

**Universidade Federal de São Carlos**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**Produção de Sulfato de Potássio a partir de cloreto  
de potássio e sulfato de amônio: Estudos de  
Equilíbrio Sólido-Líquido e Desenvolvimento de  
Processo**

**Dimas Henrique Lanfredi Viola**

**São Carlos - SP  
2016**

**Universidade Federal de São Carlos**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Produção de Sulfato de Potássio a partir de cloreto  
de potássio e sulfato de amônio: Estudos de  
Equilíbrio Sólido-Líquido e Desenvolvimento de  
Processo**

**Aluno: Dimas Henrique Lanfredi Viola**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Caliane Bastos Borba Costa  
Coorientador: Prof. Dr. André Bernardo**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

**São Carlos  
2016**

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

V795p Viola, Dimas Henrique Lanfredi  
Produção de sulfato de potássio a partir de cloreto de potássio e sulfato de amônio : Estudos de equilíbrio sólido-líquido e desenvolvimento de processo / Dimas Henrique Lanfredi Viola. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
243 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2016.

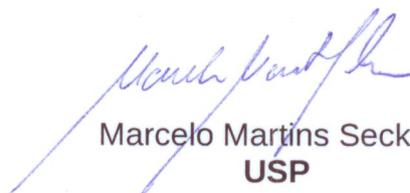
1. Equilíbrio sólido-líquido. 2. Cristalização. 3. Sulfato de potássio. 4. Desenvolvimento de processo. 5. Análise econômica. I. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE DIMAS HENRIQUE LANFREDI VIOLA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 29 DE FEVEREIRO DE 2016.

BANCA EXAMINADORA:



Caliane Bastos Borba Costa  
**Orientadora, UFSCar**



Marcelo Martins Seckler  
**USP**



Luiz Fernando de Moura  
**UFSCar**



Sonia Denise Ferreira Rocha  
**UFMG**



Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro  
**UFSCar**

Este Trabalho é dedicado a minha família pelo apoio e compreensão.

Ao meu pai J.R.V (*in memoriam* - 2015).

## AGRADECIMENTOS

À minha família pelos ensinamentos deixados e apoio em todos os momentos.

Agradeço ao Prof. Dr. Marco Giulietti (*in memoriam* - 2015), ao Prof. Dr. André Bernardo, Prof. Dr. Luiz Fernando de Moura e a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Caliane Bastos Borba Costa pela amizade, orientações, atenção, paciência, incentivo e confiança.

A todas as pessoas que contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado. Quero agradecer especialmente os amigos Carlos Crestani, Vinicius Vescovi, Paula Rosa, Valdemir, Marcos Aguirre, Jaciomar, Karina Matugi, Eduardo, Izaquiel, Germano Possani, Rejane, Leonardo Hadlich de Oliveira, Alessandro Cazonatto Galvão, Conrado, Thalita, Gladson, Gabriel, Ana Clara, Liliana, Flávia, Hélio, Tatiana, Christian, William, Marcos Oishi, Alexandra, ao Prof. Dr. Antonio Carlos Luperni Horta, Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho, a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mônica Lopes Aguiar e a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Escopo .....	1
1.2 Objetivo .....	6
1.3 Estrutura da Tese .....	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1 Introdução.....	8
2.2 Processos industriais existentes de produção de sulfato de potássio.....	8
2.3 Processos alternativos para produção de sulfato de potássio .....	11
2.4 Estudos da literatura de Equilíbrio sólido-líquido (ESL) na presença de eletrólitos.....	16
2.5 Modelos para ajustes de dados de equilíbrio de fases na presença de eletrólitos.....	16
2.6 Ferramentas desenvolvidas na literatura para geração de diagrama de fases úteis em processos de cristalização.....	18
2.7 Destilação extrativa salina .....	19
2.8 Determinação da solubilidade através de métodos experimentais e baseados em modelos .....	21
2.8.1 Introdução .....	21
2.8.2 Método analítico .....	21
2.8.3 Método baseado em modelos.....	21
2.9 Formalismo termodinâmico.....	23
2.9.1 Coeficiente de atividade de um soluto não volátil em solução.....	23
2.9.2 Eletroneutralidade .....	25
2.10 Equilíbrio líquido-vapor e Modelos para coeficiente de atividade.....	27
2.10.1 Lei de Debye-Hückel limitante.....	28
2.10.2 Modelo UNIQUAC-Debye-Hückel.....	29
2.10.3 Método de Bromley para soluções multicomponentes .....	36
2.10.4 Equação de Davies e de Güntelberg .....	39
2.10.5 Método de Meissner para soluções multicomponentes .....	40

2.10.6 Modelo de Pitzer .....	42
2.10.7 NRTL eletrólitos (eNRTL) .....	46
2.11 Cristalização .....	50
2.11.1 Definição.....	50
2.11.2 Solubilidade de substâncias inorgânicas.....	50
2.11.3 Supersaturação e metaestabilidade .....	51
2.11.4 <i>Salting out</i> .....	54
2.11.5 Nucleação.....	57
2.11.6 Escolha do solvente .....	58
2.11.7 Processos de precipitação .....	58
2.11.8 Índice de saturação.....	60
2.11.9 Difração de raios X.....	60
2.12 Desenvolvimento de processo .....	62
2.13 Balanço de massa e energia em um cristalizador .....	63
2.14 Destilação .....	65
2.14.1 Método de McCabe-Thiele .....	65
2.14.2 Refervedor e condensador .....	71
2.15 Projeto de equipamentos.....	74
2.15.1 Destilação.....	74
2.15.2 Refervedor .....	76
2.16 Engenharia econômica.....	77
2.16.1 Divisão e classificação dos custos .....	79
2.16.2 Fator Lang.....	81
2.16.3 Avaliação econômica.....	81
2.16.3.1 Relação entre Valor Presente e o Valor Futuro.....	81
2.16.3.2 Depreciação.....	82
2.16.3.3 Fluxo de caixa contínuo e descontado e fluxo de caixa descontado no final de cada ano.....	84
2.16.3.4 Critério do Valor Presente Líquido ( <i>CVPL</i> ou <i>VPL</i> ).....	85
2.16.3.5 Critério da Taxa Interna de Retorno ( <i>TIR</i> ).....	86
2.16.3.6 Comparação entre o <i>VPL</i> e a <i>TIR</i> .....	88
2.16.3.7 Critério do Período de Recuperação do Investimento ( <i>PRI</i> ou <i>Payback Period</i> ).....	88
3. METODOLOGIA.....	89
3.1 Materiais e Equipamentos .....	89
3.1.1 Materiais .....	89
3.1.2 Principais Equipamentos.....	90

3.1.2.1	Densímetro .....	90
3.1.2.2	Refratômetro.....	90
3.2	Metodologias experimentais para determinação da solubilidade .....	91
3.2.1	Determinação da solubilidade dos solutos nos sistemas binários água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio a 25°C .....	91
3.2.1.1	Determinação da curva de calibração entre o índice de refração e a concentração dos sistemas água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio a 30°C.....	91
3.2.1.2	Determinação da solubilidade dos solutos nos sistemas binários água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio a 25°C pelo método da curva de calibração .....	92
3.2.1.3	Determinação da solubilidade dos solutos nos sistemas binários água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio a 25°C pelo método da diferença de massa.....	93
3.2.2	Determinação da solubilidade dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 25°C.....	93
3.2.2.1	Determinação da curva de calibração entre o índice de refração e a concentração do sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 30°C.....	93
3.2.2.2	Determinação das curvas de equilíbrio sólido-líquido do sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 25°C .....	94
3.2.2.3	Método alternativo para determinação da saturação dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 25°C.....	95
3.2.3	Determinação da solubilidade dos solutos no sistema quaternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio-etanol a 25°C.....	96
3.2.4	Procedimento Analítico .....	97
3.2.4.1	Análise de difração de raios X .....	97
3.2.4.2	Análise química dos sólidos.....	97
3.3	Metodologia para ajuste de parâmetros energéticos de modelos termodinâmicos para o equilíbrio sólido-líquido .....	97
3.4	Determinação da quantidade de água utilizada na entrada do cristalizador pelo modelo de Bromley multicomponentes.....	100
3.5	Estudo do equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol-água .....	101
3.6	Metodologia para o Desenvolvimento do processo.....	102
3.6.1	<i>Bare module cost</i> do cristalizador e da coluna de destilação .....	112
3.6.2	<i>Bare module cost</i> dos pratos perfurados da coluna de destilação .....	114
3.6.3	<i>Bare module cost</i> referente ao condensador e refeedor .....	115
3.7	Metodologia para a análise econômica do processo.....	117
3.7.1	Análise de sensibilidade.....	118
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	120

4.1 Estudo Termodinâmico do Equilíbrio sólido-líquido.....	120
4.1.1 Determinação da solubilidade dos solutos nos sistemas binários.....	120
4.1.2 Determinação da solubilidade dos solutos no sistema ternário .....	123
4.1.2.1 Solubilidade das soluções (5%, 10%, 15% e 20%) de cloreto de potássio com adição de excesso de sulfato de amônio a 25°C .....	123
4.1.2.2 Solubilidade das soluções (5%, 10%, 15% e 20%) de sulfato de amônio com adição de excesso de cloreto de potássio a 25°C.....	130
4.1.2.3 Solubilidade dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 25°C determinada pelo método alternativo .....	134
4.1.3 Determinação da solubilidade dos solutos no sistema quaternário.....	135
4.1.4 Comparação entre os diferentes métodos experimentais para a determinação da solubilidade dos solutos a 25°C .....	146
4.2 MODELOS TERMODINÂMICOS .....	147
4.2.1 Estimação pelos modelos termodinâmicos da solubilidade (equilíbrio sólido-líquido) dos solutos nos sistemas binários a 25°C.....	147
4.2.2 Estimação pelos modelos termodinâmicos da solubilidade (equilíbrio sólido-líquido) dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 25°C.....	149
4.2.2.1 Estimação da solubilidade dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 25°C pelo método alternativo .....	152
4.2.2.2 Comparação entre a estimativa do ESL dos solutos no sistema ternário água- cloreto de potássio-sulfato de amônio pelos diferentes modelos termodinâmicos .....	153
4.2.3 Estimação pelos modelos termodinâmicos da solubilidade (equilíbrio sólido-líquido) dos solutos no sistema quaternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio-etanol a 25°C.....	156
4.2.3.1 NRTL eletrólitos .....	156
4.2.3.2 UNIQUAC-Debye-Hückel.....	157
4.3 Desenvolvimento do Processo.....	158
4.3.1 Dimensionamento do processo e dos equipamentos em condição nominal .....	158
4.3.2 Análise econômica do processo em condição nominal .....	167
4.3.3 Análise de sensibilidade.....	171
4.3.3.1 Análise de sensibilidade considerando a variação da capacidade de produção da planta.....	171
4.3.3.2 Análise de sensibilidade da viabilidade econômica considerando os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os preços de exportação pelo Brasil .....	178
4.3.3.3 Análise de sensibilidade da viabilidade econômica considerando os preços de compra e venda como os maiores preços para os produtos (preço de exportação) e os menores preços para as matérias primas (preço de importação).....	179
4.3.3.4 Utilização da lenha como combustível para gerar vapor .....	181
4.3.3.5 Mudança da razão de refluxo na coluna de destilação .....	184
4.3.3.6 Mudança na relação água:etanol no cristalizador .....	193

4.3.3.7 Cenários de casos .....	199
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	205
5.1 Contribuições da tese .....	207
5.2 Sugestões para trabalhos futuros .....	207
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	209
APÊNDICE A .....	226
A.1 Diagramas e gráficos utilizados no desenvolvimento do processo .....	226
APÊNDICE B .....	229
B.1 Determinação do desvio padrão médio (curva de calibração) dos sistemas binários .....	229
B.2 Determinação do desvio padrão médio (curva de calibração) dos sistemas ternários .....	230
B.2.1 Determinação do desvio padrão médio da solução contendo 5% de cloreto de potássio em água e adição de sulfato de amônio a 303,15 K .....	230
B.2.2 Determinação do desvio padrão médio da solução contendo 10% de cloreto de potássio em água e adição de sulfato de amônio a 303,15 K .....	231
B.2.3 Determinação do desvio padrão médio da solução contendo 15% de cloreto de potássio em água e adição de sulfato de amônio a 303,15 K .....	232
B.2.4 Determinação do desvio padrão médio da solução contendo 20% de cloreto de potássio em água e adição de sulfato de amônio a 303,15 K .....	233
B.2.5 Determinação do desvio padrão médio da solução contendo 5% de sulfato de amônio em água e adição de cloreto de potássio a 303,15 K .....	233
B.2.6 Determinação do desvio padrão médio da solução contendo 10% de sulfato de amônio em água e adição de cloreto de potássio a 303,15 K .....	234
B.2.7 Determinação do desvio padrão médio da solução contendo 15% de sulfato de amônio em água e adição de cloreto de potássio a 303,15 K .....	235
B.2.8 Determinação do desvio padrão médio da solução contendo 20% de sulfato de amônio em água e adição de cloreto de potássio a 303,15 K .....	235
APÊNDICE C .....	237
APÊNDICE D .....	242
D.1 Sistema quaternário .....	242
APÊNDICE E .....	243

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b> Diagrama esquemático do forno Mannheim.....	10
<b>Figura 2.2:</b> Diagrama de solubilidade e caminho seguido pelos métodos de criação de supersaturação.....	53
<b>Figura 2.3:</b> Diagrama ternário sólido-líquido para o sistema sulfato de potássio-etanol-água a 25°C: X dados experimentais obtidos na literatura (SEIDELL, 1919). A unidade de concentração está em porcentagem mássica.....	55
<b>Figura 2.4:</b> Diagrama ternário sólido-líquido para o sistema sulfato de amônio-etanol-água a 25°C: X dados experimentais obtidos na literatura (WANG et. al., 2010). A unidade de concentração está em porcentagem mássica.....	55
<b>Figura 2.5:</b> Diagrama ternário sólido-líquido para o sistema cloreto de potássio-etanol-água a 25°C: X dados experimentais obtidos na literatura (SEIDELL, 1919). A unidade de concentração está em porcentagem mássica.....	56
<b>Figura 2.6:</b> Diagrama ternário sólido-líquido para o sistema cloreto de amônio-etanol-água a 25°C: X dados experimentais obtidos na literatura (SEIDELL, 1919). A unidade de concentração está em porcentagem mássica.....	56
<b>Figura 2.7:</b> Níveis de supersaturação para ocorrência dos tipos de nucleação na zona metaestável.....	58
<b>Figura 2.8:</b> Diagrama da cebola contendo as etapas para a síntese de processos.....	63
<b>Figura 3.1:</b> Densímetro DENSITO 30 PX METTLER TOLEDO.....	90
<b>Figura 3.2:</b> Refratômetro Reichert Brix-Refractive-Index.....	91
<b>Figura 3.3:</b> Representação esquemática do desenvolvimento do trabalho.....	103

- Figura 4.1:** Relação entre o índice de refração (IR) e a fração mássica do cloreto de potássio na temperatura de 30°C.....122
- Figura 4.2:** Relação entre o índice de refração (IR) e a fração mássica do sulfato de amônio na temperatura de 30°C.....123
- Figura 4.3:** Relação entre o índice de refração (IR) e a fração mássica do sulfato de amônio na temperatura de 30°C da solução inicial contendo 5% de cloreto de potássio.....125
- Figura 4.4:** Relação entre o índice de refração (IR) e a fração mássica do sulfato de amônio na temperatura de 30°C da solução inicial contendo 10% de cloreto de potássio.....125
- Figura 4.5:** Relação entre o índice de refração (IR) e a fração mássica do sulfato de amônio na temperatura de 30°C da solução inicial contendo 15% de cloreto de potássio.....126
- Figura 4.6:** Relação entre o índice de refração (IR) e a fração mássica do sulfato de amônio na temperatura de 30°C da solução inicial contendo 20% de cloreto de potássio.....126
- Figura 4.7:** Difratoograma padrão de raios X referente ao sulfato de potássio segundo a carta cristalográfica 70-1488.....127
- Figura 4.8:** Difratoogramas de raios X dos sólidos obtidos das soluções iniciais contendo 5%, 10%, 15% e 20% de cloreto de potássio com adição de excesso de sulfato de amônio.....128
- Figura 4.9:** Relação entre o índice de refração (IR) e a fração mássica do cloreto de potássio na temperatura de 30°C da solução inicial contendo 5% de sulfato de amônio.....131
- Figura 4.10:** Relação entre o índice de refração (IR) e a fração mássica do cloreto de potássio na temperatura de 30°C da solução inicial contendo 10% de sulfato de amônio.....131
- Figura 4.11:** Relação entre o índice de refração (IR) e a fração mássica do cloreto de potássio na temperatura de 30°C da solução inicial contendo 15% de sulfato de amônio.....132
- Figura 4.12:** Relação entre o índice de refração (IR) e a fração mássica do cloreto de potássio na temperatura de 30°C da solução inicial contendo 20% de sulfato de amônio.....132

