintes.

Finalmente, cumpre esclarecer um detalhe indicado no Gráfico II, segundo o qual o líquido da filtração da lama do precipitado de magnésio, isto é, salmoura já tratada, retrocede a um ponto do circuito para atuar como veículo e dissolvente para o reagente de bário, implicando em uma economia de água dôce que, de outra forma, seria usada. Essa manobra visa utilizar a capacidade dissolvente para o $BaCl_2$ que a salmoura não saturada de NaCl ainda possui.

6.4 - Ligação do tratamento-químico com a fábrica atual ampliada. -

A parte inferior do Gráfico II indica as seções da fábrica de barrilha que manteriam relação com as novas unidades industriais. São as seguintes:

a) - O líquido DS, disponível com grande abundância, foi adotado com a composição indicada por T.P.Hou ($CaCl_2$ - 94g/litro, NaCl - 46g /litro), muito embora se tenha conhecimento de que o DS de Cabo Frio é algo mais diluído. A influência dessa diluição no tratamento-químico é nenhuma. O Gráfico II indica as ligações com os setores de produção de gêsso, na área do tratamento-químico, e na futura área dos equipamentos de combustão-submersa, tudo de acôrdo com a recomendação da Comissão Técnica C-2. De importância apenas o fato de que o DS que vai precipitar o gêsso da salmoura de 15.5° Bé é alimentado para reagir estequiotricamente com o MgSO4 da salmoura. Nas demais precipitações o DS é adicionado em franco excesso (no Capítulo 9 se reexamina êsse aspecto do problêma.

O gêsso gerado na área do tratamento-químico atinge 20.6kg(sendo 14.5 do tratamento e 6.1 da combustão-submersa). Receberia tratamento final nas imediações da bateria de combustão-submersa, em conjunto com a maior quantidade gerada como utilização da água-mãe ali produzida.

b) - A salmoura tratada (A), diluída e substancialmente resfriada no permutador de calor, receberia ainda na área de tratamento, o líquido de lavagem dos precipitados (B), e o sal do evaporador singular de combustão-submersa (C). Em seguida, receberia, nas imediações dos seis evaporadores, o sal sólido capaz de levá-la à saturação.

c) - O tratamento "clássico" da salmoura saturada é a próxima etapa, a qual parece indispensável, principalmente devido às impurezas trazidas pelo sal sólido, pois o do tratamento-químico resultaria pràticamente puro. Procedido o tratamento-clássico, cêrca de 14.6% da salmoura tratada seriam reciclados para a área de tratamento-químico, e 85,4% rumariam para o processo SOLVAY. Poder-se-ia argumentar que o retôrno de 15% implicará em maior instalação de tratamento clássico. Em princípio, tal sobrecarga de volume é compensada por um sal misto menos carregado de impurezas, grande parte das quais ficou no tratamento-químico objeto do presente trabalho.

Os dados finais da salmoura destinada ao processo SOLVAY, indicam uma proporção de 1/2, isto é, 139.5 kg para 278.6kg, entre o sal de tratamento e o de combustão-submersa, sendo o des

ta resultante de sete evaporadores.

d) - As outras ligações indicadas no rodapé do Gráfico II, onde se situam os setores da atual fábrica, referem-se à recepção da cal (sob forma de leito), o que será comentado no sub-título 6.7, e a uma eventual instalação de recuperação de bromo (sub-título 9.1), que faria uso dos resíduos da combustão-submersa, purgados do sulfato (gêsso), e da disponibilidade de cloro líquido, que passaria a haver em Cabo Frio.

6.5 - Unidade de eletrólise e fábrica de ácido clorídrico.-

A inclusão de uma unidade de eletrólise no esquêma de tratamento-químico de salmoura constitui a novidade tecnológica que justificou o pedido de patente. Realmente, não há na literatura qualquer referência a tal processamento, embora tenha-se que reconhecer a simplicidade da inovação. A firma Krebs, projetista da fábrica de Cabo Frio, tendo que se pronunciar sôbre a exeqüibilidade do nôvo processo, reconheceu-lhe a originalidade, entre outras afirmações, sôbre a inoportunidade do processo em 1 961. Outro tanto fêz a em-prêsa norte-americana Diamond Alkali Co., ao lhe ser oferecida uma associação no uso da idéia, ainda na fase de patente. Reconheceu sua originalidade, achando simplíssima a idéia, assim como isenta de complicações técnicas, e entendeu que a mesma representava, sem dúvida, um processo de amplas possibilidades nos países em que o sal devesse ter origem marinha, o que não era o caso dos Estados Unidos.-

Referente à seção de eletrólise o Gráfico II indica apenas a composição e volume da tomada de salmoura, vinda do tratamento clássico, e do efluente eletrolítico a caminho dos precipitadores. É fácil imaginar o baixo custo dos reagentes sódicos (carbonato e hidróxido) assim obtidos, como produtos resultantes de uma fração de fábrica de soda-cáustica, pois, tendo em vista sua aplicação na obtenção de NaCl, dispensável se tornaria concentrar a lixívia para eliminar o sal não eletrolizado, e que inalterado se encontra no efluente eletrolítico.

O equipamento empregado na eletrólise tem que ser do tipo de células de diafragma. Em primeiro lugar, pelo fato de possibilitar uma elevada conversão de cloreto de sódio, que no Gráfico II se indica igual a 50%; e, em segundo lugar, por consumir êsse tipo de célula muito menos energia elétrica por tonelada de hidróxido de sódio, ou cloro, produzidos, condições essas que as células de mercúrio não atenderiam satisfatòriamente.

Assim sendo, a soda-cáustica, desde que se consiga aplicação para o cloro ou ácido clorídrico, ficará, a preço ínfimo, o que se refletirá no baratíssimo custo do sal. Êstes aspectos ficarão para Capítulo posterior, ao se abordar, sumàriamente, as possibilidades econômicas do nôvo conjunto de unidades produtivas, integrantes e conseqüentes do tratamento-químico da salmoura.

Em recente viagem aos Estados Unidos o Autor do presente trabalho teve ocasião de visitar os escritórios da firma Hooker Chemical Corporation, significativamente a maior fabricante de células de diafragma no mundo. Indagando do engenheiro que o atendia, quais as tendências da indústria, na opção entre células de mercúrio e de diafragma, a resposta foi categórica, dando ainda franca supremacia para as células de diafragma. De um folhêto técnico, ilustrativo dos mais modernos modêlos de células Hooker, foram extraídos os seguintes dados: "A demanda da indústria de derivados clorados tem suplantado qualquer expectativa da Hooker. A contar de 1959, tanto quanto 45 novas fábricas, sendo 12 fora dos Estados Unidos, foram instaladas com células Hooker, e mais cloro está sendo produzido nêsse tipo de célula do que em qualquer outro, em todo mundo. Calcula-se que 40% da capacidade instalada nos Estados Unidos para a produção de cloro está apoiada nas células Hooker". Como se vê, as células de diafragma são um equipamento que se mantem atualizado, respondendo por 75-80% da capacidade de produção de cloro nos Estados Unidos (J.Sconce - "Chlorine").

Transcreve-se, a seguir , uma tabela ilustrativa do comportamento das células Hooker, em seus tipos mais modernos, trabalhando com diferentes intensidades de corrente. Os dados da segunda coluna do Quadro II, isto é, os tipos S-3B ou S-3M, trabalhando com um mínimo de intensidade (15.000 ampères), poderiam conduzir a um consumo de apenas 2.310 Kwh/ton de soda-cáustica (corrente contínua apenas), com uma conversão de NaCl em NaOH pouco superior a 50%. As células de mercúrio consumiriam, no mínimo, 2.900 Kwh/t.NaOH. Trabalhando com intensidade máxima (30.000 ampères), o número de células pràticamente cairia à metade, mas às custas de um consumo bem mais elevado de energia, cêrca de 2.800 Kwh)/t de NaOH. O consumo de eletrodos e diafragmas resultaria mais elevado a plena capacidade. Pelo menos os diafragmas , informou o engenheiro da Hooker, poderiam ser fabricados no Brasil, de acôrdo com desenhos e especificações daquela emprêsa.

Área da sala de eletrólise.-

O Gráfico II indica uma necessidade de 24.6kg de NaOH por ci-

QUADRO II - Células Hooker

Typical Operating data

	Type S-1			Type S-3B or S-3M		
Electrical Data						
Current, Amperes	10,000	15,000	20,000	25,000	27,000	30,000
Current Efficiency, percent	96.0	95.5	96.0	96.0	96.0	96.0
Voltage per Cell, Circuit Average	3.75	3.25	3.50	3.75	3.85	3.95
Power DC KWH/short Ton Cl2	2679	2335	2500	2680	2750	2820
Chlorine						
Production, lb/Day/Cell	672	1003	1344	1680	1814	2016
Caustic Soda						
NaOH Production, lb/Day/Cell	758	1131	1516	1895	2047	2274
Salt Caustic Ratio, lb NaCl/lb NaOH	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
NaOH in Cell Liquor, Percent	10.9	11.0	11.2	11.4	11.5	11.6
NaOH in Cell Liquor, Gm/Liter	135	136	140	143	144	146
Temperature of Catholyte, ºC	93	87	94	97	98	99.5
Evaporation Req'd for 50% NaOH, lb H20/lb NaOH	5.7	6.0	5.7	5.3	5.0	4.8
Hydrogen						
H2 Production lb/Day/Cell	19.7	29.5	19.4	49.2	53.2	59.1
H2, Cu. ft/day/cell at 760mm 0ºC	3510	5265	7020	8775	9480	10.530
Graphite						
Pounds of Graphite/short ton of Cl2	6.7	7.0	6.3	5.3	5.3	5.3
Anode Life, Days	340	430	355	340	310	280

Diaphragm Life - 2 or 3 Diaphragms are used during the Life of an Anode
Typical Analyses: Chlorine: 97.5% Cl2, 0.2 to 0.4% H2, 1% CO2, 0.5% O2 by Volume
Hydrogen: 99.8 to 99.9% H2 by volume
Caustic 0.1 part NaClO2/100 parts NaOH
Brine Feed: 26.6% NaCl, 322 Gm/Liter NaCl 65 - 75ºC

Nota: 2335 KWH/short ton Cl_2 = 2310 KWH/1000 kg NaOH

clo. Considerando 2304 vêzes o ciclo por dia, a necessidade de soda-cáustica atingiria 56.700kg/dia, ou 125.000 lb/dia. A tarefa seria realizada por 110 células trabalhando a 15.000 Amp. ou 55 células a .... 30.000 Amp. Como cada célula ocupa uma área de 1.4mx1.6m, caso se considerasse uma margem de 2 vêzes a superfície da célula para circulação, a área da sala de eletrólise, no caso de trabalhar a 15.000 Amp./célula, teria:

$$110 \times 1.4m \times 1.6m \times 3 = 740\ m^2$$

vale dizer, uma sala de 25m x 30m, muito menos que o estimado por Krebs quando consultada a respeito.

Consumo de óleo-equivalente:

Uma outra conclusão muito favorável resultaria de uma estimativa do consumo de óleo combustível, na hipótese da energia elétrica ser gerada por ampliação da central termoelétrica, com turbinas de condensação, para o que existem boas condições em Cabo Frio:água fria abundante. O Gráfico II indica uma necessidade de 24.6kg de NaOH para uma liberação de 139.5 kg de sal de tratamento-químico. Considerando um consumo de 290g de óleo/Kwh, e 2310 Kwh/t de NaOH (corrente contínua apenas), chegaríamos a um gasto, por tonelada de NaCl tratado:-

$$1.000 \times \frac{24.6}{139.5} \times \frac{2.310}{1.000} \times 0.29 = 118 \text{ kg de óleo.}$$

Comparando êsse consumo com a demanda ideal na combustão-submersa, igual a 208kg de óleo, no caso da salmoura de alimentação acusar 25° Bé, a vantagem é muito grande. É fácil demonstrar (Capítulo-8 - Quadro V), que o consumo na combustão-submersa ainda subiria a.... 224 kg/t se a alimentação fôsse feita a 24° Bé, e a 241 kg/t se a 23° Bé. Êsse consumo ainda mais se elevaria se, de acôrdo com idéia antiga, a salmoura viesse a ser prèviamente tratada com líquido DS, para remoção de gêsso antes da cristalização de NaCl.

O cotêjo, na base do consumo de óleo, é bom ficar claro, não implica em condenação sumária aos equipamentos de combustão-submersa, eleito em competição com outros processos de cristalização térmica, pois a necessidade de sal sólido é uma contingência do tratamento-químico eletrolítico, como seria de qualquer tratamento-químico que visasse evitar a cristalização.

Ácido clorídrico e cloro.-

Com relação à produção de ácido clorídrico, sua quantidade máxima correspondente aos 24.6 kg de NaOH gerados na eletrólise, seria de 22.4 kg, numa conversão de todo cloro. Tal conversão, com rendimento de 100% sôbre o cloro, sòmente seria possível dispondo de um excesso de hidrogênio (cêrca de 10%).

Como o cloro é o elemento mais valioso, seu aproveitamento total é indicado à base de uma transformação de 90% em HCl, e 10% em cloro líquido. Com êste procedimento criar-se-ia o excesso de hidrogênio necessário ao ótimo rendimento na síntese do ácido clorídrico.

Resulta, então, a seguinte distribuição dos produtos dêste setor, indicados no Gráfico II, que tem por base 1 m^3 de salmoura de 15.5°Bé: 2.2 kg de cloro líquido e 20.2 kg de HCl, dos quais 4.2kg(20% incluindo os ácidos mais fracos) iriam para uma unidade de produção de cloreto de bário ($BaCl_2$) e gás sulfídrico (H2S), ao passo que 16.0 kg iriam ter destino mais nobre, no Gráfico II indicado para uma fábrica de PVC (18.000t/ano de cloreto de vinila), a qual será objeto de comentários no capítulo seguinte.

Nos têrmos de um dimensionamento que estabeleceu as capacidades diárias das unidades fabris como iguais a 2.304 vêzes o Gráfico II, a fábrica de HCl seria dimensionada para 46.5 t/dia, e a unidade de liquefação de cloro para 5 t/dia.

6.6 - Fábrica de cloreto de bário e sulfeto de sódio.-

A fábrica de BaCl2 é uma conseqüência da solubilidade relativamente grande do $CaSO_4 2H_2O$, em salmouras de cloreto de sódio (vêr 8.2-A/B), do que resultaria, na prática, ser o sulfato da salmoura bruta só parcialmente removido através da adição de líquido DS (cloreto de cálcio). Daí a necessidade de remover mais ion SO_4^{--}.

As reações indicadas no Gráfico II tem caráter meramente recapitulativo daquilo que se pratica na fabricação de $BaCl_2$: redução de baritina com carvão e ataque do sulfeto de bário bruto com ácido clorídrico, dando $BaCl_2$ e H_2S. O cloreto de bário seria lixiviado com uma salmoura de média concentração, já devidamente purgada de suas impurezas (no Gráfico II indica-se o filtrado do precipitado de $Mg(OH)_2$, cuja composição é a mesma do efluente do tanque respectivo, portanto disponível em grandes quantidades), retornando tudo ao circúito no tanque de precipitação de BaSO4.

Alega-se, na literatura, que certos processos químicos, como

os de tratamento de água, ou salmoura, não utilizam os sais de bário por onerosos e tóxicos. No presente esquêma de purificação de salmoura, acredita-se que o emprêgo de $BaCl_2$ não oneraria o processo, pelas seguintes razões:

a) - o reagente seria obtido a meia fabricação, sob forma de solução não necessàriamente dotada de grande pureza. Cairia o custo, e a toxidez, por via respiratória, seria substancialmente reduzida, dado o estado de permanente umidade do sal;

b) - do seu emprêgo em larga escala, em operação separada, resultaria um subproduto de indiscutível valor vendável, conhecido na literatura como "blanc fixe" (precipita com partículas de 0,5 a 2 micra) pigmento hoje largamento substituído pelo branco de titânio, do qual, no entanto, é o diluente mais indicado, além de ser uma carga de qualidade em várias indústrias de grande produção;

c) - tôdas as facilidades existiriam para sua fabricação e uso, imediato e local, sob forma de uma simples solução rica em $BaCl_2$, a saber: ácido clorídrico, produzido no conjunto industrial, eventualmente líquidos clorídricos residuais; facilidade de recepção, por terra ou mar, do minério (baritina), que é produzido em elevada tonelagem na ilha Grande (fácil embarque), na foz do rio Maraú, região de Camamú, Baía. O produto já é vendido pulverizado e ensacado, sendo seu maior consumidor a Petrobrás, que o aplica no preparo de lamas densas, usadas na perfuração de petróleo.

O minério baiano é de muito boa qualidade, mediando 96% de $BaSO_4$, com pequena inclusão de sílica e teor variável de Fe_2O_3, e nenhum cálcio, o qual, se fôsse exagerado, reintroduziria êsse elemento na salmoura, já em final do tratamento. Verifica-se que a utilização do minério é não sòmente favorecida em todos aspectos, como a C.N.A. poderia até procurar tipos de baritina ferruginosa, mais barata, cujo ferro se transferiria à salmoura, e, subseqüentemente, ao precipitado de $Mg(OH)_2$, contaminando-o de forma ideal, caso se destinasse ao fabrico de periclase para refratários.

Simultâneamente, o $BaSO_4$ precipitado de uma salmoura, já bem trabalhada a essa altura, poderia resultar num produto bem mais valorizado que a baritina natural, com a qual iria concorrer, principalmente, no mercado de tintas. É fácil admitir que o $BaSO_4$ precipitado viesse a valer 3 a 4 vêzes o produto natural, apenas seu mercado em volumes da ordem de 10.000 toneladas por ano (788.000 vêzes o Gráfico II) poderia constituir problema, em que pese a grande quantidade de

pigmentos e cargas de qualidade já consumidas no país. Como último recurso, esgotadas tôdas as possibilidades comerciais, a sobra de produto beneficiado poderia retornar ao processo de redução, substituindo a baritina comprada.

Com relação ao destino do H_2S, as possibilidades seriam: -

a) - o Gráfico II não indica, mas seria possível, a transformação dêsse gás em enxôfre elementar, cuja produção, no entanto, ficaria condicionada à pequena disponibilidade de H_2S, equivalente a cêrca de 1.450 t/ano, ou 4.2 t /dia de enxôfre. Fôsse a produção maior e a combustão controlada do H_2S a enxôfre, ou mesmo ácido sulfúrico, justificaria a aceitação de mais êsse setor tecnológico;

b) - uma segunda possibilidade seria a fixação do H_2S em um álcali, para formar o sulfeto de sódio ou de cálcio, melhor o primeiro que dispõe de mercado em expansão no setor dos cortumes onde alcança elevados preços. Para formar o Na_2S, possível seria, nas condições do presente trabalho, ampliar um pouco a obtenção de efluente eletrolítico, concentrá-lo para remoção de NaCl, e na lixívia de soda-cáustica resultante absorver o H_2S. O NaCl separado voltaria ao consumo da fábrica de barrilha.