- Figura 4.13:** Difratoogramas dos sólidos obtidos das soluções iniciais contendo 5%, 10%, 15% e 20% de sulfato de amônio com adição de excesso de cloreto de potássio.....133
- Figura 4.14:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 1, em que a massa de etanol utilizada era igual a 0,1219 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (83-681) do sulfato de potássio.....137
- Figura 4.15:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 1, em que a massa de etanol utilizada era igual a 0,1219 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (87-2359) do sulfato de amônio potássio.....138
- Figura 4.16:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 2, em que a massa de etanol utilizada era igual a 0,3044 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (44-1414).....138
- Figura 4.17:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 2, em que a massa de etanol utilizada era igual a 0,3044 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (87-2358).....139
- Figura 4.18:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 3, em que a massa de etanol utilizada era igual a 0,5 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (44-1414).....139
- Figura 4.19:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 3, em que a massa de etanol utilizada era igual a 0,5 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (87-2359).....140
- Figura 4.20:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 4, em que a massa de etanol utilizada era igual a 0,7 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (44-1414).....140
- Figura 4.21:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 4, em que a massa de etanol utilizada era igual a 0,7 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (87-2358).....141

- Figura 4.22:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 5, em que a massa de etanol utilizada era igual a 0,9 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (44-1414).....141
- Figura 4.23:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 5, em que a massa de etanol utilizada era igual a 0,9 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (87-2359).....142
- Figura 4.24:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 6, em que a massa de etanol utilizada era igual a 1,0 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (44-1414).....142
- Figura 4.25:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 6, em que a massa de etanol utilizada era igual a 1,0 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (87-2358).....143
- Figura 4.26:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 7, em que a massa de etanol utilizada era igual a 2,0 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (44-1414).....143
- Figura 4.27:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 7, em que a massa de etanol utilizada era igual a 2,0 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (87-2358).....144
- Figura 4.28:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 8, em que a massa de etanol utilizada era igual a 3,0 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (44-1414).....144
- Figura 4.29:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 8, em que a massa de etanol utilizada era igual a 3,0 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (87-2359).....145

- Figura 4.30:** Solubilidade dos solutos no sistema ternário cloreto de potássio-sulfato de amônio-água a 25°C: x, dados experimentais obtido pelo método da curva de calibração; ♦, dado experimental obtido para o desenvolvimento do processo; — modelo de Bromley multicomponentes; — modelo NRTL eletrólitos; e — modelo de Pitzer.....155
- Figura 4.31:** Diagrama de blocos do processo proposto.....159
- Figura 4.32:** Dados do equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água: x Dados experimentais (KURIHARA; NAKAMICHI; KOJIMA, 1993), e — modelo UNIQUAC, sendo  $x$  a fração molar da fase líquida e  $y$  a fração molar da fase vapor.....163
- Figura 4.33:** Porcentagem dos custos das utilidades, matéria-prima e do trabalho operacional referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.....170
- Figura 4.34:** Porcentagem dos custos das utilidades, matérias-primas e do trabalho operacional referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.....178
- Figura A.1:** Diagrama entalpia-composição para o sistema etanol-água na pressão de 1 kgf·cm<sup>-2</sup>.....226
- Figura A.2:** Preço de compra para o trocador de calor do tipo casco e tubo em relação à área.....227
- Figura A.3:** Constante de Souders-Brown ( $C_{sb}$ ) de inundação.....228

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.1:</b> Dados referentes à importação do sulfato de potássio pelo Brasil em mil toneladas por ano.....	4
<b>Tabela 2.1:</b> Efeito do reagente em excesso em relação à obtenção dos sais.....	15
<b>Tabela 2.2:</b> Energia de Gibbs de formação considerando o estado padrão ( $\Delta_f g_i^0$ ).....	22
<b>Tabela 2.3:</b> Parâmetros de interação energética $u_{ji}^0$ e $u_{ji}^t$ em Kelvin (K) e os parâmetros r e q para os íons e solventes pertinentes ao estudo da tese.....	34
<b>Tabela 2.4:</b> Parâmetros de Bromley ( $B$ ) e $\delta$ .....	39
<b>Tabela 2.5:</b> Parâmetros de Meissner ( $q_{ij}^0$ ) dos eletrólitos puros (ZEMAITIS Jr et al., 1986).....	42
<b>Tabela 2.6:</b> Solubilidade dos sais, cloreto de potássio, sulfato de amônio, sulfato de potássio e cloreto de amônio em 100 gramas de água na temperatura de 25°C, sendo $m$ a massa em gramas.....	51
<b>Tabela 2.7:</b> Correções necessárias no valor da eficiência da coluna de destilação recomendadas por Kister (1992).....	71
<b>Tabela 2.8:</b> Condições operacionais e comerciais de uma coluna de destilação utilizada para separar o sistema etanol-água.....	71
<b>Tabela 2.9:</b> Comparação entre o $VPL$ e a $TIR$ .....	88
<b>Tabela 3.1:</b> Força iônica ( $I$ ) máxima admissível para cada modelo termodinâmico.....	98
<b>Tabela 3.2:</b> Entalpia padrão de formação dos componentes na temperatura de 298,15 K, onde (aq.) significa aquoso e (s.) sólido.....	104

<b>Tabela 3.3:</b> Frações molares dos componentes na alimentação ( $x'_F$ ), destilado ( $x_D$ ) e do fundo ( $x'_W$ ) da coluna de destilação.....	107
<b>Tabela 3.4:</b> Parâmetros utilizados no cálculo da viscosidade.....	107
<b>Tabela 3.5:</b> Dados da pressão crítica ( $P_c$ ), temperatura crítica ( $T_c$ ) e do fator acêntrico ( $\omega$ ) do etanol e da água.....	108
<b>Tabela 3.6:</b> Valores dos parâmetros da equação de Antoine.....	108
<b>Tabela 3.7:</b> Parâmetros da capacidade calorífica molar da fase vapor.....	109
<b>Tabela 3.8:</b> Capacidade calorífica molar padrão dos componentes, sendo que l. significa líquido, v. significa vapor e s. significa sólido.....	110
<b>Tabela 3.9:</b> Valores dos parâmetros ( $K_1, K_2$ e $K_3$ ) e das constantes ( $B_1$ e $B_2$ ) utilizadas no cristalizador e na coluna de destilação.....	114
<b>Tabela 3.10:</b> Valores dos parâmetros ( $K_1, K_2$ e $K_3$ ) utilizado no cálculo do <i>Bare module cost</i> dos pratos da coluna de destilação.....	115
<b>Tabela 3.11:</b> Preço de cada componente presente no processo referentes à exportação e importação.....	118
<b>Tabela 3.12:</b> Preço das utilidades (TURTON et al., 2012) atualizado pelo índice de custo <i>Chemical engineering</i> .....	118
<b>Tabela 4.1:</b> Solubilidade do soluto no sistema binário água-cloreto de potássio na temperatura de 25°C determinado pelo método da diferença de massa, sendo $w$ a solubilidade experimental média do cloreto de potássio (fração mássica de cloreto de potássio), <i>DRM</i> o desvio relativo médio (%) e $\sigma_{\text{médio}}$ o desvio padrão médio (%), lit. e exp. significam literatura e experimental.....	121

**Tabela 4.2:** Solubilidade do soluto no sistema binário água-sulfato de amônio na temperatura de 25°C determinado pelo método da diferença de massa, sendo  $w$  a solubilidade experimental média do sulfato de amônio (fração mássica de sulfato de amônio),  $DRM$  o desvio relativo médio (%) e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio (%), lit. e exp. significam literatura e experimental.....121

**Tabela 4.3:** Solubilidade do soluto no sistema binário água-cloreto de potássio na temperatura de 25°C determinado pelo método da curva de calibração, sendo IR o índice de refração (média) e  $w$  a solubilidade experimental média do cloreto de potássio (fração mássica de cloreto de potássio),  $DRM$  o desvio relativo médio (%) e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio (%), lit. e exp. significam literatura e experimental.....122

**Tabela 4.4:** Solubilidade do soluto no sistema binário água-sulfato de amônio na temperatura de 25°C determinado pelo método da curva de calibração, sendo IR o índice de refração (média) e  $w$  a solubilidade experimental média do sulfato de amônio (fração mássica de sulfato de amônio),  $DRM$  o desvio relativo médio (%) e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio (%), lit. e exp. significam literatura e experimental.....122

**Tabela 4.5:** Resultados experimentais da solubilidade a 25°C das soluções (5%, 10%, 15% e 20% (massa)) de cloreto de potássio com adição de excesso de sulfato de amônio em 100 gramas de água, do índice de refração (IR) a 30°C das soluções, sendo  $w$  a solubilidade experimental média do sulfato de amônio (fração mássica de sulfato de amônio) e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.....124

**Tabela 4.6:** Resultados experimentais da solubilidade a 25°C das soluções (5%, 10%, 15% e 20% (massa)) de sulfato de amônio com adição de excesso de cloreto de potássio em 100 gramas de água, do índice de refração (IR) a 30°C das soluções, sendo  $w$  a solubilidade experimental média do cloreto de potássio (fração mássica de cloreto de potássio) e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.....130

**Tabela 4.7:** Solubilidade experimental (média) dos solutos no sistema ternário água-sulfato de amônio-cloreto de potássio na temperatura de 25°C pelo método alternativo, sendo  $w$  a solubilidade experimental média (fração mássica) e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.....135

- Tabela 4.8:** Quantidades utilizadas de água, etanol, cloreto de potássio e de sulfato de amônio, sendo  $m$  a massa em gramas.....135
- Tabela 4.9:** Quantidade de sólido precipitado em relação à quantidade de etanol utilizada, sendo  $m$  a massa em gramas e  $w$  a fração mássica de etanol no solvente (água-etanol).....136
- Tabela 4.10:** Solubilidade dos solutos no sistema quaternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio-etanol na temperatura de 25°C, sendo  $w$  a fração mássica.....136
- Tabela 4.11:** Quantidade (em porcentagem mássica) dos íons presentes no sólido precipitado e a pureza do sulfato de potássio.....137
- Tabela 4.12:** Valores estimados, pelos modelos termodinâmicos, da solubilidade a 25°C do cloreto de potássio em água, o desvio relativo ( $DR$ ), calculado em relação ao valor observado experimentalmente, e a força iônica ( $I$ ) máxima admissível para cada modelo termodinâmico.....148
- Tabela 4.13:** Valores estimados, pelos modelos termodinâmicos, da solubilidade a 25°C do sulfato de amônio em água e o desvio relativo ( $DR$ ), calculado em relação ao valor observado experimentalmente.....149
- Tabela 4.14:** Resultados da solubilidade experimental (exp.) e da força iônica ( $I$ ) das soluções a 25°C.....150
- Tabela 4.15:** Solubilidade calculada dos solutos no sistema ternário água-sulfato de amônio-cloreto de potássio na temperatura de 25°C pelo modelo de Bromley multicomponentes, utilizando os parâmetros energéticos de interação de Bromley obtidos na literatura e o desvio relativo ( $DR$ ), sendo  $w$  a fração mássica.....152
- Tabela 4.16:** Solubilidade calculada dos solutos no sistema ternário água-sulfato de amônio-cloreto de potássio na temperatura de 25°C pelo modelo de Bromley multicomponentes, considerando o parâmetro energético de interação de Bromley do sulfato de potássio igual a zero e o desvio relativo ( $DR$ ), sendo  $w$  a fração mássica.....153

**Tabela 4.17:** Massa de sulfato de potássio precipitada experimental (exp.) e calculada (calc.) pelo modelo NRTL eletrólitos (ASPEN PLUS<sup>®</sup>) em relação à massa de etanol e o desvio relativo, sendo  $m$  a massa em gramas e  $w$  a fração mássica de etanol no solvente (água-etanol). Os ensaios referenciados nessa Tabela são os mesmos descritos pela Tabela 4.8.....156

**Tabela 4.18:** Resultados da molalidade experimental (exp.) e da calculada (calc.) do sulfato de potássio no sistema quaternário água-sulfato de amônio-cloreto de potássio-etanol utilizando o modelo UNIQUAC-Debye-Hückel na temperatura de 25°C, sendo  $w$  a fração mássica de etanol no solvente (água-etanol). Os ensaios referenciados nessa Tabela são os mesmos descritos pela Tabela 4.8.....157

**Tabela 4.19:** Valores das vazões e das frações mássicas das correntes do processo referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio, sendo  $w$  a fração mássica, cp – cloreto de potássio, sa – sulfato de amônio, ag – água, et – etanol, sp – sulfato de potássio e ca – cloreto de amônio.....160

**Tabela 4.20:** Valores das temperaturas e das capacidades caloríficas da solução ( $C_p$ ) para cada corrente do processo.....161

**Tabela 4.21:** Valor da vazão de alimentação ( $F$ ), vazão de destilado ( $D$ ), vazão do fundo ( $W$ ) da coluna de destilação e a razão de refluxo mínima ( $R_{\text{mínima}}$ ), desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio, referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.....162

**Tabela 4.22:** Valor da vazão de líquido da seção de retificação ( $L$ ), vazão de vapor da seção de retificação ( $V$ ), vazão de líquido da seção de esgotamento ( $\bar{L}$ ) e vazão de vapor da seção de esgotamento ( $\bar{V}$ ), desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio, referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.....162

**Tabela 4.23:** Valores das temperaturas e das entalpias da fase líquida ( $h$ ) e da fase vapor ( $H$ ) das correntes da coluna de destilação (correntes 11, 12 e 13), desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio, referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.....163

- Tabela 4.24:** Entalpia do vapor saturado ( $H$ ), entalpia do líquido saturado ( $h$ ) e a entalpia da corrente de alimentação ( $h_F$ ) na temperatura igual a 60°C, desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio.....164
- Tabela 4.25:** Fração molar da fase líquida ( $x'$ ) (desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio), fração molar fase vapor ( $y$ ) e a volatilidade referente ao fundo da coluna de destilação ( $\alpha_{\text{etanol,água}}$ ), calculado pelo modelo UNIQUAC.....164
- Tabela 4.26:** Fração molar da fase líquida ( $x'$ ), fração molar da fase vapor ( $y$ ) e a volatilidade ( $\alpha_{\text{etanol,água}}$ ) referente ao topo da coluna de destilação, calculado pelo modelo UNIQUAC....165
- Tabela 4.27:** Valores das viscosidades ( $\mu$ ) dos componentes puros e das frações molares ( $x'$ ) da corrente de alimentação da coluna de destilação, desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio.....165
- Tabela 4.28:** Valores da área, volume, altura e do diâmetro do cristalizador e da coluna de destilação referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.....166
- Tabela 4.29:** Valores da área do trocador de calor 1, trocador de calor 2, refeedor e do condensador referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.....167
- Tabela 4.30:** Custos das utilidades por ano do processo e o preço do etanol de reposição referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.....167
- Tabela 4.31:** *Bare module cost* ( $C_{BM}$ ) do processo para o ano de 2001 e 2015 referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.....168
- Tabela 4.32:** Custos diretos da planta química de processamento fluido-sólido referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.....169
- Tabela 4.33:** Custos indiretos da planta química de processamento fluido-sólido referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.....169

**Tabela 4.34:** *Payback period* e valor presente líquido (VPL) referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra e venda como o de importação pelo Brasil.....170

**Tabela 4.35:** Valores das vazões e das frações mássicas para cada corrente do processo referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio, sendo  $w$  a fração mássica, cp – cloreto de potássio, sa – sulfato de amônio, ag – água, et – etanol, sp – sulfato de potássio e ca – cloreto de amônio.....172

**Tabela 4.36:** Valor da vazão de alimentação ( $F$ ), vazão de destilado ( $D$ ), vazão do fundo ( $W$ ) da coluna de destilação e da razão de refluxo mínima, desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio, referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.....173

**Tabela 4.37:** Valor da vazão de líquido da seção de retificação ( $L$ ), vazão de vapor da seção de retificação ( $V$ ), vazão de líquido da seção de esgotamento ( $\bar{L}$ ) e da vazão de vapor da seção de esgotamento ( $\bar{V}$ ), desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio, referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.....173

**Tabela 4.38:** Valores da área, volume, altura e do diâmetro do cristalizador e da coluna de destilação referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.....174

**Tabela 4.39:** Valores da área do trocador de calor 1, trocador de calor 2, refeedor e condensador referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.....174

**Tabela 4.40:** Custos das utilidades por ano do processo e o preço do etanol de reposição no processo referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.....174

**Tabela 4.41:** *Bare module cost* ( $C_{BM}$ ) do processo para o ano de 2001 e 2015 referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.....175

- Tabela 4.42:** Valores dos custos diretos da planta química de processamento fluido-sólido referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.....176
- Tabela 4.43:** Valores dos custos indiretos da planta química de processamento fluido-sólido referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.....176
- Tabela 4.44:** *Payback period* e valor presente líquido (VPL) referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra e venda como o de importação pelo Brasil.....177
- Tabela 4.45:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra e venda como o de importação pelo Brasil.....177
- Tabela 4.46:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente líquido para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os preços de exportação pelo Brasil.....179
- Tabela 4.47:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente líquido para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra de matérias-primas como os preços de importação pelo Brasil e os preços de venda de produtos como os preços de exportação pelo Brasil.....180
- Tabela 4.48:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente líquido para os processos com capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra de matéria-prima e venda de produtos como os preços de importação pelo Brasil e utilização de lenha em tora como combustível para gerar a utilidade vapor.....182

**Tabela 4.49:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente líquido para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os preços de exportação e lenha em tora como combustível para gerar a utilidade vapor.....183

**Tabela 4.50:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente líquido para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra de matérias-primas como os preços de importação pelo Brasil e os preços de venda de produtos como os preços de exportação pelo Brasil e lenha em tora como combustível para gerar a utilidade vapor.....184

**Tabela 4.51:** Valores da área, volume, altura e do diâmetro da coluna de destilação referente à capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio, considerando a razão de refluxo igual a 1,20  $R_{mínima}$ .....185

**Tabela 4.52:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente líquido para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os preços de importação e utilizando razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima.....186

**Tabela 4.53:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente líquido para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os preços de exportação e utilizando a razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima.....187

**Tabela 4.54:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente líquido para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra de matérias-primas como os preços de importação pelo Brasil e os preços de venda de produtos como os preços de exportação pelo Brasil e utilizando a razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima.....187

**Tabela 4.55:** *Bare module cost* ( $C_{BM}$ ) do processo para o ano de 2001 e 2015 referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando a razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima.....188

**Tabela 4.56:** *Bare module cost* ( $C_{BM}$ ) do processo para o ano de 2001 e 2015 referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando a razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima.....189

**Tabela 4.57:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente líquido para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os preços de importação, razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima e utilizando lenha em tora como combustível para gerar a utilidade vapor.....189

**Tabela 4.58:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente líquido para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os preços de exportação, razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima e utilizando lenha em tora como combustível para gerar a utilidade vapor.....190

**Tabela 4.59:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente líquido para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra de matérias-primas como os preços de importação pelo Brasil e os preços de venda de produtos como os preços de exportação pelo Brasil, razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima e utilizando lenha em tora como combustível para gerar a utilidade vapor.....190

**Tabela 4.60:** *Bare module cost* ( $C_{BM}$ ) do processo para o ano de 2015 referente à capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio utilizando a relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305.....194

**Tabela 4.61:** Custos das utilidades por ano do processo e o preço do etanol de reposição referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio utilizando a relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305.....194

**Tabela 4.62:** Custos das utilidades por ano do processo e o preço do etanol de reposição referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio utilizando a relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305.....195

**Tabela 4.63:** Resultados dos casos estudados no desenvolvimento do processo de produção de sulfato de potássio para a capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano utilizando a relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305 e razão de refluxo igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima.....196

**Tabela 4.64:** Variação no lucro bruto do processo desenvolvido considerando a relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305 em relação ao processo que considerou a relação água:etanol no cristalizador igual a 2:1 para a capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano.....197

**Tabela 4.65:** Variação no custo total das utilidades do processo desenvolvido considerando a relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305 em relação ao processo que considerou a relação água:etanol no cristalizador igual a 2:1 para a capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano.....198

**Tabela 4.66:** Aumento no valor presente líquido do processo desenvolvido considerando a relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305 em relação ao processo que considerou a relação água:etanol no cristalizador igual a 2:1 para a capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano.....199

**Tabela 4.67:** Cenários de casos estudados no desenvolvimento do processo de produção de sulfato de potássio para a capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano.....200

**Tabela B.1:** Desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema água-cloreto de potássio na temperatura de 303,15 K, sendo  $w$  a fração mássica do cloreto de potássio,  $IR$  o índice de refração médio e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.....229

**Tabela B.2:** Desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema água-sulfato de amônio na temperatura de 303,15 K, sendo  $w$  a fração mássica do sulfato de amônio,  $IR$  o índice de refração médio e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.....230

**Tabela B.3:** Desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 5% de cloreto de potássio em água e adição de sulfato de amônio na temperatura de 303,15 K, sendo  $w$  a fração mássica do sulfato de amônio,  $IR$  o índice de refração médio e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.....231

**Tabela B.4:** Desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 10% de cloreto de potássio em água e adição de sulfato de amônio na temperatura de 303,15 K, sendo  $w$  a fração mássica do sulfato de amônio,  $IR$  o índice de refração médio e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.....232

**Tabela B.5:** Desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 15% de cloreto de potássio em água e adição de sulfato de amônio na temperatura de 303,15 K, sendo  $w$  a fração mássica do sulfato de amônio,  $IR$  o índice de refração médio e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.....232

**Tabela B.6:** Desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 20% de cloreto de potássio em água e adição de sulfato de amônio na temperatura de 303,15 K, sendo  $w$  a fração mássica do sulfato de amônio,  $IR$  o índice de refração médio e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.....233

**Tabela B.7:** Desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 5% de sulfato de amônio em água e adição de cloreto de potássio na temperatura de 303,15 K, sendo  $w$  a fração mássica do cloreto de potássio,  $IR$  o índice de refração médio e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.....234

**Tabela B.8:** Desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 10% de sulfato de amônio em água e adição de cloreto de potássio na temperatura de 303,15 K, sendo  $w$  a fração mássica do cloreto de potássio,  $IR$  o índice de refração médio e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.....234

**Tabela B.9:** Desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 15% de sulfato de amônio em água e adição de cloreto de potássio na temperatura de 303,15 K, sendo  $w$  a fração mássica do cloreto de potássio,  $IR$  o índice de refração médio e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.....235

**Tabela B.10:** Desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 20% de sulfato de amônio em água e adição de cloreto de potássio na temperatura de 303,15 K, sendo  $w$  a fração mássica do cloreto de potássio,  $IR$  o índice de refração médio e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.....236

**Tabela C.1:** Resultados da molalidade experimental (exp.) e da calculada (calc.) dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio utilizando a equação de Güntelberg na temperatura de 25°C.....237

**Tabela C.2:** Resultados da molalidade experimental (exp.) e da calculada (calc.) dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio utilizando a equação de Davies na temperatura de 25°C.....238

**Tabela C.3:** Resultados da molalidade experimental (exp.) e da calculada (calc.) dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio utilizando a lei de Debye-Hückel estendida na temperatura de 25°C.....238

**Tabela C.4:** Resultados da molalidade experimental (exp.) e da calculada (calc.) dos solutos nos sistemas binários (água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio) e no sistema ternário (água-cloreto de potássio-sulfato de amônio) utilizando o modelo de Bromley multicomponentes na temperatura de 25°C.....239

**Tabela C.5:** Resultados da molalidade experimental (exp.) e da calculada (calc.) dos solutos nos sistemas binários (água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio) e no sistema ternário (água-cloreto de potássio-sulfato de amônio) utilizando o modelo de Meissner multicomponentes na temperatura de 25°C.....240

**Tabela C.6:** Resultados da molalidade experimental (exp.) e da calculada (calc.) dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio utilizando o modelo de Pitzer na temperatura de 25°C, sendo  $m$  a molalidade ( $\text{mol sal} \cdot (\text{kgH}_2\text{O})^{-1}$ ).....240

**Tabela C.7:** Resultados da molalidade experimental (exp.) e da calculada (calc.) dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio utilizando o modelo NRTL eletrólitos na temperatura de 25°C, sendo  $m$  a molalidade ( $\text{mol sal} \cdot (\text{kgH}_2\text{O})^{-1}$ ).....241

**Tabela D.1:** Valores da densidade e do índice de refração (IR) da solução do sistema água-cloreto de potássio-sulfato de amônio-etanol.....242

**Tabela E.1:** Dados do equilíbrio líquido-vapor do sistema água-etanol a 101,3 kPa (KURIHARA; NAKAMICHI; KOJIMA, 1993).....243

## RESUMO

O potássio é um dos nutrientes básicos para as plantas e sua concentração no solo é insuficiente para produzir culturas de ótima qualidade, por isso deve ser um componente essencial na composição dos fertilizantes. Os fertilizantes que contêm cloreto de potássio fornecem os íons cloreto em grandes quantidades para o solo, mas muitas plantas são sensíveis ao íon cloreto, por exemplo, culturas de batata, tomate, pimenta vermelha, árvores cítricas e tabaco. Para essas culturas recomenda-se a utilização de fertilizantes contendo sulfato de potássio ao invés de fertilizantes contendo cloreto de potássio, por ser menos prejudicial. O sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) também fornece o íon sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), que contém o elemento enxofre, essencial para o crescimento das plantas. Essas informações motivaram estudos nesta tese sobre o desenvolvimento de um processo de produção de sulfato de potássio que viabilize sua produção no Brasil, visando diminuir ou eliminar a dependência à importação, para obter um produto de alta pureza e desenvolver um processo viável ambiental e economicamente. Propõe-se que o sulfato de potássio seja produzido através da reação química  $(NH_4)_2SO_4 + 2 KCl \rightarrow K_2SO_4 + 2 NH_4Cl$  em meio aquoso-alcoólico, a temperatura ambiente utilizando etanol como antissolvente. A presença de etanol diminui a solubilidade do sulfato de potássio. Para o desenvolvimento do processo, o equilíbrio de fases sólido-líquido (ESL) dos sistemas binários (água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio), do sistema ternário (água-cloreto de potássio-sulfato de amônio) e do sistema quaternário (água-cloreto de potássio-sulfato de amônio-etanol) foi estudado e modelos termodinâmicos foram utilizados para verificação de adequação quanto à previsão do ESL. Os modelos termodinâmicos utilizados para os sistemas binários foram: equação de Güntelberg, equação de Davies, lei de Debye-Hückel estendida, Bromley, Meissner, Pitzer (ASPEN PLUS<sup>®</sup>) e NRTL eletrólitos (ASPEN PLUS<sup>®</sup>). Para o sistema ternário, avaliaram-se a equação de Güntelberg, equação de Davies, lei de Debye-Hückel estendida, Bromley multicomponentes, Meissner multicomponentes, Pitzer (ASPEN PLUS<sup>®</sup>) e NRTL eletrólitos (ASPEN PLUS<sup>®</sup>). Por fim, os modelos termodinâmicos utilizados para o sistema quaternário foram NRTL eletrólitos (ASPEN PLUS<sup>®</sup>) e o UNIQUAC-Debye-Hückel. O processo desenvolvido mostrou ser inviável economicamente, apesar de apresentar o lucro bruto positivo, pois o lucro bruto é menor do que os custos de produção. Os custos para recuperação do etanol

através da destilação inviabilizam o processo, gerando valores negativos para os parâmetros econômicos avaliados, *Payback period* e valor presente líquido.

**Palavras-chaves:** Equilíbrio sólido-líquido; Cristalização; Sulfato de potássio; Desenvolvimento de processo; Análise econômica.

## ABSTRACT

Potassium is one of the basic nutrients for plants and their concentration in the soil is insufficient to produce high quality crops, so it should be an essential component in the composition of fertilizers. Fertilizers containing potassium chloride provide chloride ions in large quantities in the soil, but many plants are sensitive to chloride ion, for example, crops (potatoes, tomatoes, red pepper, citrus and tobacco). To these cultures recommends the use of fertilizers containing potassium sulfate instead of fertilizers containing potassium chloride, being less harmful. Potassium sulfate ( $K_2SO_4$ ) also provides the sulfate ion ( $SO_4^{2-}$ ), which contains elemental sulfur, essential for the growth of plants. This information motivated research present in this thesis on the development of a potassium sulfate production process which facilitates production in Brazil in order to reduce or eliminate dependency on the importation, to obtain a high purity product and develop a viable environmental process and economically. Potassium sulfate was proposed to be produced through chemical reaction reaction  $(NH_4)_2SO_4 + 2 KCl \rightarrow K_2SO_4 + 2 NH_4Cl$  in aqueous-alcoholic medium at ambient conditions using ethanol as antisolvent. The presence of ethanol decreases the solubility of the potassium sulfate. For the development of the process, the equilibrium solid-liquid phases (ESL) binary systems (water-potassium chloride and water-ammonium sulfate), the ternary system (water-potassium chloride-ammonium sulfate) and quaternary system (water-potassium chloride-ammonium sulfate-ethanol) was studied and thermodynamic models were used for adequacy finding regarding the prediction of ESL. The thermodynamic models used for the binary systems were: Güntelberg equation, Davies equation, Debye-Hückel extended law, Bromley model, Meissner model, Pitzer model (ASPEN PLUS<sup>®</sup>) e electrolyte NRTL model (ASPEN PLUS<sup>®</sup>). For the ternary system, evaluated the Güntelberg equation, Davies equation, Debye-Hückel extended law, Bromley multicomponent model, Meissner multicomponent model, Pitzer model (ASPEN PLUS<sup>®</sup>) and electrolyte NRTL model (ASPEN PLUS<sup>®</sup>). Finally, thermodynamic models used for the quaternary system are electrolyte NRTL model (ASPEN PLUS<sup>®</sup>) and UNIQUAC-Debye-Hückel model. The developed process proved to be economically unfeasible, despite a positive gross profit because the gross profit is lower than the production costs. Costs for recovery of ethanol by distillation make impossible the process, generating negative values for the economic parameters, payback period and net present value.

**Keywords:** Solid-Liquid equilibrium; Crystallization; Potassium sulfate; Process development; Economic analysis

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Escopo

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um processo de produção de sulfato de potássio em condições ambientes utilizando etanol como antissolvente, através da reação química  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2 \text{KCl} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$  em meio aquoso-alcoólico. A presença de etanol diminui a solubilidade do sulfato de potássio. Esse efeito é conhecido como *salting out*. O etanol foi utilizado por ser produzido em larga escala no Brasil.

A solução de cloreto de amônio obtida na reação química apresentada no parágrafo anterior, pode ser utilizada na fabricação de fertilizantes NPK (nitrogênio-fósforo-potássio) ou ser evaporado para a obtenção de uma solução mais concentrada de cloreto de amônio (MARCATO, 1993).

O desenvolvimento desse processo se dá pela aplicação de princípios de Engenharia Química, balanço de massa, balanço de energia, cristalização, determinação experimental da solubilidade, estimativa da solubilidade utilizando-se os modelos termodinâmicos e pela aplicação de princípios de Engenharia Econômica, através da análise econômica do processo, a fim de determinar se o processo é viável.

A motivação para realização deste trabalho é aumentar o conhecimento e desenvolver um processo de produção de sulfato de potássio que viabilize sua produção no Brasil, visando diminuir ou eliminar a dependência à importação, para obter um produto de alta pureza. O processo desenvolvido incorpora etapa separação do etanol (antissolvente) presente na água-mãe proveniente do processo de precipitação, o que o diminui o seu impacto ambiental e torna o processo mais próximo da viabilidade econômica. Ademais, por envolver eletrólitos e etanol no sistema em que ocorre cristalização, realizou-se, como primeira etapa do desenvolvimento do processo, o estudo do equilíbrio de fases sólido-líquido de soluções contendo eletrólitos.