O procedimento indicado em b) esbarraria, no entanto, em algumas dificuldades, pois a lixívia de Na_2S, destinada à venda, teria ainda que enfrentar nova fase de concentração, para se enquadrar nos índices do produto de melhor especificação para o mercado consumidor, o qual acusa 60-62% de Na_2S. Para chegar a essa concentração, a soda-cáustica teria que iniciar a fase de reação com o H_2S, trazendo não mais do que 15% do seu pêso de água, e, em tais condições, a boa soda-cáustica seria o produto anidro, ao qual se adicionaria a água apenas necessária.

Seria, então, o caso de utilizar, nêste setor da produção, soda cáustica importada, a razão de 4.6kg de NaOH por ciclo do Gráfico II, para neutralizar todo H_2S. Em têrmos de importação de NaOH sólida, esta seria de cêrca de 3.620 t/ano, produzindo 3.500t/ano de Na_2S (5.700t/ano, sob a forma de lixívia de 60-62%). Trabalhando com soda importada, não seria ampliada a disponibilidade de HCl/Cl_2.

T.P.Hou, no seu livro "Manufacture of Soda", que é o clássico nêste assunto, informa que o processo SOLVAY requer o uso de apreciáveis quantidades de sulfeto de sódio, podendo chegar a um valor entre 0.1 e 0.2% sôbre a barrilha produzida, vale dizer, por têrmo mé-

dio, umas 300t para uma produção de 200.000t de barrilha. O consumo deve aumentar no caso da fábrica receber amoníaco sob forma de sulfato de amônea, pois, em recebendo sob forma de amônia líquida, em geral esta contém algum sulfeto e bisulfeto de amônia, então a necessidade de adicionar mais sulfeto diminui. Diminui, também, quando a salmoura é muito rica em magnésio. O Autor não conhece exatamente a situação na C.N.A., nêsse particular, mas uma solução mais econômica poderia ser tentada para fixar o sulfeto que se destinasse ao uso local, por exemplo, fixação do H_2S com a própria amônia líquida, ou simples dissolução em uma fração da salmoura, fora do circuito da eletrólise, com a qual interferiria.

6.7 - Fábrica de PVC e leite de cal.-

No Gráfico II uma fábrica de PVC e cal tem dimensionamento equivalente a uma produção teórica, estequiomètricamente calculada para um consumo de 16.0kg de HCl por ciclo, correspondente a 27.4kg de PVC e 24.5 de CaO, envolvendo, nas mesmas bases, um consumo de 28.0kg de CaC_2 puro, tudo na base das reações seguintes:

$$CaC_2 + H_2O = C_2H_2 + CaO$$
$$C_2H_2 + HCl = CH_2 = CHCl \text{ (cloreto de vinila)}$$

Como, no entanto, o carbureto de cálcio não atende a uma pureza de 100%, mas, ao contrário, é uma fusão de CaC_2 em CaO, na base de 85% de CaC_2 (pode chegar a 93%), e a reação de síntese do cloreto de vinila também se efetua com rendimento em tôrno de 85% (15% de outros subprodutos), os valores por ciclo passariam a ser:

CaC_2	=	28.0 / 0.85	= 32.9 kg
CaO	=	24.5 + 32.9 x 0.15	= 29.4 "
PVC	=	27.4 x 0.85	= 23.3 "
PVC-subprodutos		27.4x0.15	= 4.1 "

Em têrmos de produção anual (788.000 vêzes o ciclo), teríamos 18.360t de PVC, 3.150t de subprodutos e 23.160t de cal, esta sob forma simplesmente hidratada (processo sêco), ou de leite de cal, dependendo do equipamento de fabricação de acetileno.

A escôlha desta linha de atuação, via-fabricação de PVC, com carbureto de cálcio (a mesma utilizada pela Eletro Cloro), fecha completamente o ciclo de produção, não deixando resíduos inservíveis, ao

mesmo tempo somando tentos no esquêma global da C.N.A.

Vejamos de que forma se refletiriam os resultados dêste esquêma industrial no plano da C.N.A.:

a) - Um dos estrangulamentos da fábrica de Cabo Frio se encontra no setor de cal, como já foi examinado anteriormente. Tão sério é o problema da mineração e preparo das conchas, que a C.N.A. cogita de comprar calcário, problêma difícil de resolver, tendo em vista a localização de um fornecedor para quantidade e qualidade adequadas. Por outro lado, quando se transporta calcário desloca-se 1.780kg por tonelada de CaO, e na calcinação consome-se de 140 a 160 kg de óleo combustível por tonelada de CaO. Em contrapartida, a produção de cal por via de carbureto de cálcio não consumiria óleo combustível, e representaria um deslocamento de apenas 1.120kg por tonelada de CaO. As duas grandes fábricas de carbureto estão situadas em Santos Dumont (Minas Gerais - Comp.Brasileira de Carbureto de Cálcio), e Barra Mansa (E.do Rio - White Martins/Union Carbide), nos troncos rodoviários por onde corre todo transporte, ocioso, que vai a Cabo Frio buscar a barrilha da C.N.A., para o mercado daquêles Estados. Existe capacidade ociosa de produção de CaC_2 para o nôvo consumo aqui previsto.

b) - A C.N.A. conta com dois modernissimos fornos rotativos para a calcinação das conchas da lagoa. Cada forno pode trabalhar a uma capacidade já comprovada de 320t de CaO por dia. Considerando a ótima qualidade do calcário de concha, o consumo de CaO poderia ser de 644kg/t de barrilha, contra índices de 700kg para um bom calcário, e até 812kg para um calcário dolomítico (T.P.Hou, pg. 103). A cal resultante do carbureto seria, também, de muito boa qualidade (menos de 1% de SiO2 e 1% de MgO no calcário), e admita-se que seu emprêgo permitisse um consumo médio de 670kg de cal por tonelada de barrilha. Isto representaria, para 600t por dia, cêrca de 402t/dia de CaO.

Tendo a produção de Cal proveniente de carbureto sido estimada em 23.160t/ano, teríamos 67t /dia, as quais, somadas às 320 do forno, totalizariam 387t de CaO, insuficientes para a estimativa de 402t, mas a curta distância daquêle alvo. Com um consumo de 644kg de CaO/t de barrilha, não haveria carência de CaO.

Resulta, simplesmente, que a fábrica poderia ter a sua atual capacidade pràticamente dobrada (-4%) sem necessidade de instalar o terceiro forno de cal, que lhe custaria mais de Cr$ 1 bilhão. Cabe frizar que se tivesse que trabalhar com dois fornos, em marcha reduzida por falta de calcário, o preço da CaO se elevaria assustadoramente.

c) - Uma fabricação de PVC em Cabo Frio, desde que se atribuisse um preço adequado para os efluentes de H2 e Cl2 (vale dizer para o ácido clorídrico), não ofereceria maiores dificuldades. O transporte do carbureto de Barra Mansa para São Paulo, onde estão as fábricas atuais de PVC, equivale ao que deveria ser feito até Cabo Frio. As reações de síntese de HCl e PVC são fortemente exotérmicas, de tecnologia simples, e o trabalho de compressão seria diminuto, vale dizer, pouco exigente de energia-elétrica. Todo problêma recairia no estudo de mercado, o qual deve ser francamente receptivo no entender dos atuais produtores de PVC, dadas as suas disposições e projetos de ampliação, já conhecidos através da literatura especializada (BANAS).

d) - Como nem todos aspectos haveriam de ser favoráveis, um dêles representa um problêma a considerar. Refere-se à disponibilidade de CO_2 que resultaria diminuida no caso da cal provir parcialmente de carbureto. Com efeito, o processo SOLVAY utiliza CO_2 de duas procedências, na formação do bicarbonato intermediário:

I) - gás rico, com cêrca de 96% de CO_2 de decomposição do próprio bicarbonato, e que é reciclado para o processo, não figurando, portanto, no balanço feito à entrada e saída dos equipamentos.

II) - Gás pobre, do forno de cal, cujo teor em Cabo Frio poderia ser tomado como de 32% de CO_2, valor que combina com um consumo de óleo combustível na faixa de 140-145 kg de óleo por tonelada de cal, queimando com um excesso de 1% de 02. O gás pobre resulta conter o CO_2 proveniente da calcinação do calcário, mais o CO_2 proveniente da queima do óleo, êste último sendo gerado numa proporção de 60-64% do CO_2 de calcário, o qual representa a necessidade teórica, segundo a reação ultra-simplificada do processo SOLVAY:

$$2\ NaCl + CaCO_3 = CaCl_2 + Na_2CO_3$$

Deve haver, portanto, um excesso da ordem de 62% de CO_2 no sistema de fabricação de barrilha de Cabo Frio, e êsse excesso deve ser maior ali do que em outras fábricas que trabalhem com coque (forno vertical, menor consumo de combustível, além de não introduzir hidrogênio), produzindo gás pobre com até 42% de CO_2, com uma participação de apenas 40% de CO_2 de combustão sôbre o CO_2 oriundo do calcário. Resumindo tôdas as consideração, embora qualitativamente, a situação em Cabo Frio não seja das melhores, quan-

titativamente o excesso de CO_2 deve ser avantajado como conseqüência do forno à óleo. De qualquer forma, na medida em que o gás é mais pobre, maior volume de CO_2 se consome, abstraídas outras implicações.

Tudo apurado, pode-se afirmar que em qualquer unidade produtora de barrilha há sempre um excedente de gás pobre que é lançado na atmosfera, excedente êsse difícil de especificar, pois é grandemente afetado pelo regime de pressões vigorante nos fornos, de onde se evade substancialmente. Isto pôsto, e levando em conta a distribuição da produção de CaO entre o forno: 320t e via-carbureto: 67t, chegar-se-ia à conclusão de que a contribuição do gás de queima de óleo, estimado em 62% do cálcário, se reduziria, substancialmente, no cômputo da disponibilidade global:

$$1.62 \times \frac{320}{320 + 67} = 1.34$$

isto é, baixaria a 34% o excesso e poderia êsse índice ser considerado crítico em Cabo Frio, principalmente tendo em vista a má qualidade do gás pobre.

A solução estaria em providenciar um acréscimo relativo, máximo de uns 10%, na disponibilidade de CO_2, o que poderia ser contornado de duas maneiras, ao entender do Autor do trabalho:

Primeira: - Restringindo todo programa feito à base de uma produção de 200.000t/ano. de barrilha, acomodando-o à produção máxima de um forno de cal suplementado pela cal de carbureto, o que rebaixaria aquela capacidade para cêrca de..... 180.000 - 190.000 t/ano, de barrilha. Com esta solução, estaria sanada, também, a aparente carência de CaO, como analisado linhas atrás.

Segunda: - Providenciando uma nova pequena fonte de CO_2 (mais 10%), o qual gás pobre seria obtido mais concentrado, e em seguida insuflado no gás pobre melhorando sua concentração global, com grande benefício para a operação de carbonatação. Esta sugestão poderia ser concretizada sob a forma de pequenos fornos de cal (aproximadamente 30t/dia), ou, finalmente, mediante a implantação de uma unidade de produção de CO_2, extraindo-o dos gases de chaminé ou da combustão-submersa (gases lavados), para o que haveria tôdas facilidades em Cabo Frio.

De qualquer forma, numa primeira fase deveria funcionar a primeira sugestão, até que se constatasse, com exatidão, qual a carência de CO_2 (e de CaO), e então se ampliaria sua produção, na medida necessária ao funcionamento a plena capacidade, da unidade de produção de barrilha.

6.8 - Economia de água dôce e área de evaporação.-

Nêste capítulo dar-se-á uma rápida idéia da colaboração trazida pelo nôvo esquêma na solução dos dois problêmas.

Água dôce - Balanceando os dados do Gráfico II, temos na salmoura final 1.207.5L de água (para todos efeitos água dôce), dos quais deve-se subtrair 115.0 L de água de lavagem dos precipitados, havendo, portanto, um saldo de 1.092.6 L por ciclo. Como o dimensionamento é feito para 2.304 vêzes o ciclo por dia, e ..... 788.000 vêzes por ano, teríamos, respectivamente, 2.500 m^3 e 850.000m^3 de água dôce. Acrescentando a essas contribuições a água dôce que se deixaria de usar na lavagem do calcário correspondente à cal de carbureto, ter-se-ia uma idéia do alívio no problema de água dôce.

Em comparação com a situação atual, quando se gasta cêrca de 1.400m^3/dia para preparar a salmoura inicial do processo, a ampliação da fábrica pràticamente se faria liberando essa água, que passaria a vir da lagoa, através do tratamento-químico, calculado para fornecer tôda água de elaboração da salmoura inicial. Com esta providência, e mais a captação da água resultante do vapor da combustão-submersa, é possível que a ampliação da fábrica dispensasse a construção de nova adutora (estimada em Cr$ 2 bilhões), satisfazendo-se com apenas o refôrço da atual linha do Bacaxá.

Salmoura bruta - O gráfico II prevê um consumo anual de salmoura na seguinte base:

A (1.000 l x 788.000 = 788.000 m^3 de salmoura de 15.5° Bé
(1.413 l x 788.000 = 1.113.000 m^3 de salmoura de 23.8° Bé

Caso todo sal proviesse de salmoura na base estabelecida para a combustão-submersa, ou processo equivalente em consumo, teríamos:

B ($\frac{418.1}{278.6}$ x 1.113.000 m^3 = 1.670.090 m^3 de salmoura de 23.8° Bé

Partindo de uma salmoura da lagoa, com 6°Bé, a quantidade de

evaporação nos dois casos, seria (deduzido de Usíglio):

A (788.000 x 0.403/0.218 = 1.456.000 m³
A (1113.000 x 0.504/0.119 = 4.714.000 m³
6.170.000 m³ evaporação/ano

B (1670.000 x 0.504/0.119 = 7.070.000 m³ " " "
Economia 900.000 m³ " " "

Nota: - Para a salmoura de 15.5° Bé, evapora-se 403 litros para obter 218 litros de salmoura. Para a de 23.8°Bé, evapora-se na base de 504 para 119.

A economia assim calculada, cêrca de 12.7% da evaporação solar, ainda não traduz, fielmente os fatos, pois ter-se-ia que aplicar um fator corretivo da tensão de vapor sôbre salmouras mais concentradas, nos casos de 15.5° e 23,8° Bé, respectivamente para a salmoura destinada ao tratamento-químico e à combustão-submersa, o que fatalmente elevaria a econômica de área a mais de 15%.

Em têrmos de área de evaporação, tendo em conta que um Ha poderia gerar 1.100 m³/ano de salmoura de 23.8° Bé, a economia seria equivalente a 228Ha, sôbre uma necessidade de outra forma igual a..... 1.670.000 // 1.100 = 1.520 Ha.

A C.N.A. dispõe, atualmente, de algo parecido com 900Ha. Logo, ao invés de ter que providenciar mais 620Ha, suas necessidades baixariam a cêrca de 392 Ha. Nos Capítulos 8 e 9 volta-se a abordar o assunto.

6.9 - Resumo do esquêma de produção do Gráfico II.-

Em têrmos de produção diária e anual, assim se resumiria o Capítulo 6, tomando por base o Gráfico II:

Nôvo esquêma:resultados	Diário	Anual
Sal de tratamento-toneladas	321.4	109.500
Subprodutos - toneladas		
Gêsso(só de tratamento)..	33.4	11.400
Carbonato precipitado....	12.9	4.400
BaSO4 precipitado.....	30.6	10.480
MgO - periclase.....	23.0	7.880
Na2S - lixívia.....	10.4	3.500
Cloro líquido.....	5.1	1.730
PVC - polímero.....	53.7	18.360
PVC - subprodutos.....	9.2	3.150
Cal - leite de cal.....	67.7	23.160
Água dôce na salmoura - m3	2.500	850.000

Simultâneamente se produziria:

Sal de combustão-submersa (t)		641.9	219.500
Total do sal na salmoura: (t)		963.3	329.000

Nôvo esquêma - insumos:

Energia-elétrica (CC apenas)	Kwh	130.560	$44.66\ 10^6$
		5.440/hora	
Óleo equivalente - toneladas		37.86	12.950
Matérias-primas - toneladas			
CaC2 (105%)		75.8	27.116
Baritina (110%)		33.6	11.520
Carvão (150%)		4.8	1.650
Vapor da comb. subm.	m3	265.0	90.000
Água dôce (primeira lavagem)	"	265.0	90.000
Líquido DS	"	259.0	88.000
BaCl2("cake" a lixiviar)	t	27.6	9.450
NaOH (importada)	"	24.4	3.620

Simultâneamente se necessitaria:

Refôrço de CO_2 e CaO — eventualmente, depois de constatada a necessidade real

Com essa gama de produtos químicos, a qual inclui compostos ácidos, básicos, oxidantes e redutores, uma completa possibilidade de corretivos e ajustes químicos ressalta aos olhos dos especialistas da matéria.

Dos produtos novos, dois dêles a C.N.A. deve consumir, razoàvelmente. O sulfeto de sódio, como agente anti-corrosão do equipamento, com a finalidade de não contaminar com ferro a barrilha, e o cloro como oxidante e anti-bactericida no tratamento da sua água dôce.

Quanto ao cloro, uma importante utilização, indicada no Gráfico II de forma muito sumária, passaria a ser possível. Trata-se da produção de Bromo, de grande interêsse para a Petrobrás, o qual, dadas as condições que passariam a vigorar em Cabo Frio, seria fàcilmente recuperado das águas-mães da combustão-submersa, onde aquêle elemento se concentraria substancialmente. Os dados da literatura relativos ao conteúdo de bromo de água-de-mar são algo discrepantes, no entanto, a disponibilidade de cloro deixado livre, sob forma líquida, daria para as eventuais necessidade da C.N.A., no antendimento dessa indústria altamente prioritária (detalhes no sub-título 9.1).

Além dos produtos relacionados, que possibilitarão, no capítulo seguinte, um balanço favorável à operação de todo conjunto industrial ampliado, o nôvo esquêma proporcionaria à C.N.A. três vantagens que já foram devidamente salientadas:

1) - eventual dispensa de construção do terceiro forno de cal (1 bi

lhão), ainda que às custas de uma pequena moderação nos planos de duplicação da fábrica de barrilha (- 4%);

2) - possível solução para a carência de água dôce, apenas reforçando a atual disponibilidade, sem construção de uma segunda aduto ra (Cr$ 2 bilhões);

3) - segura economia de algo equivalente a 228Ha de área de evaporação.

O esquêma de produção gozaria de grande flexibilidade. Com efeito, ao elaborar o Gráfico II deu-se muita importância ao problêma de água dôce, cuja admissão ao processo via-salmoura-tratada, foi levada ao máximo, admitindo uma salmoura a tratar com 15.5°Bé. Fôsse o tratamento iniciado com salmoura concentrada (23.8°Bé), os volumes intermediários seriam bem menores, e todos os dados relacionados com a produção de $CaCO_3$, $BaSO_4$ e Na_2S diminuiriam proporcionalmente, ampliando-se, em contra partida, o consumo de água dôce de lavagem dos precipitados. Seria fácil demonstrar que, às custas de maior consumo de água dôce, aquêles produtos poderiam ter suas produções (e gastos correspondentes) reduzidos em até 35%. Aumentaria a produção do gêsso, e o contrôle das dosagens químicas na fase intermediária perderia algo de sua eficiência, como tratado no sub-título 6.1.