O potássio é um dos nutrientes básicos para as plantas e sua concentração no solo é insuficiente para produzir culturas de ótima qualidade, por isso deve ser um componente essencial na composição dos fertilizantes. O fertilizante potássico mais utilizado é o que contém cloreto de potássio.

Os fertilizantes que contêm cloreto de potássio fornecem os íons cloreto em grandes quantidades para o solo, mas muitas plantas são sensíveis ao íon cloreto, por exemplo,

culturas de batata, tomate, pimenta vermelha, árvores cítricas e tabaco (BELL et al., 1983<sup>1</sup> apud ABU-EISHAH; BANI-KANANEH; ALLAWZI, 2000). Para essas culturas recomenda-se a utilização de fertilizantes contendo sulfato de potássio ao invés de fertilizantes contendo cloreto de potássio, por ser menos prejudicial (PATEL; SAFYA, 1992<sup>2</sup> apud ABU-EISHAH; BANI-KANANEH; ALLAWZI, 2000). O sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) também fornece o íon sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), que contém o elemento enxofre, essencial para o crescimento das plantas (FREILICH; PETERSEN, 1995). O sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) representa o segundo maior fertilizante que contém como componente o íon potássio.

O sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) também é utilizado como suplemento para ração animal (segundo maior uso), em manufaturas de vidros, cerâmicas, na produção de corantes e lubrificantes (SCHLAGER; WEISBLATT; NEWTON, 2006).

Da produção mundial de potássio utilizada como fertilizante, aproximadamente 90% está na forma de cloreto de potássio, 5% está na forma de sulfato duplo de potássio e magnésio e 5% está na forma de sulfato de potássio (KULAIIF, 2009). Em 2013 a produção mundial foi de 34,487 milhões de toneladas de óxido de potássio ( $K_2O$ ) segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral. A unidade óxido de potássio ( $K_2O$ ) equivalente é utilizada para representar a quantidade de potássio presente, portanto, essa unidade não expressa a composição química da substância (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2015). Os fertilizantes a base de sulfato de potássio contêm teor entre 50% a 52% (massa) de óxido de potássio ( $K_2O$ ), conforme classificação 3104.30.10 (INVEST & EXPORT BRASIL, 2015). A especificação internacional do sulfato de potássio comercial importado, grau fertilizante, apresenta teor de 50,0% a 52,4% (51,5% típico) de  $K_2O$  e de 1,5% (2,0% típico) de  $Cl^-$  (SAUCHELLI, 1963).

A Bélgica, a Alemanha e o Chile foram os maiores exportadores de sulfato de potássio para o Brasil entre 2003 e 2005 (INVEST & EXPORT BRASIL, 2015). No Brasil, a única unidade produtora de potássio fertilizante está localizada em Sergipe no Complexo Mina/Usina de Taquari-Vassouras, operada pela Vale Fertilizantes S.A. As reservas contêm

---

<sup>1</sup> BELL, D. A. et al. Potassium sulfate and potassium sulfate fertilizers manufactured from potassium chloride. **Potash Technol.**, 583, 1983.

<sup>2</sup> PATEL, D. P.; SAFYA, V. Potassium sulfate from phosphogypsum. **Fertilizer News**, 35, 214, 1992.

depósitos de carnalita e silvinita (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2015).

Os fertilizantes nitrogenados são derivados da amônia, principal matéria-prima para produção desses fertilizantes. A maior produtora de fertilizantes nitrogenados no Brasil é a Petrobras, com unidades de produção em Sergipe, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Paraná e Espírito Santos. O sulfato de amônio pode ser obtido a partir da reação da amônia com o ácido sulfúrico ou ser gerado como subproduto da síntese da caprolactama. A solubilidade do sulfato de amônio em água é igual a 76,7 gramas em 100 gramas de água a 25°C (SEIDELL, 1919). Segundo o site Aliceweb (2015) o Brasil importa a maior parte do sulfato de amônio utilizado. No período de 01-2014 a 12-2014 a importação foi igual a 1.837,134 mil toneladas por ano.

Na Tabela 1.1 estão apresentados os dados da balança comercial do sulfato de potássio referente à importação desde 1996 até Outubro de 2015.

**Tabela 1.1:** Dados referentes à importação do sulfato de potássio pelo Brasil em mil toneladas por ano.

Anos	Importação
1996	47,269 <sup>a</sup>
1997	52,701 <sup>a</sup>
1998	55,866 <sup>a</sup>
1999	42,957 <sup>a</sup>
2000	29,118 <sup>a</sup>
2001	23,915 <sup>a</sup>
2002	78,513 <sup>a</sup>
2003	59,958 <sup>a</sup>
2004	83,888 <sup>a</sup>
2005	50,520 <sup>a</sup>
2006	54,300 <sup>b</sup>
2007	34,540 <sup>b</sup>
2008	34,660 <sup>b</sup>
2009	29,040 <sup>b</sup>
2010	37,060 <sup>b</sup>
2011	32,540 <sup>b</sup>
2012	40,500 <sup>b</sup>
2013	40,920 <sup>b</sup>
01-2014 a 12-2014	45,341 <sup>c</sup>
01-2015 a 10-2015	33,460 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Obtido em: INVEST & EXPORT BRASIL, 2015; <sup>b</sup> Obtido em: DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2015; <sup>c</sup> Obtido em: ALICEWEB, 2015.

No período de 01-2015 a 10-2015 o Brasil importou 33,460 mil toneladas de sulfato de potássio, com teor de óxido de potássio ( $K_2O$ ) não superior a 52% (massa) (ALICEWEB, 2015). A maior importação de sulfato de potássio pelo Brasil foi no ano de 2004 (83,888 mil toneladas). Em relação a esses dados, o Brasil é considerado um grande importador de sulfato de potássio. Analisando a balança comercial de importação referente ao período entre 1996 a 10-2015, a capacidade de produção para o desenvolvimento do processo foi arbitrado em valor um pouco maior, em 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio, considerando o processo contínuo e operando 330 dias por ano.

O processo de produção de sulfato de potássio proposto neste trabalho apresenta a vantagem de ser realizado na temperatura de 25°C na presença de etanol, apresentando menor consumo de energia. O processo de produção de sulfato de potássio mais utilizado é o

processo Mannheim, mas esse processo como será discutido no Capítulo 2, apresenta como desvantagens o alto custo dos reagentes, alto consumo de energia e os graves problemas de corrosão dos equipamentos, por operar a altas temperaturas (600°C-700°C) e na presença de ácido sulfúrico e também por produzir cloreto de hidrogênio.

## 1.2 Objetivo

O objetivo deste trabalho consiste em desenvolver um processo de produção de sulfato de potássio buscando viabilizar sua produção no Brasil, de modo a diminuir ou eliminar a dependência à importação, através da reação  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2 \text{KCl} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$  na presença dos solventes água e etanol.

As etapas estudadas, a fim de se atingir o objetivo do trabalho, foram:

- Obtenção de dados experimentais no laboratório;
- Determinação da solubilidade;
- Modelagem termodinâmica;
- Obtenção de diagramas de fase;
- Desenvolvimento do fluxograma de processo;
- Desenvolvimento do processo;
- Simulação do processo;
- Avaliação econômica do processo.

## 1.3 Estrutura da Tese

Esta Tese está estruturada da seguinte forma:

Esse capítulo de Introdução apresenta a contextualização e motivação para o desenvolvimento do trabalho, bem como o objetivo a ser alcançado.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica referente aos trabalhos sobre processos de produção de sulfato de potássio, patentes, equilíbrio sólido-líquido de soluções contendo eletrólitos, modelos para ajustes de dados de equilíbrio de fases na presença de eletrólitos, ferramentas para análise e destilação extrativa salina. A revisão bibliográfica também apresenta as principais operações unitárias, projetos dos equipamentos e a análise econômica presente no processo de produção de sulfato de potássio deste trabalho.

O Capítulo 3 apresenta os materiais utilizados na realização da parte experimental e as metodologias de cada etapa do desenvolvimento do processo de produção de sulfato de potássio.

O Capítulo 4 apresenta os resultados e a discussão da determinação dos valores experimentais e estimados pelos modelos termodinâmicos de equilíbrio sólido-líquido, bem como os resultados de cada etapa do desenvolvimento do processo proposto. As etapas do desenvolvimento do processo são: balanço de massa, balanço de energia, projetos dos equipamentos, análise econômica e análise de sensibilidade da viabilidade econômica em diferentes cenários.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões do trabalho e as sugestões para a continuidade do trabalho.

Os Apêndices apresentam os diagramas e gráficos utilizados no desenvolvimento do processo, determinação do desvio padrão médio referente a curva de calibração, as tabelas com os dados de solubilidade dos solutos estimados pelos modelos termodinâmicos para o sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 25°C, os valores da densidade e do índice de refração do sistema água-cloreto de potássio-sulfato de amônio-etanol e os dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor do sistema água-etanol obtidos na literatura.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

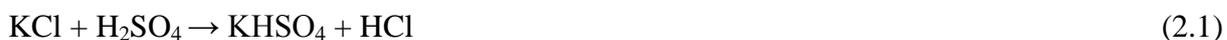
### 2.1 Introdução

Esta revisão bibliográfica apresenta um levantamento dos processos de produção de sulfato de potássio, patentes, equilíbrio sólido-líquido de soluções contendo eletrólitos, modelos para ajustes de dados de equilíbrio de fases na presença de eletrólitos, ferramentas para análise e destilação extrativa salina. A revisão bibliográfica também apresenta as principais operações unitárias, projetos dos equipamentos e a análise econômica presente no processo de produção de sulfato de potássio.

### 2.2 Processos industriais existentes de produção de sulfato de potássio

O sulfato de potássio pode ser obtido através da evaporação solar de lagoas salinas que contenham os íons potássio e sulfato. As salmouras do Grande Lago Salgado em Utah, Lago Searles, na Califórnia, e o Mar Morto entre Israel e Jordânia possuem grande concentração de sais de potássio. As salmouras do Grande Lago Salgado possuem quantidades expressivas de sulfato (2% em peso) (NASCIMENTO; MONTE; LOUREIRO, 2005). O sulfato de potássio pode também ser produzido por processos químicos industriais, entre os quais o processo Mannheim é o principal (SCHULTZ, 2012).

Esse processo ocorre em duas etapas, representadas pelas reações (2.1) e (2.2).



A primeira reação é exotérmica e acontece a temperatura relativamente baixa e a segunda reação é endotérmica e deve ser realizada em alta temperatura. Na prática o processo é operado entre 600°C e 700°C, e utiliza uma quantidade maior de ácido sulfúrico (excesso) para minimizar o teor de cloreto no produto final. O excesso de ácido sulfúrico é neutralizado

com carbonato de cálcio ou carbonato de potássio, dependendo das exigências de pureza do produto. A reação é normalmente realizada em fornos (fornos Mannheim) (PHOSPHORUS POTASSIUM, 1982<sup>3</sup> apud SCHULTZ, 2012). O forno é alimentado com cloreto de potássio e ácido sulfúrico e a reação acontece em constante agitação, pois há liberação de calor. O sulfato de potássio produzido é neutralizado, resfriado e contém 50 a 52% de óxido de potássio ( $K_2O$ ) e 1,5 a 2% de cloreto. O cloreto de hidrogênio gasoso formado é absorvido em água (formando o ácido clorídrico) ou é usado na forma gasosa.

O processo Mannheim é o método mais utilizado para produzir sulfato de potássio, por ser um processo relativamente simples e apresentar alta conversão a produto. O ácido clorídrico produzido no processo é utilizado para a produção de diversos compostos, como o fosfato de cálcio, cloreto de vinila e cloreto de cálcio.

As desvantagens do processo incluem o alto consumo de energia, graves problemas de corrosão dos equipamentos e o alto custo dos reagentes. Nos Estados Unidos a redução da corrosão e do consumo de energia foi conseguida pela utilização do processo Cannon, em que a reação é realizada em leito fluidizado. Outro exemplo é o processo Hargreaves utilizado nos Estados Unidos. Nesse processo a corrente de óxido de enxofre proveniente da combustão do enxofre, ar e vapor d'água aquece o cloreto de potássio presente nas câmaras (SCHULTZ, 2012).

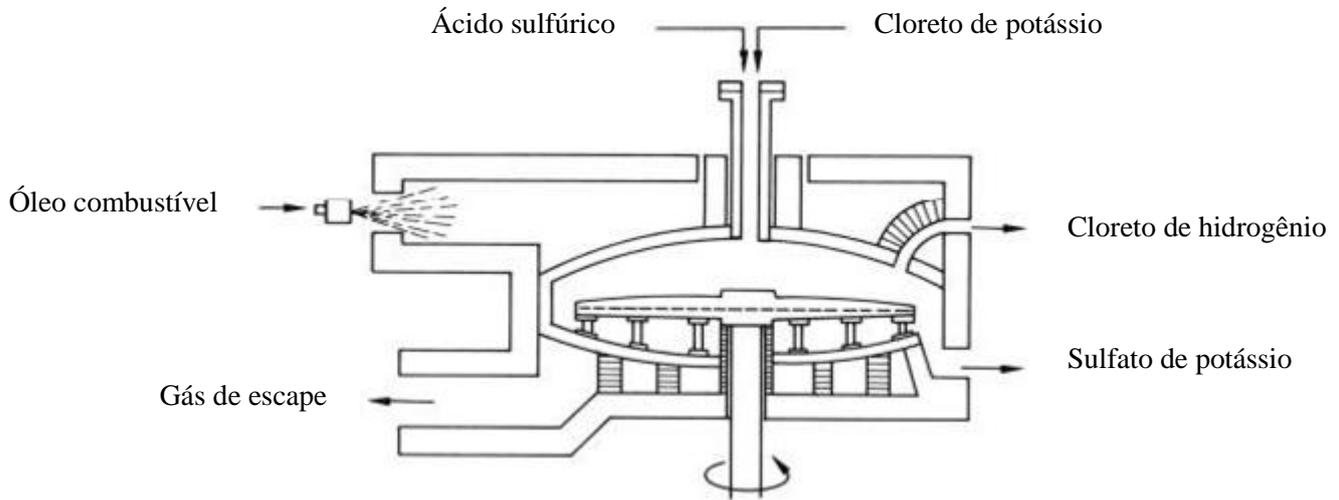
Os processos Mannheim e Hargreaves também são utilizados para produzir sulfato de sódio a partir do cloreto de sódio e do ácido sulfúrico.

Na Figura 2.1 é apresentado o esquema do forno Mannheim.

---

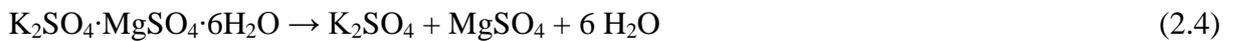
<sup>3</sup> **Phosphorus Potassium.** 122, Nov./Dec., 36-39, 1982.

**Figura 2.1:** Diagrama esquemático do forno Mannheim.



**Fonte:** Modificado de Phosphorus Potassium, 1982<sup>3</sup> apud SCHULTZ, 2012.

O sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) é produzido na Sicília através da dupla decomposição controlada do mineral kainita na sua forma natural ( $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 2,75H_2O$ ) (CEVIDALLI; MARCHI; SACCARDO, 1959<sup>4</sup> apud FREILICH; PETERSEN, 1995). Esse sal primeiramente é convertido em schoenita ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ) e depois em sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ), como mostram as reações (2.3) e (2.4). Um processo similar é utilizado nos Estados Unidos (FREILICH; PETERSEN, 1995).



No Canadá, o sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) tem sido produzido utilizando o método de troca iônica (SEARLS, 1994<sup>5</sup> apud FREILICH; PETERSEN, 1995). A resina de troca iônica remove os íons sulfatos presente na água dos lagos que contém  $Na_2SO_4$  e depois ocorre o

<sup>4</sup> To Sincat Societa Industriale Contanese. G. Cevidalli; J. Marchi; P. Saccardo. U.S Pat. 2,902,344, September 1959.

<sup>5</sup> SEARLS, J. P. **Eng. Mining J.** 195, 53-55, 1994.

contato dos íons sulfatos com uma solução de cloreto de potássio para formar o sulfato de potássio.