Outro aspecto importante do esquêma é o confronto que se estabeleceu com o processo de combustão submersa, no pertinente ao consumo de óleo combustível, convertido em corrente elétrica (corrente-contínua, apenas) no processo objeto do presente trabalho. Um consumo por tonelada de sal, de 118kg de óleo, contra 208kg (teórico) da combustão-submersa, sem recuperação de vapor, ou 168kg com as recuperações possíveis, é um dado muito favorável ao atual esquêma. Do ponto-de-vista cambial, êsse resultado ainda avultaria no caso da C.N.A poder contar, mesmo parcialmente, com energia da usina hidroelétrica de Macabu. Um confronto mais amplo entre os dois processos é apresentado em 9.3.

Os equipamentos que integrariam o nôvo esquema industrial, com excessão dos tanques de precipitação, são todos do tipo fracionário, constantes de unidades repetidas, o que facultaria atingir, por etapas, a capacidade máxima indicada para os diferentes setores de produção.

Ainda com relação à possibilidade de reduzir ou protelar mais todo setor ligado ao uso de $BaCl_2$, foi salientado no sub-título 5.4 que êsse reagente deveria ser empregado com tendência para faltar, e, nêsse caso, a salmoura final conteria, proporcionalmente, sul

fato de sódio. Essa moderação no uso de $BaCl_2$ poderia ser até total, enquanto a participação do sal de tratamento eletrolítico fôsse pequena em relação ao sal sólido. Na proporção indicada no gráfico II(1/2), caso o setor de $BaCl_2$, $BaSO_4$ e H_2S fôsse completamente eliminado, a contaminação de Na_2SO_4 no sal final (não computada a contaminação do sal de combustão-submersa) seria da ordem de 2%, sem grande influência na fabricação de barrilha, comprometendo um pouco a eletrólise. Como conclusão, o $BaCl_2$ quase que poderia ser empregado na medida em que o solicitasse o mercado de $BaSO_4$ precipitado ("blanc fixe") e Na_2S, operando, assim, com um máximo de flexibilidade.

Da mesma forma a indicação do Gráfico II para H_2S/Na_2S também não é uma contingência inapelável. Será salientado, adiante, o aspecto altamente positivo que o plano possibilita através dos produtos PVC e Na_2S, embora êste último possa complicar-se com a recente alteração cambial, na hipótese de não ser mesmo econômico o emprêgo de soda-cáustica importada. Aliás, a literatura indica a obtenção do Na_2S, à 60-62%, por via de concentração de soluções mais diluídas, e como sub-produto das fábricas que elaboram o sulfeto de bário, conhecido vulgarmente como "black ash".

No sub-título 6.6, abordou-se a possibilidade de levar o H_2S a enxôfre elementar ou ácido sulfúrico pelos processos clássicos, o que esbarraria na pequena disponibilidade de H_2S. Existe, no entanto, uma possibilidade de resolver o problêma do H_2S, mediante a utilização das reações abaixo, indicadas no livro de James Sconce (pg. 37):

$$H_2S + 4\ Cl2 + 4\ H_2O = 8\ HCl + H_2SO4 \quad (a)$$

$$H_2S + Cl2 = 2\ HCl + S \quad (b)$$

Melhor a reação a), para a qual haveria no esquêma do Gráfico II, cloro em excesso. De tal forma que dosando adequadamente a quantidade de vapor, os produtos finais da reação já sairiam sêcos (contato com H_2SO_4) para fabricação de PVC. Êsse ácido sulfúrico eventualmente ainda poderia ter capacidade para secar o acetileno. Quanto menor a quantidade de umidade introduzida na síntese do PVC, menor a quantidade de subprodutos. O hidrogênio ficaria substancialmente inaproveitado, e poderia servir na redução da baritina.

A referência às reações a) e b) não vem acompanhada de maiores esclarecimentos, embora deva-se compreender que se trata de substituição do hidrogênio por H_2S, nos queimadores para síntese do ácido clorídrico. O Autor do livro não esclarece se aquelas reações estão tendo aplicação industrial, pelo que figuram no presente trabalho

apenas como um lembrete de mais uma possibilidade tecnológica.

Há completa flexibilidade, podendo-se não sòmente determinar a quantidade como a qualidade dos subprodutos no presente plano.

7 - ESBÔÇO DE EXAME ECONÔMICO - FINANCEIRO DO PLANO. -

No Capítulo 6 procedeu-se ao exame detalhado do fluxograma de massas, para um plano integrado, visando a ampliação da capacidade da fábrica da C.N.A., para 200.000t/ano, de barrilha. No sub-título 6.9, arrematando o exame da quimicidade dêsse plano, relacionam-se, em têrmos de produção e consumo, diário e anual, as capacidades dos diversos setores de produção. No presente capítulo, procurar-se-á encaminhar uma estimativa da viabilidade econômica do esquêma, fazendo aquelas considerações típicas de um ante-porjeto de industrialização. Serão abordados, ràpidamente, os seguintes aspectos:

1 - Agrupamento de setores químicos, de forma a constituir conjuntos industriais autônomos, estabelecendo os intercâmbios das novas unidades produtivas, entre si e com a fábrica atual (ampliada).

2 - Esquêma de preços industriais, a vigorar entre as unidades definidas no item anterior.

3 - Rápidas considerações sôbre o mercado dos produtos químicos envolvidos no plano, se possível indicando os preços do comércio mais atualizados, e suas tendências.

* * *

7.1 - Constituição de conjuntos industriais por agrupamento de setores químicos afins. -

O Gráfico III apresenta uma distribuição, supostamente ideal, dos diversos setores químicos inovados no presente estudo, definindo dois novos conjuntos industriais, nas cercanias da fábrica atual. Entende o Autor que, através dessa distribuição, dar-se-ia realidade à formação do parque industrial subsidiário à CNA, dentro do espírito do seu planejamento mais amplo que para tanto já reservou área e abastecimento de utilidades para as indústrias satélites. Dois conjuntos seriam estabelecidos:

a) - Conjunto de tratamento-químico eletrolítico. - Incluiria a seção de eletrólise, o evaporador de combustão-submersa com todos seus acessórios, tanques de precipitação e equipamentos de acabamento

dos precipitados (lavagem, secagem e calcinação). Êste conjunto teria como produto principal o cloreto de sódio, bastante puro, destinado à fabricação de barrilha, e entregue sob a forma de solução não saturada, capaz de receber e dissolver todo sal gerado na unidade de combustão-submersa já encomendada pela C.N.A. O conjunto de tratamento-químico suportaria ficar situado a relativa distância do atual parque industrial, pois, de um modo geral, seus principais fluxos de materiais comportariam transporte por bombeamento. A localização dêste conjunto deveria satisfazer à condição de admitir um amplo reservatório destinado à formação da salmoura com cêrca de 15.5°Bé, e à precipitação estequiométrica do gêsso, detalhes que constituem a base do contrôle do tratamento-químico consubstanciado no Gráfico II.

b) - Conjunto de cloro-indústria. - Êste conjunto ficaria situado em seguimento ao de tratamento, de forma que a ligação principal entre ambos: efluentes de cloro e hidrogênio, se fizesse da maneira a mais fácil possível. Incluiria HCl, CL_2, C_2H_2, PVC, CaO, e Na_2S. Suas demais ligações poderiam ser mantidas por transporte sôbre rodas, ou optativamente por meios hidráulicos, como para o leite de cal e o "cake" de $BaCl_2$ (lixíviado). A receita principal dêste conjunto proviria da fabricação de PVC, ou suas massas de composição.

No Capítulo 4 procurou-se demonstrar que a evolução da tecnologia indica os derivados clorados como a parte mais lucrativa da indústria de álcalis e produtos afins, o que é válido ao menos nos países industrializados, ou naquêles em que a indústria já tenha atingido certo desenvolvimento. Em dezembro de 1 962, quando o assunto foi pela primeira vêz submetido à C.N.A., esta demonstrou certo ceticismo relativamente ao setor de clorados, atitude que o Autor acredita tenha evoluído para melhor.

A distribuição em dois conjuntos de produção pressupõe a possibilidade de economias autônomas. Na eventualidade de ter que admitir, na sua visinhança, uma emprêsa privada não caudatária, porquanto o conjunto de cloro-indústria teria equivalente expressão econômica, problemas de natureza política, que fogem ao escôpo do presente trabalho, ganhariam importância. No entanto, o planejamento da C.N.A. admite êsse desenvolvimento, havendo mesmo uma área destinada às indústrias satélites, que se localizariam no Arraial do Cabo, como decorrência da fábrica de barrilha. Sendo, porém, o setor de cloro indústria, o mais rentável, o razoável seria a C.N.A. incorporá-lo, também, ao seu parque industrial, com o que tôdas as dificuldades de trocas ficariam sanadas.

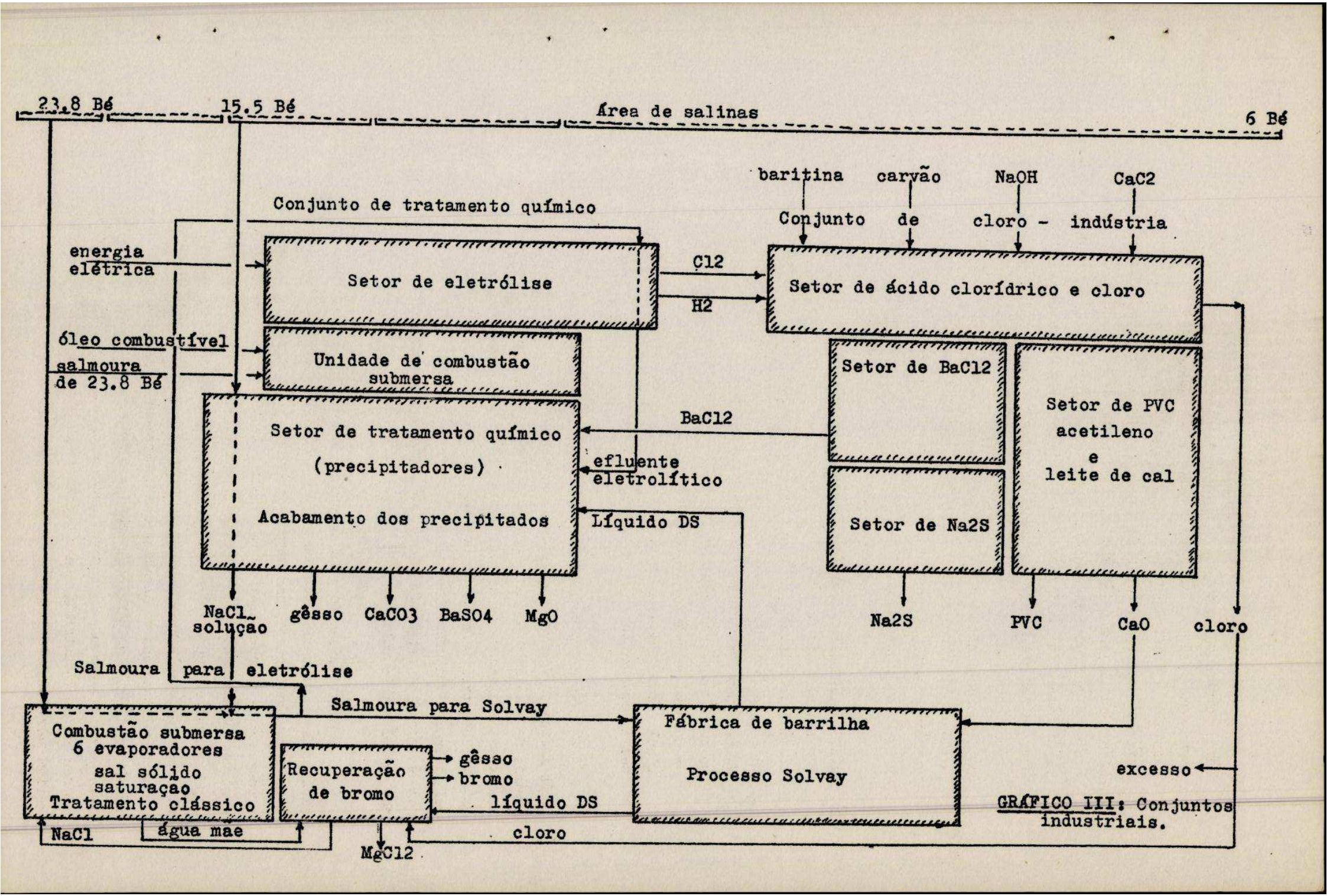
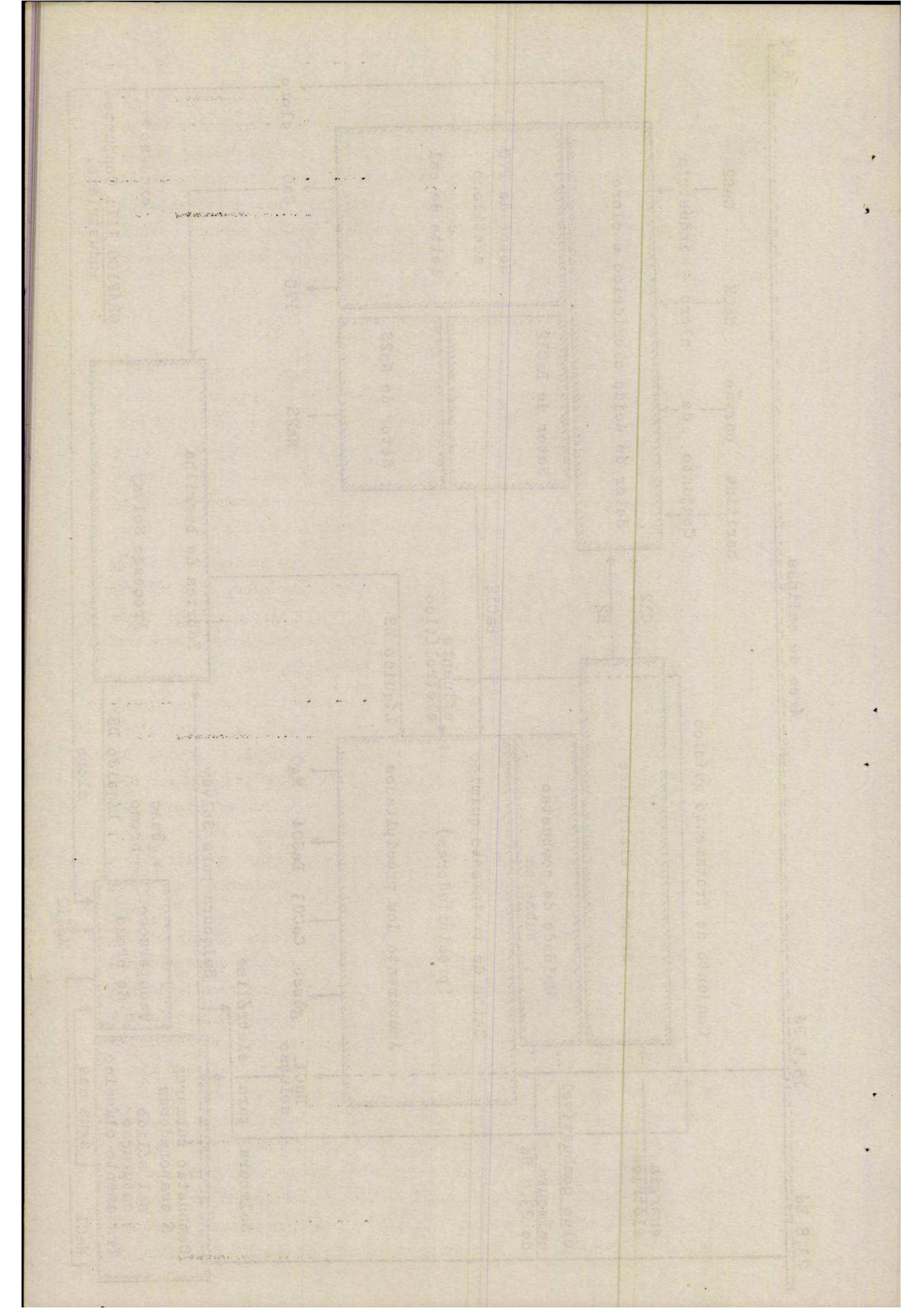


GRÁFICO III: Conjuntos industriais.



Com relação às transferências entre os novos conjuntos industriais, entre si e com a fábrica de barrilha, o Gráfico III é suficientemente elucidativo. Elas não envolvem qualquer dificuldade técnica. Econômicamente, caso uma emprêsa estranha viesse a responder pelo conjunto de cloro-indústria, o principal problêma estaria na definição dos têrmos iniciais de troca, bem assim sua evolução provável em função dos fatores de produção mais atuantes.

7.2 - Esquêma de preços industriais.-

A tabulação apresentada a seguir, separadamente para o conjunto de tratamento-químico (Quadro III) e para o conjunto de cloro-indústria (Quadro IV), inclui a capacidade de produção anual de cada setor-químico, um preço unitário arbitrário, adotado para o fim de estimar a receita e despesa de cada conjunto industrial, apenas para os itens mais importantes em se tratando de indústria-química, isto é, matérias-primas e energia de transformação, química ou física.

Ver-se-á que essa apuração de valores indica uma insidência de, apenas, 35% para o conjunto de tratamento-químico, e de 36% para o de cloro-indústria. Essas percentagens seriam acrescidas das demais insidências: amortização e depreciação dos investimentos, gastos com utilidades industriais, mão-de-obra, administração, etc.

Para provar que aquela percentagem é extremamente sugestiva, compara-se a mesma com o que se passa na fabricação de barrilha (Cr$ 120.000,00/t), sob uma insidência na forma de sal (Cr$ 51.000,00/t), de cal (Cr$ 11.000,00) e de óleo combustível (Cr$ 15.000,00), totalizando 69%. No caso do sal de combustão-submersa, tomando para seu valor os Cr$ 13.000,00/t de tabelamento para Cabo Frio, a insidência seria da ordem de 55%. A própria fabricação de barrilha, depois de contar com sal de Cr$ 13.000,00 por tonelada, ainda teria uma insidência da ordem de 45%.