Aproximadamente metade da produção mundial de sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) é obtida pela reação do cloreto de potássio (KCl) com o sulfato de magnésio ( $MgSO_4$ ) na forma de sal duplo schoenita ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ) (KRULL, 1928<sup>6</sup> apud FREILICH; PETERSEN, 1995) ou pelo sal duplo langbeinita ( $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ ). Na Alemanha, a kieserita ( $MgSO_4 \cdot H_2O$ ) é convertida em schoenita ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ) pela reação da kieserita ( $MgSO_4 \cdot H_2O$ ) com o cloreto de potássio (KCl), segundo reações (2.5) e (2.6) (FREILICH; PETERSEN, 1995).



No processo de produção de sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) no Novo México, o sal langbeinita ( $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ ) reage diretamente com o cloreto de potássio (KCl) pela reação (2.7) (FREILICH; PETERSEN, 1995).

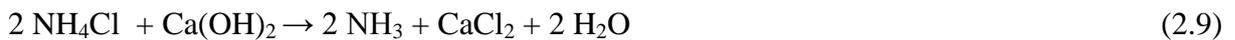


### 2.3 Processos alternativos para produção de sulfato de potássio

Holz e Irvington (1933) desenvolveram um método para produção de sulfato de potássio que consiste em passar lentamente uma mistura reacional contendo cloreto de potássio e sulfato de amônio (reação 2.8) através de uma região aquecida, com temperatura acima do ponto de volatilização do cloreto de amônio e abaixo do ponto de fusão do sulfato de potássio. O sulfato de potássio é removido continuamente da referida região. Também há remoção contínua do cloreto de amônio. A solução aquosa de cloreto de amônio é separada e enviada para um reator para reagir com a cal e produzir amônia (reação 2.9). A amônia é enviada para outro reator contendo ácido sulfúrico para produzir o sulfato de amônio (reação

<sup>6</sup> KRULL, O. *Das Kali II*, 8, 315, 1928.

2.10). O sulfato de amônio recuperado é enviado para a região que contém a mistura reacional inicial contendo cloreto de potássio e sulfato de amônio. Quantidades adicionais de cloreto de potássio são necessárias para obter uma maior conversão.



Ritchie e Warren (1933) desenvolveram um processo de produção de sulfato de potássio através da reação do cloreto de potássio com o sulfato de sódio. Nesse processo o sulfato de potássio precipita e com isso evita-se a formação do sal duplo glaserita ( $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Na primeira etapa do processo o sulfato de sódio reage com o cloreto de potássio formando a glaserita. Na segunda etapa a glaserita precipitada reage com o cloreto de potássio formando o sulfato de potássio.

Atwood, Bourne e Lamb (1969) desenvolveram um processo para converter um mineral de Langbeinita em vários produtos: sulfato de potássio-magnésio, sulfato de potássio, hidróxido de magnésio, sulfato de amônio e sulfato de sódio. Esse processo apresenta alta eficiência na produção do sulfato, não apresenta evaporação excessiva da água, o hidróxido de magnésio produzido apresenta pureza elevada e há alta recuperação do sulfato presente no mineral de Langbeinita através da utilização da amônia ou do sódio. A produção do sulfato de sódio pela decomposição do mineral de Langbeinita produz como produto intermediário o sal de Glauber ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Nesse processo o cloreto de potássio pode ser substituído pelo cloreto de sódio.

Sokolov et al. (1980) desenvolveram um processo de produção de sulfato de potássio a partir da reação entre o sal sulfato de sódio com o sal cloreto de potássio formando a glaserita ( $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e uma solução aquosa contendo íons provenientes dos sais de sulfato e dos sais de cloreto. A reação ocorre no intervalo de temperatura entre 15°C e 50°C. A glaserita é separada da solução formada por centrifugação. A glaserita formada reage com o cloreto de potássio formando o sulfato de potássio sólido e uma solução aquosa contendo íons. O sulfato de potássio sólido formado é separado da solução aquosa contendo íons. A solução aquosa

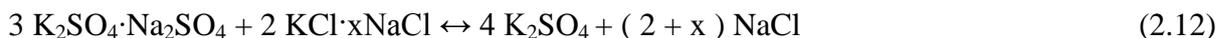
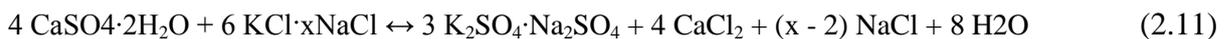
contendo íons retorna para a primeira etapa do processo, onde ocorre a formação da glaserita. A solução aquosa contendo íons provenientes dos sais de sulfato e dos sais de cloreto proveniente da reação do sal sulfato de sódio com o sal cloreto de potássio é resfriada (temperatura de 3°C a -8°C) formando a mirabilita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) e uma solução aquosa contendo íons. A mirabilita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) é separada da solução aquosa contendo íons que é enviada para o evaporador para formar o cloreto de sódio. O cloreto de sódio formado é separado da solução proveniente do evaporador. A água-mãe é misturada com a mirabilita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), formando uma suspensão de  $\text{K}_6\text{Na}_2(\text{SO}_4)_2$ , que retorna para a primeira etapa do processo, onde ocorre a formação da glaserita. O rendimento do processo de produção de sulfato de potássio alcança 98,6% e o produto contém mais de 53% de óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) em massa.

Worthington et al. (1985) desenvolveram um processo para a produção de  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  e  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Nesse processo os cristais de  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  são recristalizados para a produção dos cristais de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Na primeira etapa do processo obtém-se o  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a partir da reação:  $2 \text{KCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NaCl}$ ; na segunda etapa do processo o  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  reage com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a partir da reação:  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2 \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . A suspensão formada na segunda etapa do processo é separada e a solução remanescente é resfriada para cristalizar o  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . O  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  sólido reage com a água mãe proveniente da lavagem do gesso formando o sulfato de potássio pelo aquecimento da solução até a temperatura de 100°C. O sulfato de potássio é separado e lavado e a água mãe proveniente da lavagem do sulfato de potássio retorna para o cristalizador para reagir com o  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  sólido e com a água mãe proveniente da lavagem do gesso. O gesso é produzido pela decomposição do  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Scherzberg, Schmitz e Wöhlk (1992) da Messo Chemietechnik desenvolveram um novo processo para converter o sulfato de sódio e o cloreto de potássio em glaserita ( $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ), depois converteram a glaserita e o cloreto de potássio em sulfato de potássio e cloreto de sódio. O processo apresenta as seguintes vantagens: não há desperdício dos produtos ou liberação de efluentes, as reações ocorrem a baixas temperaturas, é um processo contínuo, apresenta alta conversão, alta pureza dos produtos e simples controle de processo. A desvantagem do processo está relacionada aos países que não tem acesso a matéria-prima.

Scherzberg e Schmitz (1994) da Messo Chemietechnik desenvolveram um método de produção de sulfato de potássio através da dupla decomposição do cloreto de potássio, utilizando o sal sulfato de magnésio ou o sal sulfato de sódio. As condições do processo são mais favoráveis em relação ao processo Mannheim. As desvantagens desse processo são: a quantidade de cloreto de sódio na matéria prima tem um efeito crítico para o processo, o processo necessita de aquecimento e resfriamento (aumentando o custo energético), produz cloreto de magnésio como produto derivado na forma de uma solução concentrada que apresenta um mercado limitado.

Fernández-Lozano e Wint (1997) estudaram a produção do sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) a partir das reações (2.11) e (2.12) utilizando a amônia como antissolvente.



A amônia foi utilizada por apresentar a propriedade de alterar a solubilidade do sulfato de potássio no meio (efeito *salting out*), podendo ser utilizada em vários processos de cristalização.

A amônia utilizada no processo é recuperada na coluna de destilação e é reciclada para o processo. Os materiais retirados da segunda etapa são reciclados para a primeira etapa.

A melhor condição estabelecida para ser aplicada no processo industrial é:  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  produzido a partir da água do mar, cristais com tamanho variando entre 0 e 62  $\mu m$ , a composição inicial da solução (amônia em água) é igual a 36,5% (massa), razão do  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  em relação ao solvente é igual a 1:10 e temperatura da reação igual a 20°C. O rendimento da reação (2.11), que produz  $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ , é maior do que 98% depois de 20 minutos de reação. O sal sulfato de potássio obtido apresenta alta pureza.

Holdenraber, Tivon e Lampert (2000) desenvolveram um processo para a produção de sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ). Na primeira etapa do processo produz-se a glaserita ( $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ ) como produto intermediário, na segunda etapa do processo ocorre a decomposição da glaserita e a formação do sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ).

Phinney (2001) desenvolveu um método de produção de sulfato de potássio utilizando o cloreto de potássio e o sulfato de amônio no intervalo de temperatura entre 30°C a 40°C. O

método relata a síntese do sulfato de potássio puro proveniente de salmouras contendo sulfato de amônio e sulfato de sódio com impurezas acima de 12%. Nesse processo há recuperação de 95% do sulfato e do potássio em excesso pelo processo de evaporação, resultando na eficiência energética do processo e na minimização dos custos.

Ettouney (2006) desenvolveu um modelo matemático para ser aplicado na análise do processo de dupla decomposição para produzir os sais sulfato de potássio e cloreto de amônio. Os sais sulfato de amônio e cloreto de potássio foram misturados à água em um misturador, a fim de formar uma solução iônica, que foi enviada para o primeiro cristalizador-evaporador, operado em temperatura entre 373K e 403K, e o produto formado foi enviado para a primeira centrífuga, onde o sólido ( $K_2SO_4$ ) foi separado da água-mãe. Essa água-mãe foi enviada para o segundo cristalizador-evaporador, operado na temperatura de 333K, e o produto formado foi enviado para a segunda centrífuga para separar o sólido formado ( $NH_4Cl$ ) da água-mãe residual, que retornou para o misturador. Os dois sais produzidos foram lavados e secos separadamente e a água utilizada para lavagem dos dois sais retornou para o misturador.

A obtenção do sal sulfato de potássio não contaminado pelo sal cloreto de amônio não ocorre quando a quantidade estequiométrica dos sais sulfato de amônio e cloreto de potássio é utilizada. A obtenção do sal sulfato de potássio a partir do cloreto de potássio e do sulfato de amônio é mais favorável quando se utiliza cloreto de potássio em excesso.

Na Tabela 2.1 é apresentado o efeito do reagente em excesso em relação à obtenção dos sais.

**Tabela 2.1:** Efeito do reagente em excesso em relação à obtenção dos sais.

Componente obtido	Reagentes
$K_2SO_4$	Excesso de KCl
$NH_4Cl$	Excesso de KCl e excesso de $(NH_4)_2SO_4$
KCl	Excesso de KCl
$(NH_4)_2SO_4$	Excesso de $(NH_4)_2SO_4$

**Fonte:** Modificado de Ettouney, 2006.

## 2.4 Estudos da literatura de Equilíbrio sólido-líquido (ESL) na presença de eletrólitos

Hill e Loucks (1937) estudaram o sistema:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2 \text{KCl} \leftrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$  utilizando água e água-amônia na temperatura de 25°C e pressão atmosférica, considerando os seguintes sistemas ternários:  $\text{KCl-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_4\text{Cl-KCl-H}_2\text{O}$ . O estudo também foi realizado na presença de água-amônia. O diagrama de fases foi obtido considerando a influência do íon comum em cada sistema. O estudo mostrou que três fases sólidas foram formadas na solução: cloreto de amônio contendo cloreto de potássio (máximo de 2,5%), cloreto de potássio contendo cloreto de amônio (máximo de 16,6%) e sulfato de potássio-sulfato de amônio. A amônia diminui a solubilidade do sulfato de potássio na solução.

Goncharik, Pinaev e Aleksandrovich (1992) estudaram a influência da quantidade de KCl em relação a diferentes soluções de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , a fim de determinar graficamente a condição ótima para a conversão do KCl e do  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  nas temperaturas de 20, 50 e 75°C. O estudo mostrou que à medida que aumenta a concentração inicial de sulfato de amônio na solução, a quantidade de sulfato de potássio na fase sólida aumenta. O aumento da temperatura aumenta a solubilidade do sulfato de potássio na solução. Segundo os autores, a melhor condição a ser utilizada é 35%-40% de sulfato de amônio e 100% de cloreto de potássio em relação à quantidade estequiométrica.

Goncharik, Pinaev e Aleksandrovich (1993) estudaram a solubilidade dos solutos nos sistemas  $\text{K, NH}_4//\text{Cl, SO}_4\text{-(CH}_3)_2\text{CO-H}_2\text{O}$  e  $\text{K, NH}_4//\text{Cl, SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  na temperatura de 20°C. As regiões de cristalização são definidas nos diagramas de solubilidade, a fim de determinar as condições para a conversão do KCl e do  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . O estudo concluiu que a adição de acetona diminui a solubilidade do sulfato de potássio na solução.

## 2.5 Modelos para ajustes de dados de equilíbrio de fases na presença de eletrólitos

Pereda, Thomsen e Rasmussen (2000) estudaram o equilíbrio de fases sólido-líquido-vapor utilizando o modelo UNIQUAC-Debye-Hückel para soluções aquosas contendo dióxido de enxofre e eletrólitos combinado com a equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong. O número de dados experimentais da literatura utilizado foi igual a 1500 e o

desvio relativo entre os dados experimentais e calculados para o equilíbrio líquido-vapor variou entre 5% e 10%.

Thomsen e Rasmussen (1999) estudaram o equilíbrio de fases sólido-líquido-vapor utilizando o modelo UNIQUAC-Debye-Hückel para soluções aquosas contendo amônia e/ou dióxido de carbono e eletrólitos combinado com a equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong. O desvio médio da pressão de vapor total para o sistema água-amônia foi igual a 4,9%, utilizando 296 dados experimentais da literatura. O desvio médio da pressão de vapor total para o sistema amônia-eletrólitos-água foi igual a 6,0%, utilizando 234 dados experimentais da literatura. O desvio médio da pressão de vapor total para o sistema água-dióxido de carbono foi igual a 3,7%, utilizando 104 dados experimentais da literatura. O desvio médio da pressão de vapor total para o sistema água-eletrólitos-dióxido de carbono foi igual a 4,9%, utilizando 1083 dados experimentais da literatura.

Thomsen, Iliuta e Rasmussen (2004) utilizaram o modelo UNIQUAC-Debye-Hückel para estudar o equilíbrio vapor-líquido-líquido-sólido de sistemas aquosos contendo eletrólitos simples, mistos e não eletrólitos. Esse trabalho representou a continuidade do estudo envolvendo a aplicação do modelo UNIQUAC-Debye-Hückel para representar o equilíbrio vapor-líquido-líquido-sólido para o sistema composto por álcool-água-eletrólitos. O desvio padrão médio da fração molar da fase vapor é igual a 0,021 para o equilíbrio líquido-vapor, utilizando 2882 dados experimentais da literatura. O desvio padrão médio da solubilidade do sal foi igual a 1,01% (massa) para o equilíbrio sólido-líquido, utilizando 1407 dados experimentais da literatura. O desvio padrão em porcentagem mássica foi igual a 1,79 para o equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários, utilizando 590 dados experimentais da literatura.

Pazuki e Arabgol (2005) estudaram o comportamento do sistema aquoso contendo eletrólitos utilizando um novo modelo baseado no modelo Debye-Hückel. O desvio médio entre valores observados experimentalmente e calculados pelo modelo proposto do coeficiente de atividade iônica média foi igual a 0,007 (eletrólito 1-1), 0,023 (eletrólito 1-2), 0,038 (eletrólito 2-1), 0,031 (eletrólito 2-2), 0,012 (eletrólito 3-1) e 0,035 (eletrólito 3-2).

Boukhalfa e Méniat (2007) adaptaram o modelo de Pitzer para os sistemas contendo os sais KCl, LiCl, CsCl, RbCl, HCl, NaCl e NaBr em água-metanol na temperatura de 25°C. Os autores utilizaram valores que representam o sistema água-metanol para a densidade e para a constante dielétrica no cálculo do coeficiente de Debye-Hückel ao invés de utilizar os

valores da água. O menor desvio padrão entre valores observados experimentalmente e calculados pelo modelo proposto do coeficiente de atividade iônica média foi igual a 0,00073 para o sistema cloreto de sódio-10% metanol-água e o maior desvio padrão entre valores observados experimentalmente e calculados pelo modelo proposto do coeficiente de atividade iônica média foi igual a 0,0104 para o sistema ácido clorídrico-80% metanol-água.