Reportando ao Quadro III, no qual se procura definir o balanço de materiais e energia para o conjunto de tratamento-químico, encontra-se uma despesa anual de Cr$ 1.349.400.000, para uma receita de Cr$ 3.849.400.000, havendo, portanto, um saldo de Cr$ 2,50 bilhões para fazer face às demais despesas. Destas, a mais importante deve corresponder à amortização e depreciação dos equipamentos. Uma estimativa feita a grosso modo poderia indicar cêrca de Cr$ 400 milhões para a unidade de combustão-submersa (inclusive centrífuga). Para a unidade de eletrólise, inclusive "know-how", o custo seria da ordem de Cr$ 1 bilhão (células e retificador), e poder-se-ia admitir despesas em cruzeiros de mais Cr$ 2.5 bilhões, totalizando Cr$ 4 bilhões. Amortizando em 8 anos, teríamos Cr$ 500 milhões por ano. Utilidades poderiam consumir Cr$ 200 milhões, e mão-de-obra e administração não mais do que 12% dos itens já

QUADRO III

Conjunto de tratamento-químico

Aquisições principais		Preço unitário Cr$	Valor Cr$ 1000
Salmoura de 15.5° Bé.....	788.000m3	400,00	315.200
Vapor (50% óleo equivalente).....	2.300t	30.000,00	69,000
Água de lavagem.....	90. 000m3	70,00	6.300
Líquido DS (transporte).....	90. 000m3	10,00	900
BaCl2 ("cake").....	9. 450t	40.000,00	378.000
Energia (c.c.apenas).....	44.66 10^6 Kwh	13,00	580.000
			1.349.400 (35%)

Vendas principais			
Gêsso (no estado).....	11.400t	15.000,00	171.000
BaSO4 precipitado.....	10.480t	50.000,00	524.000
CaCO3.....	4.400t	80.000,00	352.000
MgO (mais de 99%).....	7.880t	80.000,00	630.400
Cloro/hidrogênio.....	17.650t	40.000,00	706.000
H2O na salmoura.....	850.000m3	50,00	42.500
NaCl(100%),.....	109.500t	13.000,00	1.423.500
			3.849.400
		Saldo.....	2.500.000

considerados, ou sejam, outros Cr$ 250 milhões. Total: Cr$ 2,30 milhões.- Saldo para atender a despesas de financiamento e remuneração do investimento: Cr$ 1,55 bilhões. Em menos de três anos o investimento estaria recuperado.

É importante salientar que, simultâneamente, a fabricação de barrilha estaria fazendo, em comparação com a compra de sal do nordeste (Cr$ 32.000,00/t), uma economia de cêrca de Cr$ 2.08 bilhões para as 109.500 toneladas de NaCl.

Da mesma forma, deve-se realçar que o valor de Cr$ 13.000,00 por tonelada, atribuido ao sal de tratamento-químico, não representa, nos cálculos acima, o custo real dêsse sal, mas sim um valor arbitrário de transferência para o departamento de barrilha, com apreciável margem de lucro. Absorvido êsse lucro, como errôneamente se tem feito em outras estimativas de custo, o mesmo baixaria substancialmente.

No caso do Conjunto de cloro-indústria (Quadro IV), o saldo seria de Cr$ 8,34 bilhões. A unidade mais cara é a de PVC, para a qual existem estimativas de custo global (Faith, Keyes, Clark) dando US$ 7 milhões para uma fábrica de 100 milhões de libras-pêso por ano, de PVC, isto é, 45.000t. A fábrica de Cabo Frio, com capacidade de 20.000 t custaria aproximadamente a metade daquela importância: US$ 4 milhões. A mesma fonte indica, para uma fábrica de ácido clorídrico, custos de 4 a 15 dólares por tonelada/ano, para capacidades de 10.000 a 20.000t /ano. A fábrica de Cabo Frio seria para 18.000 t/ano, portanto US$... 300.000,00; mais uns US$ 100.000 para a parte de cloro. Para acetileno, a indicação da mesma fonte é para uma fábrica de 20.000t de acetileno, inclusive forno de carbureto, totalizando, aproximadamente, US$. 6.2 milhões, dos quais a parte de hidrólise do carbureto não tomaria mais de 10%, isto é, US$ 620,00. Total para a estimativa em dólares: US$ 5,002 milhões. Admitindo Cr$ 1.200 por dólar, e mais Cr$ 2 bilhões de extras, teríamos Cr$ 8 bilhões para amortizar Cr$ 800 milhões em 10 anos. Admitindo, ademais, outros Cr$ 2 bilhões para $BaCl_2$ e Na_2S, chegaríamos a uma amortização de Cr$ 1 bilhão. Fazendo despesas a larga, com mão-de-obra, utilidades, administração e encargos financeiros, ainda sobraria muito do saldo inicialmente apontado, de Cr$ 8.34 bilhões. O investimento nêste caso deveria ser totalmente reembolsado em cêrca de dois anos.

7.3 - <u>Rápidas considerações sôbre preços e mercado dos produtos, materiais e utilidades envolvidos no plano (Quadros III e IV).-</u>

QUADRO IV

Conjunto de cloro-indústria

Aquisições principais		Preço unitário Cr$	Valor Cr$ 1000
Cloro/hidrogênio	17.650t	40.000,00	706.000
NaOH importada	3.620t	90.000,00	325.800
Baritina (110% Graf.II)	11.520t	30.000,00	345.600
Carvão (150% Graf. II)	1.650t	10.000,00	16.500
CaC2 (105% " ")	27.110t	125.000,00	3.389.500
			4.783.400 (36%)

Vendas principais:			
Na_2S (lixívia 62%)	3.500t	180.000,00	630.000
Cloro líquido	1.730t	120.000,00	207.600
CaO (leite de cal)	23.160t	25.000,00	579.000
PVC (polímero)	18.360t	600.000,00	11.016.000
PVC (subprodutos)	3.150t	100.000,00	315.000
BaCl2("cake")	9.450t	40.000,00	378.000
			13.125.600
		Saldo	8,342.200

Salmoura de 15,5°Bé. - O preço industrial da salmoura de 15.5° Bé foi fixado em Cr$ 400,00/m^3. Partindo de uma salmoura de 6°Bé, um metro cúbico da de 15.5°Bé envolve uma evaporação de 1.83m^3 de água, enquanto um metro cúbico de salmoura de 23.8°Bé envolve uma proporção de 4.24m^3 de água evaporada (relações indicadas no item 6.8).

Admitindo que o valor da salmoura bruta deve guardar razoável proporcionalidade com a sua taxa de evaporação, a salmoura bruta destinada à combustão-submersa deveria valer Cr$ 927,00/m3, isto sem levar em conta as maiores dificuldades de evaporação final, de uma salmoura de elevada concentração Bé. O preço de Cr$ 400,00 deve corresponder a um bom valor de transferência das salinas para o tratamento-químico.

Vapor. - O sal produzido no evaporador de combustão-submersa, trabalhando com o tratamento-químico, não figura como sal dêste último. A única relação econômica entre os dois setores está em que o tratamento-químico vai adquirir ao evaporador de combustão-submersa, anualmente, cêrca de 90.000 toneladas de vapor (de mistura com gases de combustão) que a combustão-submersa, de outra forma, tem dificuldade de aproveitar. Admitiu-se um preço de compra dêsse vapor, sob forma equivalente em óleo combustível, a 50% do calor contido no mesmo, ou seja, uma recuperação de valores que a unidade de combustão-submersa, sòmente através de pesado investimento conseguirá aproximar. O preço é, portanto, bom para a combustão-submersa, que fornecerá êsse calor/vapor simultâneamente, produzindo sal sólido de sua própria economia interna.

Água de lavagem e líquido DS. - Pela água dôce empregada na lavagem dos precipitados arbitrou-se Cr$ 70,00/m^3. Pelo líquido DS Cr$ 10,00/m^3, êste último pagando apenas o transporte hidráulico até o ponto de utilização. Com relação à água dôce, é provável que ela represente bem mais para a C.N.A. Com efeito, uma adutora nova, igual a existente, foi estimada grosso modo em Cr$ 2 bilhões, e se tivesse que ser amortizada em 10 anos (sem juros), aduzindo 13.000m^3/dia, ininterruptamente, sòmente de amortização representaria Cr$ 40,00/m^3. Quanto mais cara esta água, melhor para o balanço econômico do tratamento-químico, que venderá muito mais água dôce do que comprará. Mas a maior vantagem do tratamento estaria em possibilitar a dispensa de uma nova adutora.

"Cake" de $BaCl_2$. - Êste produto foi arbitrado a um preço (Cr$ 40,00/kg), que teria que ficar amarrado ao de outros do conjunto: baritina, carvão de madeira, ácido clorídrico e sulfeto de sódio. Não seria um produto fabricado com fins lucrativos, mas um meio

indispensável a consecução de um resultado tecnológico. O produto não seria dotado de pureza, e sim o resíduo do ataque por ácido clorídrico, do sulfeto de bário bruto ("black ash"), resultante da redução da baritina. Um produto de circulação interna entre os conjuntos industriais, invisível para o mercado de produtos químicos, a menos que sua produção fôsse ampliada para venda a terceiros, quando, então, purificado, valeria bem mais.

Energia-elétrica, corrente contínua apenas.- Admitiu-se um consumo de 0.29kg de óleo/Kwh, sendo o óleo tomado a Cr$ 30.000,00/t. Para um Kwh de Cr$ 13,00, haveria uma margem de Cr$ 4,30 (1/3)para outras despesas além do combustível. O fornecimento de energia-elétrica, num desenvolvimento futuro, poderia provir da rêde nacional de usinas hidroelétricas, eventualmente sob preço unificado, o que traria substanciais vantagens, pois tal energia ficaria mais barata, além de não resultar de uma queima de divisas. Dentro do alcance da região de Cabo Frio fica a hidroelétrica de Macabu, cujos serviços, no entanto, estão demorando mais do que o razoável para entrar em produção e abastecimento regulares. Mas, se tal energia pudesse figurar, mesmo parcialmente, em planos concretos de utilização, independentemente de seus 50 ciclos que constituem obstáculo a certos usuários , tornar-se-ia a fonte ideal, depois de retificada, para o setor de eletrólise.

Gêsso. - Admitiu-se um preço que não alcança sequer o do frete do produto vindo do Rio Grande do Norte, em grandes quantidades. - Realmente, o frete do gêsso atinge, hoje, a Cr$ 22.000,00/t, o que faz dos Cr$ 15.000,00/t um valor bastante conservador.

Sulfato de bário precipitado. - Êste produto, a rigor, vale bem mais que os Cr$ 50,00/kg, indicados para fins de estudo econômico.- Entretanto, seu consumo na base de 10.000t poderia constituir um problêma, muito embora seus consumidores devessem ser da grande indústria: tintas, como melhor diluente para o branco de titâneo, e aditivo na obtenção de tonalidades coloridas; papel, como carga fina e opaca, capaz de aumentar, simultâneamente, a brancura e pêso do produto; artefatos de borracha, plásticos, etc., como carga e pigmento barato. Como a parcela vendida fàcilmente alcançaria bem mais que os Cr$ 50,00/kg, ao passo que o restante não negociado poderia voltar à fabricação do cloreto de bário, onde valeria Cr$ 30.000,00/t, o preço médio de Cr$ 50,00 por quilo pode ser considerado baixo, num mercado que deveria ser atacado agressivamente para receber tôda produção.

Carbonato de cálcio precipitado. - Foi adotado um preço industrial de

Cr$ 80,00/kg. Trata-se de produto que sempre fêz parte dos planos da C. N.A., como resultante da fabricação de soda-cáustica por caustificação de barrilha com cal. Por êsse processo, o $CaCO_3$ não atingiria a pureza que se pode esperar de um produto precipitado com soluções limpas e relativamente diluídas, e às custas de um reagente que não lhe levaria contaminação alguma além do NaCl da salmoura, removível por lavagem. A tecnologia do PVC consagra o $CaCO_3$ como carga preferencial para o plástico tornado rígido, devendo, nêsse caso, atender a especificações que caberia cumprir para melhor resultado do presente plano.

O $CaCO_3$ é uma carga de qualidade em muitas indústrias, além de um abrasivo fino para fins especiais (dentrifrícios). A tonelagem programada é baixa e o preço está muito aquem do similar produzido e consumido pela indústria nacional. Uma consulta formulada ao produtor mais reputado, na segunda quinzena de fevereiro, indicou a existência de quatro tipos de produtos: "alta absorção" a Cr$ 219,00/kg; "extra leve" a Cr$ 197,00/kg; "especial médio" a Cr$ 179,00/kg e, finalmente, o "médio" a Cr$ 164,00/kg. Tomando o mais baixo preço, a receita do Quadro - III se beneficiaria em quase Cr$ 370 milhões.

Óxido de magnésio.- Como no caso precedente, aqui a produção é inferior ao de outros planejamentos da C.N.A., preço também mais modesto, e qualidade incomparàvelmente mais apurada, pois êste óxido de magnésio ultrapassaria, fàcilmente, os 99,5% de pureza. A tal ponto o óxido poderia resultar limpo, que talvez se tornasse interessante impurificá-lo controladamente (com ferro, por exemplo, para formar os ferritos no refratário final), firmando especificações desejáveis pela indústria usuária, facilitando, por outro lado, a calcinação até periclase.

Outra possibilidade que êste setor do plano oferece diz com a produção de carbonato básico de magnésio: $(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)2.5\ H_2O$, para o qual a precipitação, sem quaisquer outras dificuldades, deveria ser feita com efluente eletrolítico dosadamente carbonatado para precipitar na composição acima. Trata-se de um produto que aparentemente não está sendo produzido no momento, no país, tendo consumo estimado em 500t/ano (cerâmica, papel, artefatos de borracha, cosméticos, tintas, esmaltes, vidro), custando o produto importado Cr$ 450,00/kg, de acôrdo com consulta feita a uma grande perfumaria do Rio (fevereiro 1964, compra antiga). Além de mais valioso, representa um considerável aumento de pêso (2,4/1,0) em relação ao MgO não produzido. Em relação ao Quadro III, o carbonato básico poderia aumentar a receita anual em Cr$ 200 milhões.

Pelas razões acima os derivados de magnésio, produzidos em quantidades moderadas, são muito convidativos, em que pese a existên-

cia de uma bem plantada indústria de refratários alcalinos no Brasil. É que, sob novas condições de produção, inteiramente diversas daquelas que a C.N.Á. já cogitou, em outros planejamentos, o produto de Cabo Frio não encontraria similar que o enfrentasse, sempre que o critério qualidade fôsse decisivo. O preço indicado no Quadro III, Cr$80,00/kg, está abaixo das estimativas da própria Álcalis, para quantidade e qualidade bem mais adversas do ponto-de-vista do vendedor.

Efluente de cloro e hidrogênio.- Como indicado no Gráfico III, êsses efluentes fazem a ligação mais importante, e, necessàriamente a curta distância, entre os dois conjuntos, de tratamento-químico e de cloro-indústria. O preço arbitrado, Cr$ 40,00/kg, mesmo para os efluentes como saídos da eletrólise, é baixo, e destina-se a tornar interessante o setor de cloro-indústria. Por outro lado, êle foi determinado de forma a oferecer à fábrica de PVC de Cabo Frio condições de competição com os demais produtores sediados em São Paulo, como se discutirá no item relativo ao plástico PVC.

Água dôce e cloreto de sódio. - Os dois produtos estão estimados pelos preços melhores que a Álcalis poderia ter, sendo que os Cr$..... 13.000,00/t. de NaCl são incomparàvelmente mais baratos que os mesmos cruzeiros pagos por uma tonelada de sal de Cabo Frio. Êste, titulando menos de 90% de NaCl, ao mesmo tempo que contaminado com impurezas que lhe oneram substancialmente o custo real, às vêzes é de uso impossível, sem uma adequada mistura com sal de melhor qualidade (nordeste), pois de outra forma o equipamento não suporta a carga de impurezas.

O sal de tratamento-químico, a rigor já vem tratado, e a necessidade de enfrentar o tratamento-clássico, indicado no Gráfico II, resulta de sua saturação dever fazer-se com sal da combustão-submersa, o qual sempre trará alguma impureza. Computou-se a água da salmoura tratada como água dôce, pelo valor anteriormente estabelecido.

Soda-cáustica e sulfeto de sódio. - Após a Instrução 263 da Sumoc (dólar a Cr$ 1.100,00), um preço razoável para a soda cáustica importada (US$100 CIF) passaria a oscilar entre Cr$ 150.000,00 e Cr$..... 170.000,00 por tonelada, ao passo que o Quadro IV indicou Cr$90.000,00 por tonelada (dólar antigo). O uso de soda importada visou a fabricação do Na S a 60-62%, para o qual se arbitrou um preço industrial de Cr$ 180.000,00/t. O fato é que os dois produtos teriam seus preços muito vinculados.

O mercado consumidor abrange dois grandes ramos da indústria, o de cortume, muito fracionado, portanto fácil de trabalhar, e o de rayon, concentrado nas mãos de poucos fabricantes, um dêles pelo me-

nos com produção cativa de Na_2S. Também as indústrias de pigmentos e corantes poderiam usar, substancialmente, o produto.

Uma rápida consulta ao mercado, realizada em fins de fevereiro, indicou que a Bayer (que Banas aponta como maior produtor) não está vendendo o produto, recomendando a importação através da firma Química Sulfatol do Brasil (São Paulo). Esta indicação e o preço internacional do produto, não chegaram a ser confirmados.

Outra consulta feita através de importante consumidor do Rio, (cortume), indicou um consumo de 9 toneladas mensais de Na_2S (lixívia a 15%), valendo o sulfeto Cr$ 240,00/kg, e mais 9 toneladas mensais de NaHS (lixívia a 30%), valendo o sulfidrato Cr$ 540,00/kg. Uma tonelada de soda permite fabricar uma de sulfeto, ou 1.4 de sulfidrato, levando êste o dôbro de gás sulfídrico. Essas duas lixívias não requereriam o emprêgo de soda importada, como já foi focalizado no sub-título 6.6. No entanto, criar-se-ia o problema do transporte a longa distância, encarecedor do produto.

No caso da Álcalis todo interêsse estaria em fabricar o produto o mais concentrado possível, contrabalançando o ônus de uma soda cáustica importada, em oposição a uma lixívia diluída, com uma grande economia de frete, eis que o produto deveria atingir consumidores (principalmente cortumes), situados longe de Cabo Frio.

Em último caso, o produto seria fabricado com efluente eletrolítico, como indicado no sub-título 6.6, arcando-se com o ônus de uma instalação de concentração. Essa a forma que daria o produto mais barato.

Baritina. - Foi estimada em Cr$ 30.000,00/tonelada, pôsto Cabo Frio. Êste produto foi suficientemente comentado no capítulo 6.6, e ao tratar do sulfato de bário precipitado.

Carbureto de cálcio. - Tôdas as margens de garantia, relativas ao rendimento de transformação do carbureto, foram adotadas, como se esclarece no sub-título 6.7 e no Quadro IV. O preço de Cr$.... 125.000,00 por tonelada foi colhido no início de fevereiro, junto ao maior produtor, o qual tem capacidade ociosa de cêrca de 40% de suas fábricas, sediadas em Barra Mansa. O carbureto é o produto chave para a produção do PVC, e envolveria importantes entendimentos na área da grande indústria-química, estando a fabricação do PVC totalmente entregue a duas emprêsas filiadas a grandes grupos internacionais, possìvelmente de difícil acesso.

No Capítulo 4, foram feitas considerações sôbre preços e mercado, relativas aos principais produtos envolvidos no presente estudo. - Certas comparações resultaram pouco lisongeiras para a C.N.A., cujos preços de matérias-primas, utilidades, e, conseqüentemente, da barrilha, se revelaram extremamente exagerados, com as conversões feitas a Cr$ 620,00 por dólar.

No caso do carbureto, uma conversão dos Cr$ 125.000,00/t, daria US$200,00, ou seja, quase duas vêzes os US$110,00 vigorantes nos Estados Unidos, após uma alta violenta no preço do acetileno, que é a sua forma de utilização. Como se indicou no Capítulo 4, nos Estados Unidos os preços pràticamente dobraram entre 1952 e 1960, num mercado(produtos químicos) de preços predominantemente estáveis ou decrescentes.-

A maior fábrica brasileira de carbureto, também sob contrôle de um grupo de âmbito internacional, é de grande porte, foi instalada com o máximo de favores, dispõe de energia-elétrica (principal componente do custo) a preço, pelo menos, igual ao vigorante nos Estados Unidos, mão-de-obra e tudo mais nacional e barato, e, no entanto, não consegue equiparar a cotação do seu produto, digamos, ao do similar fabricado nos países não subdesenvolvidos.

É difícil antecipar em que medida aquêle preço evoluirá em função da recente alteração cambial (início de 1964). Embora utilize pràticamente 100% de fatores de produção obtidos no país (o combustível não será aumentado), acompanhará, em certa medida, e por motivos outros, a subida do dólar. No entanto, deverá fazê-lo em menor proporção do que ocorreria caso se tratasse de produto importado. Por outro lado, a eliminação da ociosidade, calculada em 40%, daria razão a se esperar um rebaixamento do preço do carbureto, com base nessa alteração da produção. Computadas as duas tendências (alta e baixa), a alteração de preço deverá ser moderada.

Cloro e ácido clorídrico. - Uma pequena percentagem do cloro (cêrca de 10% do metaloide) liberado na eletrólise seria levada à condição de cloro líquido, e o próprio Gráfico II insinuou o uso de boa parte dêsse produto na liberação de bromo das águas residuais da combustão-submersa. O preço arbitrado foi de Cr$ 120.000,00/t, contra uma cotação de Cr$ 130.000,00, média de dois fornecedores na área do Rio, para o produto na fábrica do vendedor, transferido para vasilhame do comprador.

Transformado em ácido clorídrico, êsse cloro alcançaria cêrca de Cr$ 190.000,00/t, sob forma de solução a 30-33%, e a indicação é aqui dada, apenas como alternativa, não para o cloro líquido destinado a u-

sos especiais (bromo,etc.), mas para o HCl que se decidisse não destinar à fabricação do PVC.

Esta referência especial à cotação do HCl serve para mostrar que o problema do cloro não existe, desde que se admita que o país entrou numa fase de desenvolvimento industrial, e que se aceite a evolução do mercado americano (Capítulo 4), como uma tendência para fins de estudo, válida ,naturalmente, após a suplantação de uma etapa mínima de industrialização: refino de petróleo e petroquímica - siderúrgica , etc.

Para se ter uma idéia da facilidade do problema cloro, basta considerar que, se 80% do cloro gerado na eletrólise (20% destinou-se à obtenção de $BaCl_2$) fôsse transformado em HCl, e vendido não a Cr$ 190,00/kg, mas a Cr$ 42,00/kg, sua receita já cobriria o gasto de energia elétrica (corrente contínua para eletrólise), e o efluente eletrolítico ficaria a custo zero. Eis porque a C.N.A. teria,nesta faculdade de opção: abandono da linha Carbureto/PVC/cal, e invasão violenta do mercado de HCl, um forte elemento de barganha, nas negociações que se fizessem necessárias. O inaceitável seria a acomodação com os interêsses atingidos.

Cal. - O preço arbitrado foi de Cr$ 25.000,00/t, igual ao custo da cal produzida em Cabo Frio. A influência indireta dessa produção adicional de cal foi devidamente enfatizada no Capítulo 3 e no subtítulo 6.7. Ela poderia dispensar a aquisição do 3º forno rotativo.-

PVC (resina). - O preço arbitrado para o PVC (resina isenta de cargas, corantes, plastificantes, etc.), está abaixo do preço do comércio, que é de Cr$ 650.000,00/t.

A resina fabricada em Cabo Frio poderia servir de veículo para a venda do $CaCO_3$, e eventualmente $BaSO_4$, na elaboração de massas para moldagem. O primeiro dêsses produtos (sujeito a especificações) é fabricado especialmente para emprêgo com PVC.

O importante no setor do PVC é que abastecido com efluente de cloro/hidrogênio a Cr$ 40.000,00/t, e servido de CaC_2 em melhores condições que os fabricantes sediados em São Paulo, porquanto se auferiria um retôrno de cêrca de Cr$ 22.000,00/t de CaC_2, através da cal, o plástico em Cabo Frio teria melhores condições econômicas globais, pois mesmo pagando energia-elétrica mais cara (termoeletricidade) , ainda assim consumiria menos energia (2.330Kwh contra 3.000 Kwh por tonelada de NaOH), e contaria com sal eletrolizado a Cr$ 13.000,00 / t (em S.Paulo Cr$ 35.000,00). E enquanto as fábricas de S.Paulo teriam a

sua contra-partida na soda-cáustica, o conjunto de Cabo Frio auferiria seu lucro através do rebaixamento do custo do sal (menos Cr$20.000,00/ t que o do Nordeste), na proporção de 140t de NaCl por 25t de NaOH (Gráfico II), tudo sem levar em conta os demais subprodutos).

O Quadro IV indica uma apreciável tonelagem de subprodutos de PVC, que foram estimados em Cr$ 100,00/kg. Tais subprodutos constam substancialmente de acetaldeide, contendo quantidades menores de cloreto de etilideno, Não se cogitou da finalização dêsse subproduto, que resulta como "botton" na distilação do cloreto de vinila.

Precariedade dos preços. - Os preços indicados nos Quadros III e IV , são preços industriais, estabelecidos para possibilitar, com alguma aproximação, o cálculo da insidência dos insumos principais e a rentabilidade dos conjuntos de produção. Os dados colhidos no mercado são, em geral, mais elevados, o que ainda aumenta a margem de segurança dos cálculos. No entanto, a precariedade dos preços é uma característica do mercado brasileiro, na atualidade.

8 - CONSIDERAÇÕES SÔBRE ANTIGA ORIENTAÇÃO, AINDA VIGORANTE NA C.N.A., NO PLANEJAMENTO COMPLEMENTAR À COMBUSTÃO-SUBMERSA

Foi devidamente salientado, no Capítulo 6.5, a importância do grau Baumé da salmoura bruta alimentada ao evaporador de combustão - submersa. Realmente, quando baixa o grau Baumé, há como que uma diluição da salmoura ideal de 25° Bé, e tôda água acrescida deve ser antecipadamente evaporada, antes de iniciar a fase de cristalização. Os dados a seguir tabelados (Usiglio), válidos para 1 m^3 de salmoura a 25° Bé, ou para 209.2 kg de NaCl cristalizado, via-evaporação até 30.2°Bé, esclarecem aquela influência.

Quadro V - Consumo de óleo e Produtividade do Equipamento.-

Salmoura	Diluição: $\frac{H_2O}{Salm.25Bé}$	Água a evap.	Aumento % válido p. cons.óleo	Evaporação $\frac{L\ H_2O}{Kg\ NaCl}$	Cons.óleo $\frac{kg\ óleo}{ton.NaCl}$	Produtividade dos evapor.
25Bé	0.0%	653.5 L	0.0%	3.12	208 kg	100%
24	5.04	703.9	7.7	3.37	224	93
23,8	6.06	714.1	9.3	3.41	227	92
23	10.51	758.6	16.1	3.63	241	86
22	16.41	817.6	25.1	3.91	260	80

Nota: Consumo de óleo não considerando a recuperação do calor da mistura - vapor/gases de combustão. A 25° Bé essa recuperação poderia rebaixar o consumo de óleo para 168 kg/tonelada de NaCl.

Contra essa contingência, sòmente existe um recurso realmente econômico, que consiste em explorar ao máximo a evaporação solar (caloria menos nobre e mais barata), de forma a elevar ao mais alto grau Bé a salmoura bruta. É evidente que a utilização de calorias pouco nobres, como o são as calorias residuais representadas pela mistura vapor/gases de combustão-submersa, deverá ser tentada na mesma faixa da evaporação solar (preferìvelmente sem cristalização), complementando-a na sua fase final.

Procedida a fase de evaporação cristalização, nos aparelhos de combustão-submersa, resulta um resíduo, ou água-mãe, com uma composição como indicado na primeira coluna do QuadroVI, adiante, a qual é resultante da evaporação de 1 m^3 de salmoura inicial de 25° Bé, levada até 30.2° Bé, com simultânea cristalização de 209,2kg de NaCl.

O relatório da C-2, Comissão Técnica, coordenada pelo Autor, e que apresentou suas conclusões no 2° semestre de 1 962, recomendou o seguinte para o problema do sal e subprodutos:

1 - que se desse prioridade absoluta à montagem dos evaporadores de combustão-submersa, cujo contrato deixou pràticamente definido e redigido;

2 - que o referido resíduo, ou água-mãe, fôsse reagido com excesso de líquido DS, para proporcionar uma recuperação fácil do subproduto gêsso, tido e havido até então como secundário, quando na realidade seria o melhor rebaixador de preço do sal, se trabalhado na forma indicada pela C-2;

3 - que a recuperação do óxido de magnésio, às custas de cal, era desaconselhável por várias razões, como: grande investimento, baixa rentabilidade (eventualmente prejuizo), agravamento dos problêmas cal e água-dôce, bem como incerteza quanto às especificações do produto.

No entanto, se aquelas eram as recomendações principais e urgentes, juntamente com a confirmação dos equipamentos Velut, ou outro equivalente, destinado à recuperação de calor da mistura vapor/ gases de combustão, a C-2 também indicou, para uma fase posterior:

4 - que a recuperação de magnésio ainda continuaria, tècnicamente, possível, após retirada do gêsso, admitindo qualquer tipo de tratamento, mesmo o uso de cal como reagente removedor;

5 - finalmente, que também o cloreto de sódio deixado no resíduo conti

nuaria passível de recuperação, independentemente do demais, pois, em realidade, o resíduo do tratamento poderia ser equiparado a uma salmoura de média concentração, representando recuperação de área de salinas.

Para as pessoas afeitas aos problêmas tecnológicos da C.N.A., é sabido que aquela orientação (da C-2), foi alterada, ou não compreendida, e que se voltou a trabalhar na base de um tratamento prévio, visando remover gêsso (futuramente poderia se remover também magnésio), tudo sob a alegação de colher mais sal e produzir nôvo subproduto, cloreto de cálcio, segundo o Autor de nenhuma expressão comercial no mercado brasileiro. Realmente, tal orientação dependeria, em última análise, de conseguir a adesão do DNER ao esquêma da Álcalis, de forma a dar vasão ao subproduto cloreto de cálcio, como condicionador de estradas de terra. Uma cousa é certa: a ser adotada tal orientação, a C.N.A passaria a trabalhar sem qualquer consideração para o problêma do consumo de óleo combustível, o qual passaria a esbanjar.

Face ao aparente abandono das recomendações da C-2, e visto haver amadurecido um pouco mais o assunto, deliberou o Autor do presente estudo abordar o problêma do resíduo da combustão-submersa, facultando, assim, o exame da matéria aos interessados, nos seus aspectos químico e de balanço energético.

Cabem, nêste ponto, três anotações:

a) - o esquêma mais amplo do presente trabalho - Gráfico II - nada inovou sôbre as recomendações da C-2, e os seis evaporadores projetados pela Nordac continuariam com a mesma ou maior prioridade e independência ;

b) - modificações que objetivem valorizar as salinas, colhendo mais sal por m^3 de salmoura, devem tratar preferencialmente as águas - mães da evaporação, do que a salmoura bruta de alimentação. E usar moderadamente líquido DS (solução disponível de $CaCl_2$);

c) - os órgãos de projeto da C.N.A. deveriam olhar novas linhas tecnológicas para a solução dêsse problêma, e o presente trabalho pretende trazer sua colaboração nos moldes do expôsto no Capítulo 9, adiante.

8.1 - <u>A remoção do gêsso não deve ser anterior à combustão-submersa.</u> -

Com efeito, introduzindo uma pequena alteração no Gráfico II, a água-mãe da combustão-submersa passaria a ser tratada com quantidade estequiométrica de $CaCl_2$, calculado para o $MgSO_4$ do resí -

duo, ao invés de com excesso de líquido DS.

Por outro lado, é óbvio que tôda água introduzida na salmoura terá que ser evaporada sempre que o objetivo fôr sal sólido. Nestas condições, utilizando um líquido DS com a composição indicada no Gráfico II (NaCl - 46 g/l; $CaCl_2$ - 94g/l), e o da C.N.A. parece ser ainda mais diluído, ter-se-ia como marcha de reação:

Quadro VI

Água Mãe de 1 m^3 de salmoura 25°Bé

Componente químico	Água-mãe, resíduo da comb. subm.	Líquido DS estequiométrico	Após a reação	Resíduo final	Removido:- NaCl e H2O
NaCl	58.1kg	9.9kg	68.0kg	-	68.0kg
MgSO4	21.9	-	-	-	-
MgCl2	28.6	-	46.0	46.0kg	-
NaBr	4.0	-	4.0	4.0	-
KCl	4.6	-	4.6	4.6	-
CaCl2	-	20.2	-	-	-
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	-	-	31.4(2)	-	-
H20	223.0	205.8	422.3	77,6(3)	346.7(4)
Volume	269.6L	215.2 L(1)	478.3 L		

Notas: (1) O volume de DS (215.2L) poderia ser antecipadamente reduzido a 40%, isto é, 86L, sem precipitação de seus componentes salinos: CaCl2 a NaCl. Para fins de calculo de evaporação e consumo de combustível essa preconcentração nenhum ganho representaria, no entanto, teria efeito salutar em outras operações, como veremos em B, e ao tratar da recuperação de bromo, no subtítulo 9.1.

(2) Pequena parte do gêsso, redutível mediante ligeiro excesso de CaCl2, permanece em solução e vai cristalizar juntamente com o NaCl;

(3) Adotou-se de acôrdo com International Critical Tables (equilíbrio do sistema NaCl/MgCl2) e dados de solubilidade, 150% do pêso do MgCl2 mais 100% do conjunto NaBr+KCl, isto para exaustão do NaCl.

(4) Esgotando o NaCl a taxa de evaporação (água evaporada/NaCl cristalizado), atinge 5.1, isto para um líquido DS como indicado no Gráfico II. No subtítulo 8.2 se demonstrará que ha conveniência de contar com ligeiro excesso de CaCl2 no meio químico (10g/l), isto para rebaixar a contaminação do sal com gêsso. A taxa sofreria pequeno acrescimo.

Vejamos algumas conseqüências dos dados do Quadro VI.

A - Negativo quanto ao consumo de óleo combustível.-

Indicou-se no Quadro V que a taxa de evaporação poderia variar de 3.12 até 3.91, para o sal removido diretamente de salmoura bruta levada a 30.2°Bé, na medida em que a salmoura de alimentação baixasse de concentração de 25°Bé. Essa taxa reflete consu

mos crescentes de óleo combustível e produtividade decrescente do equipamento de combustão-submersa.

Pelo Quadro VI chegou-se a uma taxa de 5.1 para o sal recuperado como conseqüência do tratamento, e êsse valor crescerá violentamente na medida em que o líquido DS seja mais fraco em $CaCl_2$. O consumo correspondente à taxa de 5.1 é de 340kg de óleo por tonelada de sal, e a eficiência do evaporador que realizasse a evaporação baixaria a 61%. E não se alegue que a existência de mistura vapor/gases cobriria os novos encargos de evaporação, pois o que se condena é o aumento do volume global a evaporar.

Cumulativamente, isto é, somando as taxas de evaporação do Quadro V, com a resultante para o sal adicional, Quadro VI, os seguintes índices resultariam:

Quadro VII

Consumo de óleo e produtividades globais

	Salmoura de alimentação			
	25°Bé	24°Bé	23°Bé	22°Bé
Consumo de óleo kg/t NaCl	240	253	266	280
Produtividade global (%)	86	82	78	74
Taxa média	3,60	3,79	3,99	4,20

É muito importante anotar que a cota extra de sal-térmico (cêrca de 25%), conseqüência do tratamento da água-mãe com fins recuperativos, vai absorver um equivalente a 340kg/t. NaCl, ao passo que o primeiro sal da combustão-submersa, alimentação a 25°Bé, absorveria 208kg de óleo, e o tratamento químico eletrolítico, razão do presente trabalho, liberaria a mesma tonelada de sal com um consumo de apenas 118kg de óleo, transformado em corrente contínua para fins de eletrólise (vêr o sub-título 6.5).

Os dados acima tabulados, o são para combustão-submersa, mais tratamento das águas-mães, com $CaCl_2$ estequiométrico. - Voltando ao Quadro VI, é fácil calcular que um excesso de 100% no $CaCl_2$, partindo de 25° Bé, já elevaria a taxa média de 3,60 para 4,10, e o consumo global de óleo de 240 para 273 kg/t NaCl.

B - Negativo quanto à dimensão dos equipamentos.-

O volume do reator de tratamento, bem assim a capacidade de bombas, tubulações, filtros, etc., seriam rebaixados na proporção de 356 : 1086L, que é o volume sob tratamento prévio, para 356L, após uma primeira cristalização normal. Realmente, os 215.2L de líquido DS, concentrados a 40% do seu volume (Nota 1 do

Quadro V), ao invés de reagir com 1.000 L de salmoura de alimentação de 25°Bé, se somariam aos 269.6 L de água-mãe da combustão-submersa. Como conseqüência, haveria uma redução da dimensão dos equipamentos, que poderia ser de 3 para 1, com substancial diminuição dos investimentos.

C - Negativo quanto à evasão do NaCl e consumo de água-dôce.-

Êste item aplica-se no caso da C.N.A. insistir em industrializar o MgO, em seguida ao gêsso. Por outro lado, no item anterior, caracterizou-se a possibilidade de reduzir a 1/3 o volume dos reatores de remoção de gêsso, usando DS pré-concentrado, e água-mãe da combustão-submersa. A redução seria menor na hipótese de usar-se DS ao natural. Principalmente nêste caso, se a C.N.A. voltasse a cogitar da recuperação do magnésio mediante sua precipitação com cal, teria que aceitar que a antecipação do tratamento-químico aumentaria a evasão do cloreto de sódio, bem como ampliaria o consumo de água dôce.

Realmente, uma água-mãe tratada por líquido DS, principalmente ao natural, conduziria a uma precipitação do $Mg(OH)_2$ em meio menos carregado do NaCl ou sáis em geral. Como o volume do $Mg(OH)_2$ será o mesmo, removido antes ou depois da combustão-submersa, pode-se deduzir que o NaCl carreado pela lama de hidróxido baixaria proporcionalmente à salinidade do meio. Da mesma forma, haveria reflexo na lavagem do precipitado, consumindo menos água dôce na remoção do sal entranhado no precipitado.

D - Positivo quanto ao rendimento sas salinas.-

Valorizar a área das salinas, recolhendo mais sal por hectare, eis o objetivo mais perseguido com o tratamento da salmoura, realizado antes ou depois da combustão-submersa.

No sub-título 6.8 foi abordado o problêma ao analisar a mesma vantagem para o tratamento químico eletrolítico. Admitiu-se uma demanda de 1.113.000m^3 de salmoura de 23.8° Bé, destinada à combustão-submersa, o que equivale a uma necessidade de área de salinas de 1.012Ha, a uma taxa de evaporação de 1.100m^3/Ha/ano.

Sendo a recuperação do sal ampliada na base de 209.2kg para 277.2kg, a área necessária regrediria proporcionalmente de 1.012Ha para 764Ha, dispensando 248Ha. O "deficit" global, que fôra fixado em 392Ha, para a taxa de evaporação acima, cairia para 144Ha.