## **2.6 Ferramentas desenvolvidas na literatura para geração de diagrama de fases úteis em processos de cristalização**

Schroer et al. (2001) desenvolveram ferramentas computacionais para auxiliar o estudo dos processos de cristalização. A estrutura para o desenvolvimento de processos de cristalização é dividida em três partes: fluxograma, parte experimental e modelagem. A ferramenta computacional inclui a geração dos diagramas de fases com base em cálculos termodinâmicos, representação dos diagramas de fases contendo os dados experimentais e a simulação da distribuição do tamanho das partículas do produto cristalizado.

Wibowo e Ng (2002) desenvolveram um método geral para visualizar, em várias dimensões, os diagramas de fases de sistemas multicomponentes contendo misturas moleculares e iônicas. O método é baseado na modelagem geométrica utilizando coordenadas homogêneas e canônicas para representar os cortes nas projeções dos diagramas de fases.

Wibowo, Samant e Ng (2002) desenvolveram um procedimento para gerar e visualizar, em várias dimensões, os diagramas de fases de sistemas isobáricos que apresentam formação de compostos contendo ou não polimorfismo. Os diagramas de fases são utilizados em processos envolvendo cristalização e polimorfismo (processos farmacêuticos). As informações de entrada necessárias são: os coeficientes de atividade, valores das entalpias de fusão e os valores das constantes de equilíbrio das reações.

Wibowo et al. (2004) desenvolveram um software para ajudar os químicos e engenheiros químicos no estágio inicial do desenvolvimento de processos de cristalização. O software auxilia na identificação das alternativas viáveis para o desenvolvimento do processo, gerando os diagramas de fases do equilíbrio sólido-líquido e fornece uma plataforma referente à modelagem da solubilidade experimental.

## 2.7 Destilação extrativa salina

A destilação salina é um método que consiste em adicionar um soluto não volátil (eletrólito), como agente de separação, no topo ou próximo do topo da coluna de destilação. O agente de separação tem a função de quebrar um azeótropo presente em uma mistura, como, por exemplo, na mistura etanol-água, de modo a obter etanol puro (*salting out*) (HASHEMI et al., 2011). O soluto flui ao longo da coluna até o fundo, onde é completamente recuperado (FURTER, 1977<sup>7</sup> apud HASHEMI et al., 2011).

Nesse método o destilado é completamente livre do agente de separação e o sal apresenta baixa toxicidade em relação aos solventes utilizados. Essas vantagens destacam a importância do uso do soluto (eletrólito) na desidratação do etanol (HASHEMI et al., 2011). As desvantagens da destilação salina estão relacionadas nas dificuldades de manuseio, transporte, mistura, dissolução dos sais e pela corrosão (sais são extremamente corrosivos em determinadas condições) (DOS REIS, 1996).

Devido às restrições ambientais impostas pela utilização de solventes como agente de separação na destilação extrativa e azeotrópica, a destilação salina pode ser considerada um método menos prejudicial.

As interações possíveis em uma solução formada pela mistura de solventes líquidos e de eletrólitos (eletrólitos se dissociam em partículas eletricamente carregadas) são do tipo: solvente-solvente, íon-solvente, íon-íon e sal-solvente (dependendo do grau de dissociação do sal). Essas interações são função da concentração e das propriedades de cada componente. As moléculas do componente líquido menos polar são geralmente menos atraídas pelo eletrólito do que as moléculas do componente mais polar para a formação de associações (FURTER; COOK, 1967<sup>8</sup> apud DOS REIS, 1996).

Nas soluções ternárias salinas, formada por um sal e dois solventes, o solvente menos volátil se aglomera na vizinhança dos íons, enquanto, o solvente mais volátil se desloca para as regiões onde o efeito dos íons é desprezível, aumentando sua atividade na fase líquida e sua fração molar na fase vapor em equilíbrio (efeito *salting out*), enquanto, o outro componente sofre o efeito contrário, *salting in* (FURTER; COOK, 1967<sup>8</sup> apud DOS REIS, 1996).

---

<sup>7</sup> FURTER, W. F. Salt Effect in Distillation: A Literature Review II. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 55, 229-239, 1977.

<sup>8</sup> FURTER, W. F.; COOK, R. A. Salt Effect in Distillation: A Literature Review. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 10, 23-26, 1967.

Encontram-se na literatura alguns estudos que empregam destilação extrativa salina. Barba, Brandani e di Giacomo (1985) estudaram a obtenção de etanol hiperazeotrópico, definido, segundo Llano-Restrepo e Aguilar-Arias (2003), como aquele que possui concentração molar maior do que 98,95% a pressão atmosférica, proveniente do vinho diluído pelo processo de destilação extrativa salina, utilizando o sal cloreto de cálcio como agente *salting out*. Os resultados obtidos indicam que é possível utilizar esse sal para quebrar o azeótropo da mistura etanol-água e obter etanol puro.

Ligero e Ravagnani (2003) estudaram dois processos de destilação extrativa salina com a recuperação do sal acetato de potássio, a fim de obter etanol puro proveniente de uma solução aquosa diluída de etanol e uma concentrada. No primeiro processo, etanol diluído (2,4% molar) é alimentado, depois o sal é recuperado em um evaporador de múltiplo efeito seguido por um *spray dryer*. No segundo processo, a coluna extrativa salina é alimentada com etanol concentrado (60% molar) proveniente de uma coluna convencional. O primeiro processo utiliza uma coluna de destilação que opera na razão de refluxo ótima igual a 2,5 e contém 37 estágios, enquanto o segundo processo utiliza duas colunas de destilação, onde a primeira coluna é pré-concentradora e opera na ausência do sal e a segunda coluna é a extrativa salina que opera na razão de refluxo ótima igual a 1,2 e contém 35 estágios. Os resultados mostraram que o segundo processo é o mais vantajoso por apresentar menor razão de refluxo ótima, menor consumo de sal, menor diâmetro e menor número de estágios, pois elimina a necessidade de um evaporador de múltiplo efeito para recuperar o sal.

Hashemi et al. (2010) propuseram um modelo baseado nas equações MESH (balanço de massa, equilíbrio de fases, soma das frações molares e balanço de energia) para simular uma coluna de destilação extrativa salina, a fim de obter etanol puro a pressão atmosférica, utilizando o sal cloreto de cálcio como agente separador (*salting out*) para quebrar o azeótropo da mistura etanol-água e obter etanol puro. A concentração do sal cloreto de cálcio foi igual a 16,7% (massa). Para obter etanol puro (99,9% molar) na destilação extrativa salina são necessários 22 estágios (incluindo o refeedor e o condensador) e razão de refluxo igual a 6,42. O estágio ótimo para a alimentação é o 16.

## 2.8 Determinação da solubilidade através de métodos experimentais e baseados em modelos

### 2.8.1 Introdução

A determinação experimental dos valores do equilíbrio sólido-líquido é importante para o desenvolvimento de projetos e na operação de um processo de cristalização, mas muitas vezes esses dados experimentais não estão disponíveis na literatura nas condições de interesse (MYERSON, 2001). A solubilidade pode ser determinada por vários métodos. Esses métodos são classificados em métodos analíticos e baseados em modelos (HEFTER; TOMKINS, 2003).

### 2.8.2 Método analítico

A solubilidade é determinada através de métodos analíticos, ou seja, análise química das fases (sólida e líquida) em equilíbrio ou pelo método sintético, que determina uma propriedade característica do sistema (índice de refração, densidade, condutividade elétrica, pH, dentre outros), a partir de uma solução de concentração conhecida, por exemplo, modifica-se um parâmetro relacionado ao equilíbrio (temperatura, pressão ou concentração ao longo do tempo até a solução tornar-se saturada), em seguida determina o valor da propriedade característica do sistema e depois constrói o gráfico propriedade característica versus parâmetro relacionado ao equilíbrio (MENZIES, 1936<sup>9</sup> apud HEFTER; TOMKINS, 2003).

### 2.8.3 Método baseado em modelos

Para eletrólitos, pode-se determinar a solubilidade a partir do produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) definido pela equação (2.13) (PRAUSNITZ; LICHTENTALER; AZEVEDO, 1999).

$$K_{ps} = \exp\left(\frac{-\Delta g^0(T)}{RT}\right) = (m_1\gamma_1)^{\nu_1} (m_2\gamma_2)^{\nu_2} = (m_1)^{\nu_1} (m_2)^{\nu_2} (\gamma_{12})^{\nu_1+\nu_2} \quad (2.13)$$

---

<sup>9</sup> MENZIES, A. W. C. **J. Am. Chem. Soc.**, 58, 934, 1936.

A energia de Gibbs ( $\Delta g^0(T)$ ) é calculada a partir da equação (2.14).

$$\Delta g^0(T) = \nu_1 \Delta_f g_1^0 + \nu_2 \Delta_f g_2^0 - \Delta_f g_{12}^0 \quad (2.14)$$

sendo:

$R$  = constante universal dos gases ideais, igual a 8,314 (J/mol·K);

$\Delta_f g_1^0$  = energia de Gibbs de formação referente ao cátion, considerando o estado padrão;

$\Delta_f g_2^0$  = energia de Gibbs de formação referente ao ânion, considerando o estado padrão;

$\Delta_f g_{12}^0$  = energia de Gibbs de formação referente ao sal puro, considerando o estado padrão;

$T$  = temperatura de referência;

$K_{ps}$  = produto de solubilidade;

$\nu$  = coeficiente estequiométrico;

1 = cátion;

2 = ânion;

12 = sal.

Na Tabela 2.2 estão apresentados, para íons e substâncias presentes no sistema desta tese, os valores da energia de Gibbs de formação utilizada para o cálculo do produto de solubilidade.

**Tabela 2.2:** Energia de Gibbs de formação considerando o estado padrão ( $\Delta_f g_i^0$ ).

Componentes	$\Delta_f g_i^0$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )
KCl	-97,790 <sup>d</sup>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-215,360 <sup>e</sup>
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-315,611 <sup>f</sup>
NH <sub>4</sub> Cl	-48,486 <sup>e</sup>
K <sup>+</sup>	-67,700 <sup>d</sup>
Cl <sup>-</sup>	-31,372 <sup>d</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-18,970 <sup>d</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	-177,970 <sup>d</sup>

<sup>d</sup> Obtido em Zemaitis (1986); <sup>e</sup> Obtido em Kim, Seinfeld e Saxena (1993); <sup>f</sup> Obtido em Kim e Seinfeld (1995).

O coeficiente de atividade é determinado por um modelo termodinâmico adequado, dependendo dos componentes presentes na solução. Se a solução for formada por eletrólitos e água encontram-se na literatura modelos termodinâmicos, tais como: Bromley (BROMLEY, 1973), Bromley para soluções multicomponentes (BROMLEY, 1973), lei de Debye-Hückel (ZEMAITIS et al., 1986; PRAUSNITZ; LICHTENTALER; AZEVEDO, 1999), equação de Davies (ZEMAITIS et al., 1986), equação de Guggenheim (ZEMAITIS et al., 1986), equação de Güntelberg (ZEMAITIS et al., 1986), Pitzer (PITZER; MAYORGA, 1973; ZEMAITIS et al., 1986), LIQUAC (LI; POLKA; GMEHLING, 1994; POLKA; LI; GMEHLING, 1994), LIFAC (YAN et al., 1999), UNIQUAC-Debye-Hückel (NICOLAISEN; RASMUSSEN; SØRENSEN, 1993), dentre outros. Se a solução for formada por eletrólitos, água e um segundo solvente, os modelos termodinâmicos reportados são: UNIQUAC-Debye-Hückel (ILIUTA; THOMSEN; RASMUSSEN, 2000; THOMSEN; ILIUTA; RASMUSSEN, 2004), UNIFAC-Debye-Hückel (KIKIC; FERMEGLIA, 1991), LIQUAC modificado (KIEPE; NOLL; GMEHLING, 2006), LIFAC modificado (KIEPE; NOLL; GMEHLING, 2006), LIQUAC (LI; POLKA; GMEHLING, 1994; POLKA; LI; GMEHLING, 1994; LI et al., 2010), LIFAC (YAN et al., 1999), NRTL eletrólitos (CHEN et al., 1982).

## 2.9 Formalismo termodinâmico

O equacionamento apresentado neste item, bem como as definições, foi baseado em Prausnitz, Lichtentaler e Azevedo (1999).

### 2.9.1 Coeficiente de atividade de um soluto não volátil em solução

A equação (2.15) apresenta o potencial químico do solvente em uma solução contendo um eletrólito dissolvido (soluto não volátil) e a equação (2.16) apresenta o potencial químico do eletrólito (íons). Nas equações (2.15) e (2.16) o coeficiente de atividade e a atividade do componente  $i$  são relatados pelo potencial químico, considerando a temperatura, pressão e a composição constantes.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i \xi_i) \quad (2.15)$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i = \mu_i^* + RT \ln(\gamma_i \xi_i) \quad (2.16)$$

sendo:

$\mu_i$  = potencial químico referente ao componente i;

$\mu_i^0$  = potencial químico referente ao componente i, considerando o estado padrão;

$\mu_i^*$  = potencial químico assimétrico referente ao componente i (soluto não volátil), considerando o estado padrão;

$R$  = constante universal dos gases ideais;

$T$  = temperatura;

$a_i$  = atividade referente ao componente i;

$\gamma_i$  = coeficiente de atividade referente ao componente i;

$\xi_i$  = medida convencional de concentração referente ao componente i.

O potencial químico assimétrico do componente i ( $\mu_i^*$ ) depende da temperatura, pressão e da natureza do solvente e do soluto, portanto, não depende da concentração. Na solução ideal considerando todo o intervalo de composição, o coeficiente de atividade é igual a um ( $\gamma_i=1$ ) e na solução real,  $\gamma_i \rightarrow 1$  quando  $\xi_i \rightarrow 0$ .

A equação (2.17) apresenta o potencial químico na escala de molalidade, sendo que nessa escala não é necessário conhecer a densidade da solução, sendo  $\xi_i = m_i$ . A molalidade de uma solução concentrada tende ao infinito,  $m_i \rightarrow \infty$ , portanto, é mais conveniente utilizar a concentração na escala de fração molar, sendo  $\xi_i = x_i$ , apresentada pela equação (2.18).

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln(\gamma_i^m m_i) \quad (2.17)$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(\gamma_i^x x_i) \quad (2.18)$$

sendo:

$\mu_i^\ominus$  = potencial químico referente ao componente i (soluto), na escala de molalidade e considerando o estado padrão;

$\gamma_i^m$  = coeficiente de atividade do componente i, considerando a concentração na escala de molalidade;

$\gamma_i^x$  = coeficiente de atividade assimétrico do componente i, considerando a concentração na escala de fração molar.

No estado padrão hipotético ideal,  $\gamma_i^m = 1$  quando  $m_i = 1$  e  $\gamma_i^x = 1$  quando  $x_i = 1$ . Na solução real,  $\gamma_i^m \rightarrow 1$  quando  $m_i \rightarrow 0$  e  $\gamma_i^x \rightarrow 1$  quando  $x_i \rightarrow 0$ .

### 2.9.2 Eletroneutralidade

Quando se tem um eletrólito dissolvido em uma solução (reação 2.19), o eletrólito dissocia-se em cátions e ânions (íons). Os cátions e os ânions são considerados componentes dependentes, por causa da eletroneutralidade.

O eletrólito ( $M_{\nu^+}^{z^+} X_{\nu^-}^{z^-}$ ) eletricamente neutro quando é dissolvido em um solvente que apresenta alta constante dielétrica, como a água, é dissociado em  $\nu^+$  cátions (com carga  $z^+$ ) e  $\nu^-$  ânions (com carga  $z^-$ ).