A colaboração, como se verifica, é preciosa, e o "deficit" deixado ficaria reduzido a menos de 10% das necessidades globais de área de salinas (1.520Ha). Acontece que êsse mesmo tratamento, realizado posteriormente à remoção do primeiro sal na combustão-submersa, garantiria a mesma ou maior vantagem, e seria uma solução de emergência, para a qual se apelaria, sempre que fôsse necessário, isto é, sempre que se configurasse uma real falta de salmoura de evaporação solar. Bastaria remover o gêsso com líquido DS, pré-concentrado, dosado estequiomètricamente, ou com pequeno excesso, e retornar com o efluente dessa reação para os evaporadores de combustão-submersa. Esta indicação é encontrada no relatório da C-2, ao equiparar aquêle efluente a uma salmoura de média concentração.

E - Negativo quanto ao aproveitamento da capacidade-sal dos evaporadores de combustão-submersa. Mistura vapor/gases.-

Prevê o Quadro VII que a capacidade dos evaporadores cairia para 82% e 78%, se a alimentação (salmoura bruta), acusasse, respectivamente 24°Bé e 23°Bé. Grande parte dessa redução seria causada pelo tratamento da água-mãe com fins recuperativos de sal, e ainda seria maior no caso do líquido DS ser mais diluído. Esta constatação implicaria em ampliação do número de evaporadores de combustão-submersa, não fôsse a circunstância de haver uma grande disponibilidade de mistura vapor/gases com capacidade evaporativa, na faixa sem cristalização, que no caso também seria muito grande.

De acôrdo com o contrato assinado com a Nordac para fornecimento da instalação de combustão-submersa, estão incluídas torres de "scrubber" e permutadores de calor, os quais deverão proporcionar uma recuperação de calor de 46%, calculado sôbre o combustível e recolhidos sob a forma de salmouras aquecidas.

Tais salmouras aquecidas tanto podem ser as de alimentação dos evaporadores de combustão-submersa, que o contrato prevê sejam entregues aos evaporadores a 70-75°C (caso contrário, aumenta o consumo de óleo), como salmouras, de um modo geral submetidas a processo de evaporação por aeração ("spray", Velut, etc), as quais retornariam aos permutadores de calor, resfriadas a cêrca de 40°C, para reaquecimento.

Pode-se admitir que dos 46% acima, uns 11% seriam aplicados preaquecendo a alimentação dos evaporadores de combustão-submersa. Aos restantes 35%, caberia a tarefa de reconduzir a uma capacidade de 100% os evaporadores (tratamento inclusive), e essa tarefa, tanto quanto se afigura ao Autor, não é completamente fácil. Realmente, uma capacidade que caiu a 80%, sòmente pode ser

reconduzida a 100% mediante uma colaboração que cubra os 20% faltantes, no caso a evaporação de 20% de tôda água a evaporar. Dá-se que aquêles 35% são de um calor tão pouco nobre que sòmente admite evaporação a um consumo de cêrca de 950Kcal/kg de água, e assim dificilmente daria conta da tarefa. Está aí um problêma a desafiar a argúcia dos projetistas da C.N.A., desde que a questão envolva o aspecto econômico dos investimentos. O equipamento Velut, que por largo período representou a solução capaz de transformar sobras de vapor em sal, jamais convenceu, tanto que não conseguiu ser aprovado, tendo sido uma das falhas do projeto da Álcalis.

Caberia então perguntar. Resolvido o problêma do equipamento, o que seria econômicamente mais vantajoso para a C.N.A.? Concentrar salmoura-bruta auxiliando diretamente as salinas, ou evaporar água-mãe tratada com líquido DS? Líquido DS estequiomètricamente calculado para o $MgSO_4$, com limitado ou grande excesso sôbre a necessidade teórica? Ou, simplesmente, líquido DS encarado como fonte de sal e de cloreto de cálcio para venda?

Do ponto-de-vista do NaCl, o líquido DS é o mais pobre de todos os líquidos disponíveis (46 g/l). A própria água da lagoa (6° Bé) possui maior teor de NaCl. Portanto, a orientação acertada tem que ser aquela que dite a evaporação da menor quantidade de líquido DS, limitando-a às necessidades essenciais de $CaCl_2$, na forma que a melhor tecnologia econômica indicar.

Concluindo, a principal crítica se situa no elevadíssimo consumo de óleo que um tratamento, com grande excesso de DS pré-concentrado imporia ao preço do sal dêle resultante. Entende o Autor que o uso moderado do reagente de $CaCl_2$ (excesso de uns 10%), além de baixar o consumo de combustível, por tonelada de sal, deixaria como subproduto predominantemente $MgCl_2$, composto de amplas possibilidades industriais (vêr sub-título 9.2).

8.2 - Considerações sôbre a contaminação do sal com gêsso.-

No sub-título 8.1 analisou-se o caso de uma reação estequiométrica entre $MgSO_4$ e $CaCl_2$, do que resultaria ausência de $CaCl_2$ após a reação (Quadro VI). Esta orientação diferiria, substancialmente, de norma que a C.N.A. mantem em estudo.

Nos têrmos dessa orientação técnica, a salmoura de 25°Bé seria submetida a uma primeira reação com líquido rico em $CaCl_2$ (DS pré-concentrado), em grande excesso sôbre a quantidade estequiométrica de $MgSO_4$ da salmoura (160% de excesso). No final do sub-título 8.1-4, já vimos o efeito maléfico de um excesso de 100%.

O excesso de 160% deixaria livre na salmoura tratada, como

rebaixador de solubilidade do gêsso, cêrca de 26 g/l de $CaCl_2$. Recorde-se que a salmoura bruta de 25° Bé traz como impureza cêrca de 22 g/l de $MgSO_4$, componente êsse que seria eliminado consumindo, estequiomètricamente, cêrca de 20 g/l de $CaCl_2$, afora o excesso.

Nos têrmos, ainda, da mesma orientação técnica, a salmoura posteriormente à transformação do $MgSO_4$ em $MgCl_2$, seria tratada por leite de cal ($Ca(OH)_2$), com o que o ion Ca^{++} deslocaria o ion Mg^{++} (precipitado), passando a concentração do $CaCl_2$ no meio químico, a cêrca de 70 g/l.

Conseqüência dessa evolução, a solubilidade do $CaSO_4$ na salmoura, apto a contaminar o sal cristalizado, evoluiria da seguinte forma, de acôrdo com estudos em andamento:

	$CaCl_2$	$CaSO_4$	NaCl	$CaSO_4/NaCl$ (3)
Na salmoura bruta	(1)	1.48 g/l (2)	256 g/l	0.0057
Após remoção do gêsso	26 g/l	0,96 "	231 "	0.0041
Após remoção do $Mg(OH)_2$ (eventual)	70 "	0.41 "	231 "	0.0017

Notas: 1 - Não há $CaCl_2$, mas sim $MgSO_4$, 22 g/l.

2 - Dado fornecido pela C.N.A., e que parece ter servido à projetista para elaborações teóricas. O Autor aceita êsse dado com reservas, pois, inclusive, as tabelas de Usiglio, indicariam 2,5 g/l de salmoura a 25ºBé.

3 - Admitiu-se que todo CaSO4 solúvel acompanharia o NaCl na cristalização, e, com efeito, a concentração de CaCl2 vai a tais níveis, no esgotamento da salmoura, que chega a precipitar todo CaSO4 como gêsso.

Passando dos valores tabulados para os da literatura mais especializada, principalmente "International Critical Tables" - volume IV, uma série de outros dados são obtidos, os quais parecem indicar que os primeiros são otimistas.

São, dessa obra clássica dos equilíbrios químicos, os seguintes dados:

4 - A solubilidade de $CaSO_4$ em presença de NaCl, em temperatura ambiente, vai num crescendo, passa por limites máximos na faixa de médias concentrações de NaCl, para depois decrescer nas soluções mais saturadas. Êste fato, também referido por James Sconce, foi citado no Capítulo 5, ao tratar do tratamento-químico eletrolítico. Alguns dados do equilíbrio NaCl/CaSO4:

NaCl	0.0 g/l	CaSO4	2.08 g/l
"	1,0	"	2.37
"	4,9	"	3.02
"	10,4	"	3.54
"	30.2	"	4.97
"	49.2	"	5.94
"	75,6	"	6.74
"	129	"	7.50
"	197	"	7.25

NaCl	229 g/l	.....	CaSO4	7.05 g/l
"	306	.....	"	5.68
"	315	.....	"	5.37

B - O fenômeno é semelhante para a ação do $MgCl_2$, apenas a curva ascendente/descendente é bem mais acentuada (em forma de sino), atingindo uma solubilidade mais elevada do que no caso anterior. Alguns dados dêste equilíbrio:

MgCl2	0.0 g/l	.....	CaSO4	2.08 g/l
"	8.5	.....	"	4.26
"	19.1	.....	"	5.69
"	46.6	.....	"	7.58
"	121.3	.....	"	8.60
"	206	.....	"	6.56
"	337	.....	"	2.77
"	441	.....	"	1.38

C - Num sistema de apenas MgSO4/CaSO4, a solubilidade do segundo cai ràpidamente, mediante pequenos teores de MgSO4, e depois se estabiliza, pràticamente havendo influência só de grandes adições de MgSO4 (ion-comum SO_4^{--}). Alguns dados:

MgSO4	0.0	g/1000g	CaSO4	2.05 g/1000 g
"	3.2	.....	"	1.61
"	6.3	.....	"	1.49
"	20.9	.....	"	1.44
"	40.9	.....	"	1.49
"	79.0	.....	"	1.49
"	114	.....	"	1.45
"	144	.....	"	1.35
"	192	.....	"	1.03
"	256	.....	"	0.50

D - Para o sistema $CaCl_2/CaSO_4$ (ion-comum Ca^{++}), temos, em princípio, o mesmo que no caso anterior, e a solubilidade, após rápida diminuição e leve estabilização, sòmente cede mediante fortes teores de $CaCl_2$. Uma solução submetida a processo de evaporação se encaminha para o esgotamento do $CaSO_4$ na medida em que o $CaCl_2$ se concentrar. Alguns dados dêste equilíbrio:

CaCl2	0.0 g/l	.....	CaSO4	2.05 g/l
"	7.5	.....	"	1.24
"	11.9	.....	"	1.13
"	25.7	.....	"	1.09
"	51.0	.....	"	1.01
"	97.0	.....	"	0.84
"	192	.....	"	0.46
"	367	.....	"	0.03

Os efeitos indicados em A e B são solubilizantes e devem gozar de certa aditividade, no sentido de que para concentrações somadas de cloretos valores ponderais médios de solubilidade devem ser tomados para o CaSO4. Este há de ser, certamente, função da dissociação eletrolítica dos cloretos, gerando um equivalente ácido-clorídri-

co, que é, em última instância, o agente solubilizante de $CaSO_4$.

Os efeitos indicados em C e D, são depressores da solubilidade, sendo o $CaCl_2$ mais atuante, e levando pràticamente à solubilidade nula. No caso da técnica que está sendo comentada, ter-se-ia a simultaneidade dos sistemas A-B-D, nessa ordem de importância, isto para remoção sòmente do gêsso. A ordem de importância seria A-D-B no caso da recuperação dos subprodutos prosseguir até remoção de magnésio, com leite de cal. Nêsse caso, os dados inicialmente tabulados conduziriam a uma solubilidade de 0.41 g/l de $CaSO_4$, para apenas 70 g/l de $CaCl_2$, na presença de $NaCl/MgCl_2$, algo afastados da saturação e com franca predominância de NaCl. É o dado mais favorável, aquêle que corresponde a uma solução final mais rica em $CaCl_2$, maior depressor da solubilidade. Como dito anteriormente, êsses dados parecem ao Autor otimistas.

Isto pôsto, defina-se o problêma a enfrentar no que respeita à contaminação do sal com $CaSO_4$ simultâneamente cristalizado com o NaCl, seja de acôrdo com o ponto-de-vista do Autor (precipitação depois da combustão-submersa), seja conforme a orientação que vem norteando os estudos da C.N.A.

Para o Autor, na primeira fase de recuperação de sal (até 30° Bé), a depressão da solubilidade seria mantida em função do $MgSO_4$, presente de início com 22 g/l, e substancial benefício estaria garantido, como indicado, combinando A + C. Em seguida, as águas-mães seriam tratadas por solução rica em $CaCl_2$, de forma a criar, no meio, um pequeno excesso dêsse componente, com um teor aproximado de 10 g/l, com o que o máximo prático de contensão econômica da solubilidade do $CaSO_4$ seria mantido, combinando A + D. Cálculos ponderais, baseados nos efeitos contrários simultâneos, após evaporação e esgotamento do NaCl, indicam que a contaminação do sal com $CaSO_4$ seria da ordem de 0.9-1.0 %.

Para o esquêma C.N.A. se chegaria, por cálculo estimativo, a uma contaminação em tôrno de 0.7% no caso de se remover sòmente gêsso, baixando a 0.5-0.6% no caso de também recuperar-se hidróxido de magnésio através do emprêgo do leite de cal.

A diferença dos resultados acima indicados se refletiria, economicamente, na despesa adicional incidente sôbre o custo do sal após o tratamento clássico da salmoura, antes de ser admitida no processo SOLVAY de fabricação de barrilha. Os dados, no entanto, diferem muito pouco e o ônus, no tratamento clássico, seria insignificante.

* * *

Fôssem os dados de cálculo, acima, confirmados na prática, e mais uma conclusão benéfica ao tratamento químico eletrolítico se evidenciaria. Nos moldes do Gráfico III (ou do Gráfico IV - adiante), a proporção entre sal cristalizado e sal de tratamento-químico é de 2/1. E o de tratamento tem tôdas as possibilidades de não conter contaminação de $CaSO_4$. Haveria uma diluição do resultado mais alto, do esquêma aventado pelo Autor para sal térmico (com base em critério econômico), com a contaminação, pràticamente nula, do sal de tratamento eletrolítico.

* * *

Os dados tecnológicos, usados nêste sub-título, combinando A + B, justificam porque no caso do tratamento químico eletrolítico(sub-título 5.1) se impôs a recuperação de $CaCO_3$ e $BaSO_4$: soluções diluídas (15.5°Bé inicial), grandes volumes, reação rigorosamente estequiométrica para o gêsso, e solubilidade máxima para êste último.

* * *

No entender do Autor as características, predominantemente negativas, do esquêma em estudo pela C.N.A. resultam do mesmo ser uma tentativa de adaptação do plano mais amplo que a C-2 condenou, em 1 962. Essa adaptação, procurando resguardar certos detalhes químicos do plano, descurou a parte econômica, impondo despropositada e onerosa evaporação de água. O plano inicial gerava sua própria solução concentrada de $CaCl_2$. Mas, nêste caso, a C.N.A. teria que arcar com os riscos da industrialização do óxido de magnésio (com cal), apontados no sub-título 8.1.

No Capítulo 9, onde o Autor apresenta o seu esquêma de industrialização das águas-mães da combustão-submersa, indica-se a seguinte série de subprodutos, após a primeira remoção de sal: gêsso, sal complementar, bromo (para o que existiria cloro) e cloreto de magnésio. Êste último, caso viesse a ser desdobrado em MgO e HCl, daí passando a servir de base a uma produção limitada de fosfato bicálcico, forneceria como resíduo final, sem preço, uma razoável solução de cloreto de cálcio para o esquêma anteriormente comentado, liberando o calor que fôra previsto para a evaporação do líquido DS.

9 - INDUSTRIALIZAÇÃO DAS ÁGUAS-MÃES DA COMBUSTÃO-SUBMERSA.-

Examinando a parte inferior do Gráfico II, encontra-se a indicação de uma unidade produtora de bromo, para a qual convergem tôdas águas-mães da combustão-submersa, depois de purgadas do gêsso, bem como a linha de cloro líquido liberado no conjunto de cloro-indústria. O problêma do bromo foi, igualmente, focalizado no sub-título 6.9 , no

qual é declarado o interêsse da Petrobrás por êsse subproduto, o que lhe daria prioridade dentro das possibilidades da C.N.A.

Por outro lado, ao tratar do elevado consumo de óleo combustível, empregado na produção do sal via tratamento das águas-mães (subtítulo 8.1), ventilou-se a possibilidade de uma ampla compensação, através da industrialização do cloreto de magnésio. Bromo e cloreto de magnésio seriam peças fundamentais no plano da industrialização das águas-mães. É o que se vai expor.

9.1 - Recuperação do bromo.-

A concentração do bromo nas águas-mães da combustão-submersa é bastante elevada (mais de 1%), e tudo favorece uma recuperação nos moldes do processo empregado para as salmouras naturais encontradas no estado norteamericano de Michigan, cuja composição simplificada é bastante aproximada da salmoura deixada no reator, após remoção do gêsso com líquido DS concentrado.

Realmente são citados, por Faith, Keyes e Clark, dois processos de recuperação do bromo, um dêles tratando diretamente água-do-mar (60-70 ppm de bromo), cujo pH tem que ser ajustado à custa de muito ácido, sendo o bromo inicialmente liberado por cloro, em seguida ventilado e fixado em solução de ácido sulfuroso, depois removido uma segunda vêz, com mais cloro.

O outro processo, usado para as salmouras de Michigan, que contém 26% de sais, sendo: 14% de NaCl, 9% de $CaCl_2$, 3% de $MgCl_2$ e 1.3% de bromo, se aplicaria bem em Cabo Frio. De acôrdo com a coluna 4 e Nota (1) do Quadro VI, a C.N.A. contaria mais ou menos com a seguinte salmoura: 16% de NaCl, 11% de $MgCl_2$, 2% de outros sais, e 1.0 % de bromo. O processo consta de deslocamento de bromo com cloro, remoção com vapor e condensação em duas camadas de bromo e água bromada, decantação desta última para recuperação por via de aeração, fixação de bromo sôbre aparas de ferro formando $FeBr_2$ solúvel em água, deslocamento de bromo com cloro, restando uma solução de cloreto ferroso, na qual o bromo é pouco solúvel. Recorde-se que um pêso de cloro proporciona 2 de bromo, e que êste é um produto que, já em 1956, em fase altista, valia US$660,00/tonelada.

Referido aos dados numéricos do Gráfico II, a produção do bromo poderia atingir 3.000 toneladas por ano, consumindo praticamente 90% do cloro líquido previsto em 6.9.

9.2 - Industrialização de cloreto de magnésio.-

Quando se realçou o aspecto negativo do elevado consumo de óleo combustível, na recuperação de mais sal das águas-mães da combustão-submersa(sub-título 8.1), aventou-se que uma industrialização do cloreto de magnésio residual poderia fornecer a contra-partida capaz de compensar aquêle ônus. Com efeito, no Quadro VI, se o cloreto de magnésio sob forma de lixívia concentrada fôr computado por igual que o cloreto de sódio, a água evaporada incidirá sôbre um total de 114kg dos dois sáis, e o índice de evaporação cairá de 5.1 kg de água/kg de sal, para 3.04, inferior ao índice teórico do contrato Nordac. Tudo se resume em atribuir à lixívia de cloreto de magnésio um valor industrial igual ao atribuído para o cloreto de sódio, Cr$ 13.000,00/t.