A eletroneutralidade requer:

$$\nu^+ z^+ + \nu^- z^- = 0 = \nu^+ z^+ - \nu^- |z^-| \quad (2.20)$$

A equação (2.21) apresenta o critério para que se tenha o equilíbrio químico.

$$\mu_{M_{\nu^+}^{z^+} X_{\nu^-}^{z^-}} = \nu^+ \mu_{M^{z^+}} + \nu^- \mu_{X^{z^-}} \quad (2.21)$$

A equação (2.22) apresenta o potencial químico do eletrólito, considerando a concentração na escala de molalidade.

$$\mu_{M_{\nu^+}^{z^+} X_{\nu^-}^{z^-}} = \mu_{M_{\nu^+}^{z^+} X_{\nu^-}^{z^-}}^{\ominus} + \nu^+ RT \ln(m_+ \gamma_+) + \nu^- RT \ln(m_- \gamma_-) \quad (2.22)$$

sendo:

$$\mu_{M^+X^{v-}}^{\otimes} = \nu^+ \mu_{M^{z^+}}^{\otimes} + \nu^- \mu_{X^{z^-}}^{\otimes} \quad (2.23)$$

Na equação (2.23),  $\mu_{M^{z^+}}^{\otimes}$  é o potencial químico do íon M (com carga  $z^+$ ) e  $\mu_{X^{z^-}}^{\otimes}$  é o potencial químico do íon X (com carga  $z^-$ ), considerando uma solução hipotética ideal, sendo a molalidade dos íons M e X igual a 1.

A equação (2.23) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\mu_{MX} = \mu_{MX}^{\otimes} + RT \ln(m_+^{\nu^+} m_-^{\nu^-}) + RT \ln(\gamma_+^{\nu^+} \gamma_-^{\nu^-}) = \mu_{MX}^{\otimes} + RT \ln(a_+^{\nu^+} a_-^{\nu^-}) \quad (2.24)$$

A molalidade iônica média ( $m_{\pm}$ ) e o coeficiente de atividade iônica média ( $\gamma_{\pm}$ ) são definidos pelas equações (2.25) e (2.26).

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu^+} m_-^{\nu^-})^{\frac{1}{\nu}} \quad (2.25)$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu^+} \gamma_-^{\nu^-})^{\frac{1}{\nu}} \quad (2.26)$$

sendo  $\nu = \nu^+ + \nu^-$ .

Substituindo as equações (2.25) e (2.26) na equação (2.24) obtém-se:

$$\mu_{MX} = \mu_{MX}^{\otimes} + \nu RT \ln(m_{\pm} \gamma_{\pm}^m) = \mu_{MX}^{\otimes} + \nu RT \ln(a_{\pm}^m) \quad (2.27)$$

A equação (2.28) apresenta a atividade iônica média ( $a_{\pm}$ ).

$$a_{\pm} = [(a_+)^{\nu^+} (a_-)^{\nu^-}]^{\frac{1}{\nu}} = m_{\pm} \gamma_{\pm}^m \quad (2.28)$$

A equação (2.29) apresenta o coeficiente de atividade iônica média para um eletrólito forte, considerando a ionização essencialmente completa,  $m_{\pm} = \nu_{+} m_{\text{MX}}$  e  $m_{\pm} = \nu_{-} m_{\text{MX}}$ .

$$\gamma_{\pm}^m = \frac{a_{\pm}}{m_{\text{MX}} (\nu_{+}^{\nu_{+}} \nu_{-}^{\nu_{-}})^{\frac{1}{\nu}}} \quad (2.29)$$

## 2.10 Equilíbrio líquido-vapor e Modelos para coeficiente de atividade

A equação (2.30) expressa o equilíbrio líquido-vapor (KISTER, 1992).

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\Phi_i^L}{\Phi_i^V} \gamma_i \Psi_i \frac{p_i^{\circ}}{P} \quad (2.30)$$

sendo:

$K_i$  = constante de equilíbrio do componente i;

$y_i$  = fração molar do componente i na fase vapor;

$x_i$  = fração molar do componente i na fase líquida;

$\Phi_i^L$  = coeficiente de fugacidade do componente i na fase líquida;

$\Phi_i^V$  = coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor;

$\gamma_i$  = coeficiente de atividade do componente i na fase líquida;

$\Psi_i$  = fator de correção de Poynting do componente i;

$p_i^{\circ}$  = pressão de vapor do componente i puro;

$P$  = pressão.

O coeficiente de atividade presente na equação (2.30) é determinado por um modelo termodinâmico (modelo para energia de Gibbs em excesso).

### 2.10.1 Lei de Debye-Hückel limitante

O equacionamento apresentado neste item, bem como as definições, foi baseado em Prausnitz, Lichtentaler e Azevedo (1999).

A força iônica de uma solução eletrolítica,  $I$  ( $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), expressa a influência dos íons presentes na solução, como define a equação (2.31). A influência dos íons com cargas múltiplas sobre o coeficiente de atividade dos íons é maior do que quando se tem uma solução eletrolítica que contém íons com cargas isoladas. O coeficiente de atividade de um eletrólito depende da concentração.

$$I(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i \frac{x_i z_i^2}{\sum_m x_m M_m} \quad (2.31)$$

sendo:

$z_i$  = carga do íon  $i$  (íon);

$m_i$  = molalidade do íon  $i$ ;

$\sum_m$  = somatório referente aos solventes presentes na solução;

$\sum_i$  = o somatório referente aos íons;

$x_m$  = fração molar referente aos solventes;

$x_i$  = fração molar referente aos íons;

$M_m$  = massa molar referente aos solventes.

A equação (2.32) apresenta a lei limitante de Debye-Hückel. Ela é utilizada para eletrólitos de baixas concentrações (força iônica da ordem de  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Essa equação prevê o desvio negativo referente ao comportamento da solução diluída ideal.

$$\lg \gamma_{\pm}^m (25^\circ \text{C, aquosa}) = -0,51 |z_+ z_-| I^{\frac{1}{2}} \quad (2.32)$$

sendo:

$\gamma_{\pm}^m$  = coeficiente de atividade iônica média em escala de molalidade.

Nas soluções concentradas, força iônica da ordem de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , o coeficiente de atividade iônica média é dado pela equação (2.33).

$$\ln \gamma_{\pm}^m = \frac{-A |z_+ z_-| I^{\frac{1}{2}}}{1 + I^{\frac{1}{2}}} \quad (2.33)$$

sendo:

$A$  = parâmetro de Debye-Hückel.

Nas soluções com força iônica da ordem de  $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , o coeficiente de atividade iônica média é dado pela equação (2.34), sendo  $b$  um parâmetro ajustável.

$$\ln \gamma_{\pm}^m = \frac{-A |z_+ z_-| I^{\frac{1}{2}}}{1 + I^{\frac{1}{2}}} + bI \quad (2.34)$$

### 2.10.2 Modelo UNIQUAC-Debye-Hückel

O Modelo UNIQUAC-Debye-Hückel utilizado no estudo dos sistemas aquosos contendo eletrólitos é derivado do modelo UNIQUAC original (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975<sup>10</sup> apud THOMSEN; ILIUTA; RASMUSSEN, 2004; MAURER; PRAUSNITZ, 1978<sup>11</sup> apud THOMSEN; ILIUTA; RASMUSSEN, 2004), acrescentando o termo de Debye-Hückel

---

<sup>10</sup> ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE J.*, 21, 116-128, 1975.

(SANDER, 1984<sup>12</sup> apud THOMSEN; ILIUTA; RASMUSSEN, 2004; SANDER; FREDENSLUND; RASMUSSEN, 1986<sup>13</sup> apud THOMSEN; ILIUTA; RASMUSSEN, 2004).

O termo de Debye-Hückel considera a presença das espécies iônicas presentes na solução. Os únicos parâmetros do modelo UNIQUAC-Debye-Hückel são os parâmetros de interação do modelo UNIQUAC original (volume e área superficial). O parâmetro  $b$  presente na equação de Debye-Hückel é considerado constante e igual a  $1,5 \text{ (kg}\cdot\text{mol}^{-1})^{0,5}$  para o modelo UNIQUAC-Debye-Hückel (ILIUTA; THOMSEN; RASMUSSEN, 2000). O Modelo UNIQUAC-Debye-Hückel utilizado nesse trabalho está descrito em Nicolaisen, Rasmussen e Sørensen (1993).

A equação (2.35) apresenta o coeficiente de atividade referente ao modelo UNIQUAC-Debye-Hückel.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{UNIQUAC}} + \ln \gamma_i^{\text{Debye-Hückel}} \quad (2.35)$$

sendo:

$\gamma_i$  = coeficiente de atividade do componente  $i$  presente na solução;

$\gamma_i^{\text{UNIQUAC}}$  = coeficiente de atividade do componente  $i$  referente ao modelo UNIQUAC;

$\gamma_i^{\text{Debye-Hückel}}$  = coeficiente de atividade do componente  $i$  referente ao modelo Debye-Hückel.

O coeficiente de atividade referente ao modelo UNIQUAC é apresentado pela equação (2.36), sendo considerada a água como o único solvente. Íons e não eletrólitos, incluindo álcoois e gases dissolvidos, são considerados solutos (THOMSEN, 2005).

---

<sup>11</sup> MAURER, G.; PRAUSNITZ, J. M. On the derivation and extension of the UNIQUAC equation. **Fluid Phase Equilibria**, 2, 91–99, 1978.

<sup>12</sup> SANDER, B. **Extended UNIFAC/UNIQUAC models for gas solubility calculations and electrolyte solutions**. 1984. Ph.D. Thesis - Technical University of Denmark, 1984.

<sup>13</sup> SANDER, B.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Calculation of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation. **Chemical Engineering Science**, 41, 1171–1183, 1986.

$$\ln \gamma_i^{\text{UNIQUAC}} = \ln \gamma_i^{\text{Combinatório}} + \ln \gamma_i^{\text{Residual}} \quad (2.36)$$

sendo:

$\gamma_i^{\text{UNIQUAC}}$  = coeficiente de atividade do componente i referente ao modelo UNIQUAC;

$\gamma_i^{\text{Combinatório}}$  = termo combinatório do coeficiente de atividade do componente i referente ao modelo UNIQUAC;

$\gamma_i^{\text{Residual}}$  = termo residual do coeficiente de atividade do componente i referente ao modelo UNIQUAC.

O termo combinatório ou entrópico do coeficiente de atividade depende da composição, tamanho e da forma das espécies presentes na solução e é apresentado pelas equações (2.37) e (2.38), sendo que a primeira é aplicável para diluição infinita (fração molar da água tendendo a 1).

$$\ln \gamma_i^{\infty, \text{Combinatório}} = \ln \left( \frac{r_i}{r_{\text{água}}} \right) + 1 - \frac{r_i}{r_{\text{água}}} - \frac{z}{2} q_i \left[ \ln \left( \frac{r_i q_{\text{água}}}{r_{\text{água}} q_i} \right) + 1 - \frac{r_i Q_{\text{água}}}{r_{\text{água}} Q_i} \right] \quad (2.37)$$

$$\ln \gamma_i^{\text{Combinatório}} = \ln \left[ \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left[ \ln \left( \frac{\phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \right] \right] \quad (2.38)$$

sendo:

$\ln \gamma_i^{\infty, \text{Combinatório}}$  = termo combinatório do coeficiente de atividade do componente i, quando em condição de diluição infinita;

$\phi_i$  = fração volumétrica do componente i na solução;

$x_i$  = fração molar do componente i na solução;

$z$  = número de coordenação do retículo rígido;

$q_i$  = parâmetro referente à área superficial;

$\theta_i$  = fração de área de superfície do componente i na solução;

$r_i$  = parâmetro referente ao volume.

Os parâmetros  $\phi_i$  e  $\theta_i$  são calculados pelas equações (2.39) e (2.40).

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_m x_m r_m} \quad (2.39)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_m x_m q_m} \quad (2.40)$$

O termo residual ou entálpico do coeficiente de atividade depende das forças de interação presentes na solução e é apresentado pelas equações (2.41) e (2.42), sendo que a primeira é aplicável para diluição infinita (fração molar da água tendendo a 1).

$$\ln \gamma_i^{\infty, \text{Residual}} = q_i [1 - \ln \Psi_{\text{água}, i} - \Psi_{i, \text{água}}] \quad (2.41)$$

$$\ln \gamma_i^{\text{Residual}} = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_k \theta_k \Psi_{k, i} \right) - \sum_k \frac{\theta_k \Psi_{i, k}}{\sum_j \theta_j \Psi_{j, k}} \right] \quad (2.42)$$

Aplicando a equação (2.35) para o cálculo do coeficiente de atividade da água tem-se a equação (2.43).

$$\ln \gamma_{\text{água}} = \ln \gamma_{\text{água}}^{\text{Combinatório}} + \ln \gamma_{\text{água}}^{\text{Residual}} + \ln \gamma_{\text{água}}^{\text{Debye-Hückel}} \quad (2.43)$$

O coeficiente de atividade referente ao íon é determinado pela equação (2.44) (THOMSEN, 2005).

$$\ln \gamma_{\text{íon}} = \ln \gamma_{\text{íon}}^{\text{Combinatório}} - \ln \gamma_{\text{íon}}^{\infty, \text{Combinatório}} + \ln \gamma_{\text{íon}}^{\text{Residual}} - \ln \gamma_{\text{íon}}^{\infty, \text{Residual}} + \ln \gamma_{\text{íon}}^{\text{Debye-Hückel}} \quad (2.44)$$

ou

$$\ln \gamma_{\text{ion}} = \ln \left( \frac{\gamma_{\text{ion}}^{\text{Combinatório}}}{\gamma_{\text{ion}}^{\infty, \text{Combinatório}}} \right) + \ln \left( \frac{\gamma_{\text{ion}}^{\text{Residual}}}{\gamma_{\text{ion}}^{\infty, \text{Residual}}} \right) + \ln \gamma_{\text{ion}}^{\text{Debye-Hückel}} \quad (2.45)$$

sendo:

$\ln \gamma_{\text{ion}}^{\infty, \text{Residual}}$  = termo residual do coeficiente de atividade do íon, considerando diluição infinita;

$\theta_j$  = fração de área de superfície do componente j na solução;

$\theta_k$  = fração de área de superfície do componente k na solução;

$\Psi_{jk}$  = função do parâmetro de interação dos componentes j e k referente ao modelo UNIQUAC;

$\Psi_{ik}$  = função do parâmetro de interação dos componentes i e k referente ao modelo UNIQUAC.

A equação (2.46) define a função do parâmetro de interação ( $\Psi_{ji}$ ) referente ao modelo UNIQUAC.

$$\Psi_{ji} = \exp \left[ - \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{T} \right] \quad (2.46)$$

Os parâmetros de interações energéticas,  $u_{ji}$  e  $u_{ii}$ , são independentes da composição, mas dependem da temperatura (THOMSEN, 2005), como demonstra a equação (2.47).

$$u_{ji} = u_{ji}^0 + u_{ji}^t (T - 298,15) \quad (2.47)$$

Os parâmetros  $u_{ji}^0$  e  $u_{ji}^t$  são parâmetros ajustáveis e podem ser determinados através dos dados experimentais. Na Tabela 2.3 estão apresentados os valores dos parâmetros de interação energética  $u_{ji}^0$  e  $u_{ji}^t$  utilizados no cálculo de  $u_{ji}$  e  $u_{ii}$  e os parâmetros relacionados ao volume e a área superficial, r e q, referente ao modelo UNIQUAC para os íons e solventes

pertinentes ao estudo da tese (NICOLAISEN; RASMUSSEN; SØRENSEN, 1993; THOMSEN, 1997; THOMSEN; RASMUSSEN, 1999; THOMSEN; ILIUTA; RASMUSSEN, 2004).

**Tabela 2.3:** Parâmetros de interação energética  $u_{ji}^0$  e  $u_{ji}^t$  em Kelvin (K) e os parâmetros  $r$  e  $q$  para os íons e solventes pertinentes ao estudo da tese.

$u_{ji}^0 / u_{ji}^t$	$\text{NH}_4^+$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	etanol	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{NH}_4^+$	0 / 0	677,178 /10,356	184,288 /1,0985	1385,31 /14,848	436,4 /0,805	54,0297 /0,5855
$\text{SO}_4^{2-}$	677,178 /10,356	1265,83 /8,3194	913,824 /12,278	2036,06 /12,407	1181 /4,09	752,879 /9,4905
$\text{K}^+$	184,288 /1,0985	913,824 /12,278	0 / 0	1465,18 /15,329	745,4 /1,806	535,023 /0,9936
$\text{Cl}^-$	1385,31 /14,848	2036,06 /12,407	1465,18 /15,329	2214,81 /14,436	1650 /14,32	1523,39 /14,631
etanol	436,4 /0,805	1181 /4,09	745,4 /1,806	1650 /14,32	624 / 0	469,8 / 0,282
$\text{H}_2\text{O}$	54,0297 / 0,5855	752,879 / 9,4905	535,023 / 0,9936	1523,39 / 14,631	469,8 / 0,282	0/0
$r$	4,8154	12,794	2,2304	10,386	5,88	0,92
$q$	4,6028	12,444	2,4306	10,197	5,88	1,40

sendo:  $u_{ji}^t = u_{ij}^t$  e  $u_{ji}^0 = u_{ij}^0$ . Esses parâmetros são válidos no intervalo de temperatura de 273,13 K – 383,15 K (ILIUTA; THOMSEN; RASMUSSEN, 2000).