Para industrializar o cloreto de magnésio a CNA teria que interessar grupos econômicos que se dispuzessem a produzir magnésio metálico, ou emprêsas voltadas para o problêma dos fertilizantes, com vistas à produção do fosfato bicálcico, através de aplicação do processo AMAN para hidrólise do cloreto de magnésio. Aos produtores de magnésio metálico (US$770,00/t), a C.N.A. deveria entregar o resíduo de cloreto de magnésio levado a sêco, em escamas, contendo, aproximadamente, 10% de cloreto de potássio, o que não constitui obstáculo, muito pelo contrário, e pequeno teôr de $CaCl_2$.

Quanto ao processo AMAN (patenteado), trata-se de recente vitória tecnológica dos químicos de Israel, que vem dar resposta ao problêma da hidrólise de cloreto de magnésio a baixo custo (100 kg de óleo combustível por tonelada de óxido de magnésio), processando de forma contínua a seguinte reação:

$$MgCl_2 + H_2O \xrightarrow{\text{calor}} MgO + 2\,HCl$$

Os cloretos de sódio, potássio e cálcio, não são atingidos na temperatura do processamento, e o óxido de magnésio, devidamente lavado, pode atingir 99.5% de pureza, admitindo-se que tal processo venha a dar uma posição preponderante a Israel no domínio do mercado mundial de periclase. Por outro lado, a concentração do ácido clorídrico(solução) é regulável dentro de amplos limites.

De tal forma que, reputando o $MgCl_2$, em forma de lixívia concentrada, a Cr$ 13.000,00/tonelada, produto econômicamente removível de Cabo Frio para operar, optativamente, junto a distantes depósitos de fosfatos, ter-se-ia um amplo campo de atuação na fabricação de fosfato bicálcico. Existem problêmas na obtenção dos direitos sôbre o processo AMAN. Mas, contornadas essas dificuldades, a economicidade dessa linha de atuação seria estupendamente favorável, não há dúvida alguma.

Em têrmos de disponibilidade anual seriam 49.000 toneladas de

QUADRO VII

Cotejo dos processos

Resultados e insumos	Combustão submersa, tratamento, recuperação de calor, processo AMAN	Tratamento eletrolítico, fábrica de HCl e cloro líquido
Salmoura de alimentação	23.8-24 Bé	15.5 Bé
Economia de área de salinas	248Ha/218.000t NaCl	228 Ha/109.000t NaCl
Produção de NaCl	Recuperação de sal sólido, total, exigindo purificação e água de dissolução.	Recuperação total, em solução purificada, exigindo mais NaCl sólido para saturação.
Recuperação de gêsso	Recuperação parcial, passando o gêsso solúvel a contaminar o NaCl cristalizado, onerando o tratamento clássico.	Recuperação parcial, sendo o gêsso solúvel levado a Na_2SO_4, ou eliminado com $BaCl_2$. Subprodutos:- $CaCO_3$ e $BaSO_4$(eventual).
Recuperação de magnésio	MgO com mais de 99% de pureza através do processo AMAN (patente e royalties) Êste subproduto poderia ser obtido longe de C.Frio, junto a grandes consumidores de HCl. A CNA provavelmente venderia sob a forma de lixívia de $MgCl_2$. Possibilidades para magnésio metálico.	MgO com mais de 99% de pureza, livre de royalties no exterior, obtido em Cabo Frio por precipitação. Contaminações desejaveis faceis de introduzir. Possibilidade de produzir carbonato basico de magnésio (importado) entre outros derivados.
Ácido clorídrico e cloro	Sòmente ácido clorídrico em solução aquosa, obtido, se necessario, distante de Cabo Frio pelo processo AMAN, eventualmente para fertilizantes. Quantidade proporcional ao $MgCl_2$ da salmoura, não havendo produção de cloro elementar para recuperação de bromo. Em compensação, daqui sairia a salmoura residual com concentração de bromo compatível com uma recuperação econômica.	Cêrca de 20% amais que o equivalente ao $MgCl_2$, êsses 20% vinculando-se ao setor de $BaSO_4$, Na_2S, etc. O equivalente ao $MgCl_2$ seria obtido sob forma de gás clorídrico sêco para sínteses orgânicas, ou cloro líquido, êste possibilitando a produção de bromo. Como síntese organica foi indicada a fabricação de PVC em C.Frio, com o que se liberaia CaO para a fabr. barrilha
Água doce recuperada	2.3m3/t NaCl	7.8m3/t de NaCl
Óleo combustível de processo	Feita a recuperação possivelmente do calor da mistura vapor/gases: consumo contratual de 208kg/t, NaCl. No processo AMAN para dar os mesmos produtos MgO e HCl: 40kg/t NaCl Total 248kg/t NaCl	Transformação de óleo combustível em corrente elétrica contínua para eletrólise: Total 118 kg/t NaCl

cloreto de magnésio, quantidade exagerada quando se pensa em magnésio metálico, mas sob medida, se em têrmos de fabricação de adubos.

Se a metade dêsse $MgCl_2$ viesse a ser industrializado em Cabo Frio (o fosfato do nordeste poderia fazer escala no Arraial do Cabo) para a produção de fosfato bicálcico, contaria com boas possibilidades tecnológicas locais, e ao final liberaria a tão custosa solução rica em $CaCl_2$ (vêr final de 8.1), auxiliando indiretamente na solução do problêma sal e salmoura, mediante liberação de calorias.

9.3 - Unificação dos resultados. Cotêjo dos processos.-

No sub-título anterior examinou-se a possibilidade de chegar aos produtos óxido de magnésio e ácido clorídrico, usando o processo AMAN, do que resultaria uma razoável valorização do resíduo final após uma seqüência química envolvendo anteriormente a recuperação total do sal, produção de gêsso e bromo. A mesma gama de produtos: - NaCl, gêsso, MgO, HCl, e cloro para a liberação de bromo, faz parte do esquêma de tratamento eletrolítico.

Isto pôsto, um cotêjo dos resultados e insumos principais para os dois modos de agir resultaria nos seguintes dados comparativos: (Vêr quadro VIII).

O cotêjo dá uma evidente vantagem para o tratamento eletrolítico, pois recupera mais água dôce, requer menor área de salina, globalmente (AMAN inclusive) consome menos da metade de óleo combustível por tonelada de sal, e ainda na linha dos subprodutos oferece, incontestàvelmente, melhor qualidade. Quanto ao equipamento industrial, o investimento no esquêma eletrolítico talvez ultrapassasse o de cristalização de sal. No entanto, trata-se de processo sob patente brasileira, e de fácil tecnologia, na linha eletrolítica, ao passo seria todo bloqueado por patentes estrangeiras e tecnologia especializada, no caso da combustão-submersa, AMAN, etc.

Possibilitaria essa evidente superioridade, o afastamento do processo de cristalização por combustão-submersa, com todo seu cortejo de problêmas tecnológicos ? É evidente que a resposta só pode ser negativa. Com efeito, comparando a tabulação do Quadro VIII, constata-se que os dois processos se completam, e nas condições da fábrica de Cabo Frio, quase que não dispensam um ao outro:

a) - na questão do sal, êles se somam de forma ideal, e o Gráfico II dimensionou com êsse objetivo: a água trazida a mais por um dos cloretos de sódio é a que falta ao outro;
b) - na questão do bromo, um processo fornece o cloro e o outro o resíduo de elevado teor de bromo;

c) - na questão do cloro, melhor para o eletrolítico, embora equacionado para funcionar em Cabo Frio, a fim de aliviar o problêma do calcário, ao passo que, por via de lixívia de $MgCl_2$, esta seria uma cômoda maneira de transportar o ácido clorídrico para grandes distâncias, suficientemente barato para servir em outras indústrias de base: magnésio metálico e fosfato bicálcico; êste, no caso de ser fabricado em Cabo Frio, podendo gerar boa solução de $CaCl_2$;

d) - grande flexibilidade de atuação no mercado de produtos químicos pela junção dos dois esquêmas, com recuperações de tôda sorte na área de produção.

9.4 - Fluxograma do Setor de combustão-submersa, no caso de industrialização das águas-mães.-

Em têrmos de NaCl, a industrialização das águas-mães, indicadas no Gráfico II (7 evaporadores = 359.1 litros), daria nascimento a uma nova cota de 71.300 toneladas por ano. Somadas às 219.500, indicadas no sub-título 6.9, elas perfazem 290.800 t/ano. Como êsse total deve ser reconduzido às 219.500 t originais, que são o complemento do tratamento eletrolítico, para obter a saturação, algumas adaptações seriam necessárias no esquêma de alimentação da combustão-submersa.

A alimentação do Gráfico II (salmoura de 23,8°Bé), baixaria de 1.412.9L para 1.066.4L, dos quais seria extraído todo NaCl igual a 268.6kg provindo do líquido DS os 10.0kg que faltam para completar os 278.6kg indicados no rodapé do Gráfico II.

Ora, 1.066.4L correspondam à alimentação de pouco mais de cinco evaporadores de combustão-submersa (201.8L cada), e o Gráfico II indica sete dessas unidades. Ficaria uma disponibilidade de dois evaporadores desde que se forçasse a alimentação através de cinco dêles. Não haveria o mínimo transtôrno. Apenas, a mesma quantidade de evaporação não levaria as águas-mães a 30.2° Bé, tal como se admitiu ao elaborar o Gráfico II. Uma outra alternativa seria pré-concentrar a alimentação a 25°Bé, reduzindo o volume de 1.066.4 l para 1.005.4 l, ou seja, quase exatamente $1m^3$, que foi a base do Quadro VI.

Quando se cogitasse de industrializar as águas-mães, esgotando a salmoura resultante da remoção de gêsso e bromo, e esta é a hipótese que está sendo analizada, os dois evaporadores disponíveis passariam a trabalhar a salmoura de $NaCl/MgCl_2$ indicada no Quadro VI, pré-concentrada na medida do possível com vapor/gases da combustão-submersa.

Dessa adaptação do fluxograma, na parte relativa à combustão-submersa, dá conta o Gráfico IV, adiante.

Nêle verifica-se que a alimentação, tal como existe (1.066,4L a 23.8°Bé) ou pré-concentrada a 25°Bé (1.005,4 L) tem acesso a 5 evaporadores (um na área do tratamento eletrolítico), juntando-se às águas-mães para ulterior industrialização, na seguinte ordem: gêsso, bromo (onde resulta uma pequena contribuição de NaCl), sal adicional nos 2 evaporadores disponíveis (intercalando a re-concentração que se fizesse possível, sem cristalização) e resíduo, substancialmente de cloreto de magnésio. Êste último, caso viesse a ser desdobrado(AMAN) em Cabo Frio, apresentaria o atrativo de poder, através do uso do HCl (gerado simultâneamente com MgO), proporcionar uma mais rica solução de $CaCl_2$, tão discutida , no seu aspecto de devoradora de calorias, no Capítulo 8. Como possibilidade mais remota ainda restaria uma eventual recuperação de potássio das águas de lavagem do MgO.

Do ponto-de-vista térmico, foi salientado, em 8.1-E, a dificuldade em obter grandes resultados no aproveitamento do calor contido na mistura vapor/gases da combustão-submersa. Baseado nos dados do contrato Nordac, e nos do Gráfico II, os cálculos a seguir seriam válidos:

À razão de 227kg de óleo por tonelada de sal (salmoura de 23.8 Bé), o consumo de óleo nos seis evaporadores do Gráfico II, para os 238.8kg de NaCl, seria de 54.2kg (por ciclo). Os dados indicados em 6.2 levam ao mesmo resultado. Tendo o óleo 10.800 Kcal/kg, a aplicação de calor corresponde a 58.6×10^4 Kcal, das quais 46% (recuperação-Nordac) representam 27×10^4 Kcal , como indicado no rodapé do Gráfico II.

Das calorias recuperadas, aproximadamente 24% seriam destinadas ao aquecimento da alimentação de seis evaporadores da própria combustão-submersa, sobrando 20×10^4 Kcal para outras recuperações, a saber: concentração de líquido DS enquanto não existisse uma melhor solução de $CaCl_2$, salmouras de média concentração, e outros líquidos, na medida das disponibilidades daquêle calor de baixa potencialidade térmica. A uma taxa de 950 Kcal/kg de água, 20.0×10^4 Kcal dariam para evaporar 210kg de H_2O, dado êsse ainda correspondente a um ciclo do Gráfico II.

O Gráfico II indica uma disponibilidade de 359.1 L de águas-mães para sete evaporadores. De acôrdo com os cálculos iniciais dêste sub-título, êsse volume sofreria uma quebra de 24.5%, caindo a disponibilidade para cêrca de 270L. Êste é, por outro lado, o volume de águas-mães que, quase coincidentemente, aparece no Quadro VI para cálculo do volume de líquido DS necessário a uma reação estequiométrica do $MgSO_4$ com $CaCl_2$. O líquido DS ali indicado (215.2L) pode ser pré-

concentrado até 86 L, sem precipitação de NaCl/CaCl2, representando uma evaporação de 129kg de água. No caso de ter que usar pequeno excesso de $CaCl_2$, essa evaporação poderia atingir 170kg de água, deixando um saldo de capacidade evaporativa, de 40kg , para outras concentrações.

No Gráfico IV, indica-se, de forma sucinta, como ficaria organizado o esquêma de recuperação de calor, no caso de industrialização das águas-mães. Os cinco permutadores de calor simbòlicamente indicam outros tantos possíveis líquidos capazes de utilizar o calor da mistura vapor/gases, transformado em circuito de água quente/fria, nos "scrub - bers" e permutadores. Assim:

1 - Salmoura de máximo Bé, pré-aquecimento para a combustão submersa, absorvendo aproximadamente 7x10^4 Kcal, recuperação de 24% da disponibilidade térmica.

2 - Conjunto auxiliar do n. 1, com a finalidade de promover a concentração de salmouras brutas, como auxílio às salinas.

3 - Corresponde à alimentação dos dois evaporadores que passariam a trabalhar o líquido de NaCl/$MgCl_2$, com ou sem pré-concentração antes de ser admitido nos evaporadores.

4/5- Pré-concentração do $CaCl_2$ destinado à remoção do gêsso. Os líquidos 4/5 são optativos. Não havendo fabricação de bicálcico funciona com DS (4), absorvendo cêrca de 60% das disponibilidades de calor , mesmo com apenas pequeno excesso de $CaCl_2$. No caso de grande excesso de $CaCl_2$, sòmente êste item exigiria 150% de tôda disponibilidade. Havendo fabricação de bicálcico, funcionaria com resíduo dêste (5), liberando grande parte dos 60% acima indicados, que passariam a atuar para os casos 2 e 3. Assim, livre de grande parte da concentração de $CaCl_2$, o calor da mistura vapor/gases passaria a auxiliar, efetivamente, as salinas.

Do ponto-de-vista da valorização da área de salinas, os números invocados no início dêste sub-título, isto é, uma redução da alimentação de 1412.9 L para 1066,4L, conduz ao mesmo resultado indicado em 8.1 -D, ou seja, uma economia de 248Ha sôbre uma estimativa de 1012Ha. Em ambos os casos, redução de 24.5%, como de resto já ocorrera linhas atrás, ao tratar da redução do volume de águas-mães. Essa redução também atingiria as quantidades anteriormente citadas para bromo e óxido de magnésio e gêsso, provenientes da linha térmica, não atingindo, portanto, os da linha eletrolítica. Porém, tal redução não atingiria a quantidade de NaCl, indicada no Gráfico II, a qual continuaria a ser de cêrca de 478 kg por ciclo. Êsse, afinal, é o objetivo da esquematização: obter o mes

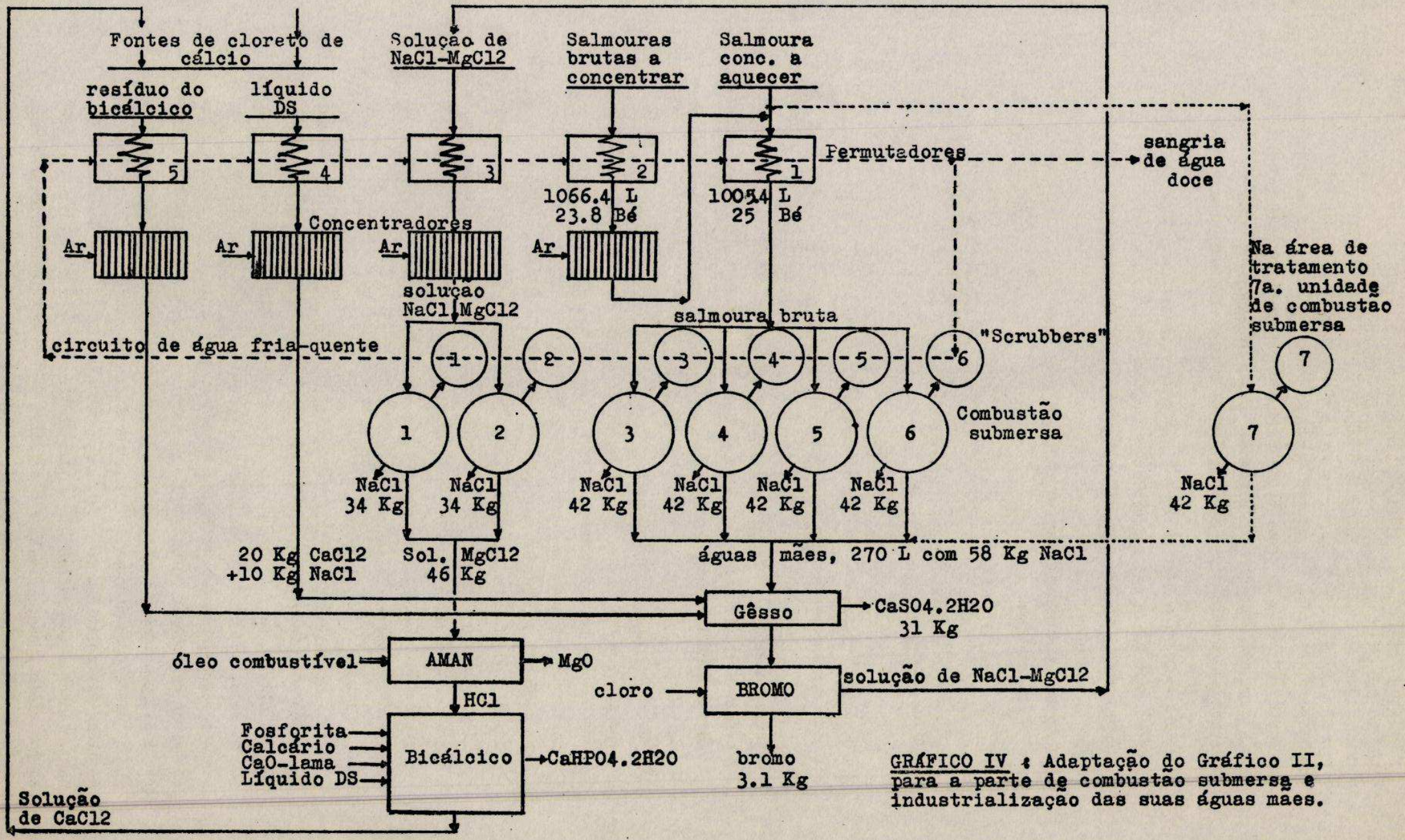
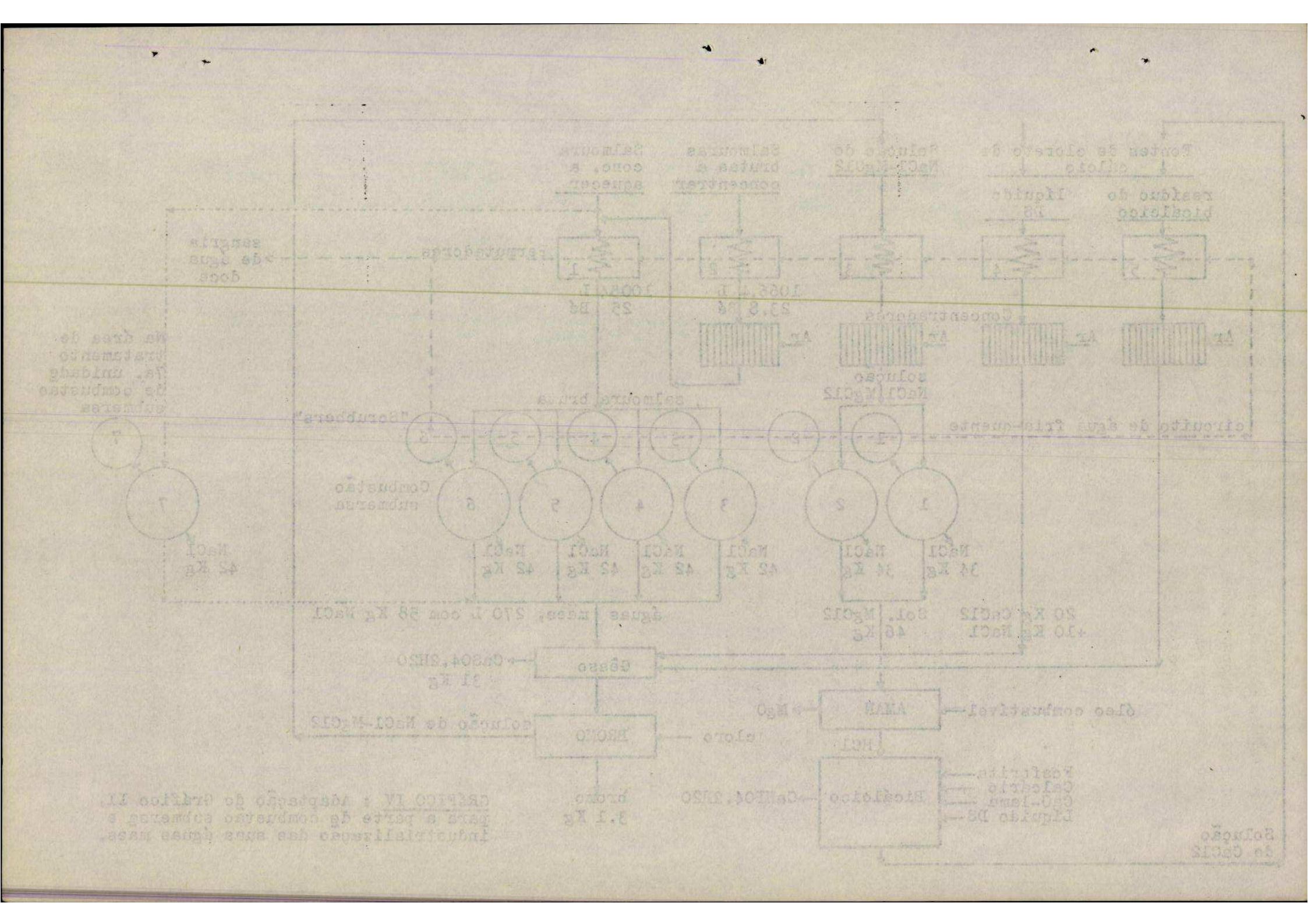


GRÁFICO IV : Adaptação do Gráfico II, para a parte de combustão submersa e industrialização das suas águas maes.



mo sal com menor aporte de salmoura.

Concluindo, o "deficit" de área de salinas, que fôra deixado em 144Ha (8.1-D), ainda poderia sofrer alguma redução, na medida em que a recuperação térmica fôsse bem conduzida.

Convém salientar que todos os cálculos relativos à necessidade e recuperação de área de salinas foram baseados em água da lagoa, acusando 6° Bé, aplicando os dados clássicos de Usiglio para água do mar. Fôsse essa salmoura coletada a 6.5° Bé, o "deficit" estaria eliminado. Caisse a 5.5°Bé, e êle já voltaria aos 300Ha. Admitiu-se, também, como válida, a possibilidade de concentrar, em Cabo Frio, 1.100 m^3/Ha, de 6°Bé a 23.8°Bé, nos têrmos do raciocínio desenvolvido em 6.8.

9.5 - Prioridade de implantação dos setores de produção.-

Foi por antever o equacionamento dos problêmas relacionados com a produção de sal na forma de uma solução mista de processos tecnológicos, que o Autor do presente trabalho não se molestou quando, em dezembro de 1961, ao oferecer à Álcalis a sua idéia, já colocada no DNPI para fins de registro, teve a mesma relegada a segundo plano pelos setores técnicos mais responsáveis da Companhia.

Num dos aspectos a falta de melhor acolhimento pareceu procedente: a nova idéia poderia tumultuar a marcha dos estudos relacionados com a implantação do equipamento de combustão-submersa, por sinal sob coordenação do Autor do presente trabalho, o qual por isso não mais insistiu no assunto. A combustão-submersa era uma técnica já exaustivamente discutida no curso da tramitação do processo respectivo pelos órgãos técnicos do B.N.D.E., debate que chegara à conclusão da inevitabilidade da adoção de um processo térmico, capaz de concluir o trabalho que a evaporação solar, isoladamente, e na medida das necessidades, inclusive futuras, não tinha condições de satisfazer. Como processo térmico, e levados em conta os custos de investimento e manutenção, a combustão-submersa levara de vencida os seus oponentes "múltiplo efeito" (investimento três vêzes superior), e "Velut" (manutenção e taxa de evaporação elevadas), numa polêmica decidida, afinal, sòmente após a audiência a um reputado instituto de tecnologia norteamericano, a "ARMOUR RESEARCHE FOUNDATION".

Seja dito que a Diretoria de 1960/1961, ao recusar o aprofundamento do estudo, resolveu, entretanto, que a nova idéia seria examinada quando se cogitasse da ampliação da capacidade da fábrica de barrilha. Ao que sabe o Autor, a ampliação está na ordem do dia, mas

na C.N.A., a promessa ficou esquecida. Daí a razão e a oportunidade do presente trabalho, nos dias que correm.

Como remate do presente plano de expansão, elaborado especialmente para a C.N.A., indica o Autor a ordem cronológica segundo a qual, a seu vêr, deveriam ser atacadas as linhas de produção:

1ª) - ainda com prioridade absoluta a implantação do equipamento de combustão-submersa;

2ª) - com a mesma prioridade, instalar os equipamentos capazes de recuperar o calor pouco nobre da mistura de vapor/gases de combustão, gerados na combustão-submersa, atendendo à recomendação inserida no sub-título 9.4, isto é, poder concentrar indistintamente vários tipos de soluções salinas;

3ª) - como conseqüência imediata do funcionamento da combustão-submersa, iniciar a recuperação do gêsso, não nos moldes atualmente em estudo pela C.N.A., e comentados no Capítulo 8, porém de acôrdo com a recomendação simplista da C-2 (Gráfico II);

4ª) - a produção de sal sólido indicaria a necessidade seguinte: iniciar a execução do esquêma de tratamento eletrolítico, para o qual apenas os tanques e tubulações tomariam dimensão compatível com os dados do Gráfico II. O resto do esquêma poderia crescer gradativamente, e inclusive o setor de $BaCl_2$ poderia aguardar um pouco, inicialmente deixando a salmoura contaminada com sulfato de sódio;

5ª) - uma definição no setor de síntese orgânica (PVC) ou a abertura violenta para o mercado de ácido clorídrico, marcaria a ampliação do esquêma eletrolítico para seu dimensionamento pelo Gráfico III, com tôdas implicações, inclusive o evaporador de combustão-submersa que poderia esperar até atingir êsse estágio de desenvolvimento;

6ª) - o problêma do bromo poderia ser atacado assim que existisse disponibilidade de cloro;

7ª) - a industrialização do cloreto de magnésio, conseqüentemente a recuperação do sal da água-mãe, ficaria na dependência de entendimentos com outros grupos industriais e eventualmente poderia ser antecipada nesta seqüência.

9.6 - Alternativa para determinadas dificuldades.-

Foi salientado, no curso do presente estudo, que algumas dificuldades poderiam sugir nos entendimentos que se deveriam processar caso o setor de cloro-indústria devesse ficar afeto a um grupo privado. Garantias de suprimento de matérias-primas, têrmos de troca entre uma emprêsa estatal e uma ou mais emprêsas privadas, poderiam constituir obstáculos difíceis de contornar.

Por outro lado, embora a maior lucratividade esteja sendo atribuida ao setor de cloro-indústria, e nos têrmos do Gráfico II o esquêma proponha uma substancial colaboração no problêma do suprimento de cal (possível dispensa do terceiro fôrno de CaO), o investimento bastante grande poderia ser considerado como dificuldade a vencer, e a expansão do mercado de plásticos (PVC) ainda seria discutível para os mais céticos.

Além disso, foi mencionado que alguns processos tecnológicos não seriam fàcilmente negociáveis, e é possível que se alegasse outras injunções impeditivas de uma ampla produção de óxido de magnésio pelo processo AMAN em Cabo Frio.

Face a tôdas essas dificuldades, ainda restaria uma alternativa para possibilitar o emprêgo do processo eletrolítico de tratamento de salmoura. De forma sucinta, as seguintes alterações seriam adotadas:

1 - O $MgCl_2$, resultante do processo térmico, não seria industrializado em Cabo Frio, e o produto emigraria para local mais propício, eventualmente para o exterior. O $MgCl_2$ poderia ser purificado em Cabo Frio, com a finalidade de eliminar a contaminação de $CaCl_2$ (pequeno excesso previsto em 9.4), reciclando para o tratamento-químico as águas-mães dessa operação de beneficiamento. A guisa de esclarecimento, o beneficiamento seria incomparàvelmente mais fácil para o produto de Cabo Frio, do que o foi para a salmoura de Michigan (vêr 9.1), dada a melhor relação Mg/Ca, que na realidade tornou de interêsse histórico (James Sconce) o processo aplicado naquêle estado norteamericano, pela Dow-Chemical (no referente a magnésio).

2 - Fazendo referência ao Gráfico III, o setor de PVC, acetileno e leite de cal deixaria de figurar no plano de produção, e o ácido clorídrico ao mesmo destinado (16 kg/ciclo x 788.000 = 12.600 t/ ano) passaria a substituir o HCl indicado no Gráfico IV, destinando-se à fabricação de fosfato bicálcico (16.000 t/ano), e gerando uma substancial quantidade de solução rica de $CaCl_2$, necessário ao tratamento post-combustão-submersa. Considere-se a existência, em Cabo Frio, de resíduos de valor nulo, com fácil aplicação numa fabricação de fosfato bicálcico: finos de calcário, inservíveis para o fôrno rotativo, lama de Mg(OH)2/CaCO3, do tratamento-clássico, líquido DS como meio de processamento. Com a eliminação do setor de PVC, ficaria comprometido o esquêma de CaO, pois deixaria de existir a contribuição gerada pela fabricação de acetileno.

Esta simplificação remete o leitor para um trabalho elaborado pelo engenheiro Mario da Silva Pinto, Boletim n. 37, do Departamento-Nacional da Produção Mineral (1954), sob o título: "A Soda Eletrolíti

ca e a Produção de Fosfato Dicálcico". Torna-se fácil imaginar, pelo título do trabalho, quão ocioso seria desenvolver considerações sôbre a tecnologia de produção do fosfato bicálcico. A diferença entre aquêle e êste estudos estaria em que nêste o interêsse principal está na apresentação de uma nova idéia destinada à solução do problêma-sal para a fábrica de Cabo Frio: a aplicação direta de efluentes eletrolíticos no tratamento-químico de salmouras.

O estudo do Engenheiro Mario Pinto, pode-se dizer que ganhou realização através do projeto da Companhia Igarassu (Recife), com minério e energia elétrica em condições excepcionais, e sal trazido com os ônus naturais ao seu embarque nas melhores fontes de produção. Como alternativa, em Cabo Frio, a fabricação de fosfato bicálcico teria sua grande contrapartida no beneficiamento químico de sal. A fosforita contaria com boas condições de embarque e desembarque, com uma relação de pêsos aceitável para o fosfato bicálcico, o qual, industrializado em Cabo Frio, encontraria mercado fácil de atingir, através de uma boa rêde de estradas de penetração na hinterlândia.

O efluente de cloro-hidrogênio, cotado a Cr$ 40,00/quilo, eventualmente teria que ser rebaixado em seu preço para permitir um fosfato mais barato. A compensação desta baixa de receita poderia ser encontrada na vendagem do cloreto de magnésio, pelo qual se deveria obter algo mais do que os Cr$ 13.000,00, anteriormente aventados.

Na hipótese de se caminhar para uma solução via-fosfato bicálcico, o investimento seria comparativamente diminuto, e não haveria necessidade de envolver emprêsas privadas no esquêma de produção de sal para a Companhia Nacional de Álcalis.

10. - C O N C L U S Ã O.-

O presente estudo envolve um desfilar de idéias tecnológicas arquitetando um plano global de produção de sal. Êsse plano, encampando a programação salineira consubstanciada no contrato Nordac, para combustão-submersa, sem alterações oriundas do pré-tratamento químico, cuidou de definir duas metas importantes ligadas ao problêma do sal térmico: -

a) - recuperação do calor pouco nobre da mistura vapor/gases de combustão, e

b) - industrialização das águas-mães passando pelos subprodutos gêsso, bromo e cloreto de magnésio e sal adicional.

Uma segunda linha de atuação, para ser executada paralelamente à primeira, envolveria um nôvo processo tecnológico, de tratamento-químico eletrolítico da salmoura, processo brasileiro, idealizado pelo Autor quando à disposição da C.N.A. Êsse processo daria surgimento a duas séries de subprodutos:

a) - os da linha de tratamento químico: gêsso, carbonato de cálcio e sulfato de bário precipitados, óxido de magnésio e eventualmente carbonato básico de magnésio, e

b) - derivados da linha de clorados, a saber: cal e cloreto de bário, consumidos no conjunto de Cabo Frio, sulfeto de sódio, cloro e PVC (resina plástica) para venda a terceiros.

Os cotejos econômicos, tomando por referência o produto fundamental das duas linhas de atuação - o cloreto de sódio -, asseguram nítida superioridade à segunda, sem dispensa da primeira, mas até completando-se reciprocamente, o que possibilitaria uma reformulação de tôda estrutura de produção da C.N.A., corrigindo-se os desajustes que ainda perduram no esquêma de funcionamento da fábrica de barrilha, e possibilitando uma quase autosuficiência em sal, mesmo para a fábrica ampliada (200.000 t/ano).

Entende o Autor que o encaminhamento do problêma abrangeria duas fases. A primeira constaria da divulgação do presente estudo, de modo a abranger os organismos governamentais responsáveis, os profissionais do "métier", químicos, engenheiros e economistas, classes produtoras e trabalhadoras, e os estudiosos em geral. Procedido o julgamento das teses aqui defendidas, e admitindo que lograsse aprovação, passando a constituir uma diretriz para a C.N.A., a segunda fase constaria da execução do plano. Entende o Autor, também, que, simultâneamente com a evolução dêsse esquêma, um Grupo de Trabalho, coordenador, deveria ser constituído, o qual iria sendo ampliado na medida em que se aproximasse a fase de execução. Inicialmente, o GT trataria dos contátos de tôda ordem, capazes de aprofundar e esclarecer certos detalhes não abordados, sejam técnicos, econômicos ou financeiros. Na fase mais avançada da programação, ganharia "status" de órgão executivo, intimamente ligado à direção da C.N.A. Em resumo, a tarefa não seria a normal de uma Diretoria de Engenharia, de uma fábrica em fun-

cionamento, e o GT, executivo, deveria dispor de certa autonomia para poder dinamizar adequadamente o seu trabalho.

* * *

DADOS DE USIGLIOS

EXPERIÊNCIA COM SALMOURA BRUTA DO MEDITERRÂNEO À TEMPERATURA AMBIENTE.-

Be a 21°C	d 12,5°C	Densi. Clark	Volume C.C	Fe_2O_3	$CaCO_3$	$CaSO_4 2H_2O$	NaCl	$MgSO_4$	$MgCl_2$	NaBr	KCl	Total
3.5	1.0258	1.0258	1.000			-	-	-	-	-	-	-
7.1	1.0506	1.0500	533	0.0030	0.0642	-	-	-	-	-	-	0.0672
11.5	1.0820	1.0836	316	-	traços	-	-	-	-	-	-	traços
14.0	1.1067	1.1037	245	-	traços	-	-	-	-	-	-	"
16.75	1.1304	1.1264	190	-	0.0530	0.5600	-	-	-	-	-	0.6130
20.60	1.1653	1.1604	144.5	-	-	0.5620	-	-	-	-	-	0.5620
22.00	1.1786	1.1732	131	-	-	0.1840	-	-	-	-	-	0.1840
25.00	1.2080	1.2015	112*	-	-	0.1600	-	-	-	-	-	0.1600
26.25	1.2208	1.2138	95	-	-	0.0508	3.2614	0.0040	0.0078	-	-	3.3240
27.00	1.2285	1.2212	64	-	-	0.1476	9.6500	0.0130	0.0356	-	-	9.8462
28.50	1.2444	1.2363	39	-	-	0.0700	7.8960	0.0262	0.0434	0.0728		8.1084
30.20	1.2627	1.2570	30.2	-	-	0.0144	2.6240	0.0174	0.0150	0.0358	-	2.7066
32.40	1.2874	1.2778	23	-	-	-	2.2720	0.0254	0.0240	0.0518	-	2.3732
35.00	1.3177	1.3069	16.2	-	-	-	1.4040	0.5382	0.0274	0.0620	-	2.0316
		Interpolações do Autor										
6,00	-	1.043	62									
15.5	-	1.118	218									
23.8	-	1.197	119									
Total Sais Depositados....				0.0030	0.1172	1.7488	27.1047	0.6242	0.1532	0.2224	-	29,9762
Restante águas-mães/análise				-	-	-	2.5885	1.8545	3.1640	0.3300	0.5339	8.4700
Total calculado pelos dep.				0.0030	0.1172	1.7488	29.6959	2.4787	3.3172	0.5524	0.5339	38.4471
Total/litro segundo Usi - glio.....				0.0030	0.1170	1.7600	30.1830	2.5410	3.3020	0.5700	0.5180	38.9940
Totais usados pelo Autor. (média).....						1.75	29.94	2.51	3.31	0.56	0.53	38.72