A equação (2.48) apresenta o termo do coeficiente de atividade iônica média referente à Lei de Debye-Hückel limitante (THOMSEN, 1997). Ela é utilizada para eletrólitos de baixas concentrações (força iônica da ordem de  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

$$\ln \gamma_{\pm}^{\text{DebyeHückel}} = -\frac{1}{\nu} \sum_i \nu_i z_i^2 A \sqrt{I} + \ln x_w \quad (2.48)$$

sendo:

$I$  = força iônica;

$A$  = parâmetro de Debye-Hückel;

$x_w$  = fração molar da água;

$\nu_i$  = coeficiente estequiométrico do componente  $i$  (íon);

$\nu$  = soma do coeficiente estequiométrico do cátion e do ânion;

$z_i$  = carga do íon  $i$  (íon).

A equação (2.49) apresenta o termo do coeficiente de atividade iônica média referente à Lei de Debye-Hückel estendida (THOMSEN, 1997). Ela é utilizada para soluções concentradas (força iônica da ordem de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

$$\ln \gamma_{\pm}^{\text{Debye-Hückel}} = -\frac{1}{\nu} \sum_i \nu_i z_i^2 A \frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \ln x_w \quad (2.49)$$

O termo de Debye-Hückel referente ao coeficiente de atividade, representa as forças eletrostáticas e é apresentado pela equação (2.50) para o íon e pela equação (2.51) para o solvente.

$$\ln \gamma_{\text{íon}}^{\text{Debye-Hückel}} = -z_i^2 A \frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} \quad (2.50)$$

$$\ln \gamma_{\text{solvente}}^{\text{Debye-Hückel}} = M_{\text{solvente}} \frac{2A}{b^3} \left[ 1 + b\sqrt{I} - \frac{1}{1 + b\sqrt{I}} - 2 \ln (1 + b\sqrt{I}) \right] \quad (2.51)$$

sendo:

$\gamma_i^{\text{Debye-Hückel}}$  = coeficiente de atividade do íon referente à Lei de Debye-Hückel;

$\gamma_{\text{solvente}}^{\text{Debye-Hückel}}$  = coeficiente de atividade do solvente referente à Lei de Debye-Hückel;

$A$  = parâmetro de Debye-Hückel  $(\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})^{0,5}$ ;

$b$  = parâmetro referente à Lei de Debye-Hückel relativo à aproximação dos íons, sendo usualmente considerado constante. Iliuta, Thomsen e Rasmussen (2000) consideram-no igual a  $1,5 (\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})^{0,5}$ ;

$M_{\text{solvente}}$  = massa molar do solvente;

$I$  = força iônica;

$z_i$  = carga do íon  $i$ .

A equação (2.52) apresenta o parâmetro referente à Lei de Debye-Huckel, sendo  $T$  a temperatura (K). A força iônica referente à Lei de Debye-Huckel foi definida na equação (2.31).

$$A = 1,131 + 0,001335 (T - 273,15) + 0,00001164 (T - 273,15)^2 \quad (2.52)$$

O coeficiente de atividade assimétrico do soluto ( $\gamma_{\text{solute}}^{\bullet}$ ) é obtido pela divisão do coeficiente de atividade simétrico ( $\gamma_{\text{solute}}$ ) pelo coeficiente de atividade referente à diluição infinita ( $\gamma_{\text{solute}}^{\infty}$ ) e é apresentado pela equação (2.53) (THOMSEN, 2005).

$$\gamma_{\text{solute}}^{\bullet} = \frac{\gamma_{\text{solute}}}{\gamma_{\text{solute}}^{\infty}} \quad (2.53)$$

O coeficiente de atividade considerando a escala de molalidade ( $\gamma_{\text{solute}}^m$ ) é determinado pela equação (2.54).

$$\gamma_{\text{solute}}^m = (\gamma_{\text{solute}}^{\bullet})(x_{\text{água}}) \quad (2.54)$$

### 2.10.3 Método de Bromley para soluções multicomponentes

A equação (2.55) apresenta o coeficiente de atividade iônica média referente ao método de Bromley para soluções multicomponentes (ZEMAITIS Jr. et al., 1986; BROMLEY, 1973).

$$\log \gamma_{ij} = -\frac{A|z_i z_j| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{\nu_i F_i}{\nu_i + \nu_j} + \frac{\nu_j F_j}{\nu_i + \nu_j} \quad (2.55)$$

O valor absoluto do produto das cargas referente ao eletrólito é apresentado pela equação (2.56).

$$|z_i z_j| = \frac{\nu_i z_i^2 + \nu_j z_j^2}{\nu_i + \nu_j} \quad (2.56)$$

sendo:

$A$  = parâmetro de Debye-Hückel igual a  $0,511 (\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})^{0,5}$  na temperatura de 298,15 K;

$I$  = força iônica;

$z_i$  = carga do cátion;

$z_j$  = carga do ânion;

$\nu_i$  = número de cátions;

$\nu_j$  = número de ânions;

$F_i$  e  $F_j$  = termos baseados nas interações iônicas do eletrólito referente aos cátions e ânions.

As equações (2.57) e (2.58) apresentam os termos  $F_i$  e  $F_j$ . Os termos representam a soma dos parâmetros de interação.

$$F_i = \dot{B}_{ij} z_{ij}^2 m_j + \dot{B}_{il} z_{il}^2 m_l + \dot{B}_{in} z_{in}^2 m_n + \dots \quad (2.57)$$

$$F_j = \dot{B}_{ij} z_{ij}^2 m_j + \dot{B}_{kj} z_{kj}^2 m_k + \dot{B}_{mj} z_{mj}^2 m_m + \dots \quad (2.58)$$

sendo:

$m$  = molalidade;

$i, k, m$  = cátions;

$j, l, n$  = ânions;

$\dot{B}$  = variável referente ao parâmetro de interação de Bromley  $B$  ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

A equação (2.59) apresenta a variável referente ao parâmetro de interação de Bromley.

$$\dot{B}_{ij} = \frac{(0,06 + 0,6B) |z_i z_j|}{\left(1 + \frac{1,5}{|z_i z_j|} I\right)^2} + B_{ij} \quad (2.59)$$

A equação (2.60) apresenta a média aritmética das cargas dos cátions e ânions ( $z_{ij}$ ). O valor da carga do ânion é considerado positivo.

$$z_{ij} = \frac{z_i + z_j}{2} \quad (2.60)$$

A equação (2.61) apresenta o coeficiente de atividade iônica média referente ao método de Bromley multicomponentes.

$$\log \gamma_{ij} = -\frac{A |z_i z_j| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \dot{B}_{ij} I \quad (2.61)$$

A equação (2.62) apresenta o parâmetro de Bromley para o sal ( $B_{ij}$ ).

$$B_{ij} = B_i + B_j + \delta_i \delta_j \quad (2.62)$$

sendo:

$\delta_i$  = parâmetro referente ao cátion;

$\delta_j$  = parâmetro referente ao ânion;

$B_i$  = parâmetro de Bromley referente ao cátion;

$B_j$  = parâmetro de Bromley referente ao ânion.

Valores para o parâmetro  $\delta$  e para o parâmetro de interação de Bromley ( $B$ ), para o caso de componentes presentes no processo estudado neste trabalho são apresentados na Tabela 2.4.

**Tabela 2.4:** Parâmetros de Bromley ( $B$ ) e  $\delta$ .

Componentes	$B$ ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\delta$
KCl	0,0240	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-0,0287	
$\text{K}_2\text{SO}_4$	-0,032	
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0,020	
$\text{K}^+$	-0,0452	-0,079
$\text{Cl}^-$	0,0643	-0,067
$\text{NH}_4^+$	-0,042	-0,02
$\text{SO}_4^{-2}$	0	-0,40

#### 2.10.4 Equação de Davies e de Güntelberg

A equação de Davies (2.63) é considerada uma aproximação da teoria de Debye-Hückel estendida, desconsiderando alguns parâmetros de interação entre os íons presentes na solução. A equação de Davies estima o coeficiente de atividade iônica média dos componentes presentes na solução com força iônica da ordem de 0,2 ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (DAVIES, 1962<sup>14</sup> apud MULLIN, 2001; NANCOLLAS, 1966<sup>15</sup> apud MULLIN, 2001) – 0,5 ( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) (LETCHER, 2007).

$$\log \gamma_{ij} = -A |z_i z_j| \left\{ \left( \frac{\sqrt{I}}{I + \sqrt{I}} \right) - 0,3 I \right\} \quad (2.63)$$

sendo:

$\gamma_{ij}$  = coeficiente de atividade iônica média do sal;

<sup>14</sup> DAVIES, C. W. **Ion Association**. Butterworths, London, 1962.

<sup>15</sup> NANCOLLAS, G. H. **Interactions in Electrolyte Solutions**. Elsevier, Amsterdam, 1966.

$A$  = parâmetro de Debye-Hückel;

$I$  = força iônica (escala de molalidade);

$z_i$  = carga do cátion;

$z_j$  = carga do ânion.

A equação de Güntelberg (2.64) é uma modificação da lei limitante de Debye-Hückel (MULLIN, 2001). A equação de Güntelberg estima o coeficiente de atividade iônica média dos componentes presentes na solução com força iônica da ordem de 0,05 – 0,10 (mol sal·(kgH<sub>2</sub>O)<sup>-1</sup>) (ZEMAITIS Jr et al., 1986; SØRENSEN, 1989).

$$\log \gamma_{ij} = -A |z_i z_j| \left( \frac{\sqrt{I}}{I + \sqrt{I}} \right) \quad (2.64)$$

### 2.10.5 Método de Meissner para soluções multicomponentes

O método de Meissner para soluções multicomponentes (MEISSNER; KUSIK, 1972<sup>16</sup> apud ZEMAITIS Jr et al., 1986), para calcular o coeficiente de atividade reduzido de eletrólitos fortes foi baseado na proposta de Brønsted (ZEMAITIS Jr et al., 1986).

Na proposta de Brønsted, as interações entre cátions-ânions e entre ânions-cátions têm maior influência no cálculo do coeficiente de atividade do que as interações entre as partículas semelhantes, pois essas últimas interações interfeririam muito pouco no coeficiente de atividade, podendo ser desprezadas (ZEMAITIS Jr et al., 1986). O método de Meissner estima o coeficiente de atividade reduzido dos componentes presentes na solução com força iônica da ordem de 20,0 (mol sal·(kgH<sub>2</sub>O)<sup>-1</sup>) (THOMSEN, 2009).

A equação (2.65) apresenta o método de cálculo para o parâmetro de mistura ( $q_{ij_{mistura}}$ ), sugerido por Meissner (1980) (ZEMAITIS Jr et al., 1986).

<sup>16</sup> MEISSNER, H. P.; KUSIK, C. L. Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Multicomponent Aqueous Solutions. **AIChE J.**, 18, 294, 1972.

$$q_{ij}^{\text{mistura}} = \frac{(I_1 q_{1j}^0 + I_3 q_{3j}^0 + \dots)}{I + (I_2 q_{i2}^0 + I_4 q_{i4}^0 + \dots)} \quad (2.65)$$

sendo:

$I_i$  = força iônica do íon  $i$ ;

$I$  = força iônica da solução;

$q_{ij}^0$  = parâmetro de Meissner referente ao componente puro.

O coeficiente de atividade reduzido ( $\Gamma_{ij}$ ) e os parâmetros relacionados são calculados pelas equações (2.66) a (2.69).

$$B = 0,75 - 0,065 q_{ij}^{\text{mistura}} \quad (2.66)$$

$$C = 1 + 0,055 q_{ij}^{\text{mistura}} \exp(-0,023 I^3) \quad (2.67)$$

$$\log \Gamma_{ij}^{\text{DebyeHückel}} = - \frac{0,5107 \sqrt{I}}{1 + C \sqrt{I}} \quad (2.68)$$

$$\Gamma_{ij} = \{1 + B(1 + 0,1 I)^{q_{ij}^{\text{mistura}}} - B\} \Gamma_{ij}^{\text{DebyeHückel}} \quad (2.69)$$

A equação (2.70) apresenta o coeficiente de atividade iônica média ( $\gamma_{ij}$ ) do sal.

$$\Gamma_{ij} = \gamma_{ij}^{\frac{1}{z_i z_j}} \quad (2.70)$$

Na Tabela 2.5 estão apresentados os valores dos parâmetros de Meissner dos eletrólitos puros que estão presentes no processo estudado neste trabalho na temperatura de 25°C (ZEMAITIS Jr et al., 1986).

**Tabela 2.5:** Parâmetros de Meissner ( $q_{ij}^o$ ) dos eletrólitos puros (ZEMAITIS Jr et al., 1986).

Componentes	$q_{ij}^o$
KCl	0,92
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-0,25
$\text{K}_2\text{SO}_4$	-0,25
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0,82

### 2.10.6 Modelo de Pitzer

O equacionamento apresentado neste item, bem como as definições, foi baseado em Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999) e Zemaitis et al. (1986).

O modelo de Pitzer foi desenvolvido a partir da teoria de Debye-Hückel. A teoria de Debye-Hückel limitante é utilizada para estimar a solubilidade de soluções eletrolíticas com força iônica da ordem de 0,01 ( $\text{mol}\cdot(\text{kgH}_2\text{O})^{-1}$ ). A teoria de Debye-Hückel estendida é aplicada para soluções eletrolíticas com força iônica da ordem de 0,1 ( $\text{mol}\cdot(\text{kgH}_2\text{O})^{-1}$ ). A teoria de Debye-Hückel foi estendida para soluções com concentrações altas de eletrólitos (força iônica da ordem de 6 ( $\text{mol}\cdot(\text{kgH}_2\text{O})^{-1}$ )), adicionando o termo referente à interação de curto alcance. Pitzer utilizou a expansão de Virial para representar as propriedades dos eletrólitos na solução.

A equação (2.71) apresenta a energia de Gibbs em excesso referente ao modelo de Pitzer.

$$\frac{G^E}{RT} = n_w f(I) + \frac{1}{n_w} \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) n_i n_j + \frac{1}{n_w^2} \sum_i \sum_j \sum_k \Lambda_{ijk} n_i n_j n_k \quad (2.71)$$

sendo:

$n_w$  = massa do solvente (kg);

$n$  = numero de mols dos componentes i, j, k;

$f(I)$  = função que representa o efeito eletrostático, referente à interação de longo alcance, dependente da temperatura;

$\lambda_{ij}(I)$  = termo que descreve as interações de curto alcance entre dois componentes na solução; a relação desse termo com a força iônica facilita a convergência da equação de Virial;

$\Lambda_{ijk}$  = termo referente à interação entre os componentes i, j e k (íons). Esse termo é importante em soluções com concentrações altas de eletrólitos e não depende da força iônica.

A equação (2.72) apresenta o coeficiente de atividade referente ao sistema binário contendo um eletrólito simples.

$$\ln \gamma_{\pm}^m = |z_+ z_-| f^y + m \left[ \frac{2\nu_+ \nu_-}{\nu_+ + \nu_-} \right] B_{\pm}^y + m^2 \left[ \frac{2(\nu_+ \nu_-)^{\frac{3}{2}}}{\nu_+ + \nu_-} \right] C_{\pm}^y \quad (2.72)$$

sendo:

$$f^y = -A \left[ \frac{I^{\frac{1}{2}}}{1 + bI^{\frac{1}{2}}} + \frac{2}{b} \ln \left( 1 + bI^{\frac{1}{2}} \right) \right] \quad (2.73)$$

$$B_{\pm}^y = 2\beta_{\pm}^{(0)} + \frac{2\beta_{\pm}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha I^{\frac{1}{2}} - \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \exp \left( -\alpha I^{\frac{1}{2}} \right) \right] \quad (2.74)$$

$$B_{\pm}^y = 2\beta_{\pm}^{(0)} + \frac{2\beta_{\pm}^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{\frac{1}{2}} - \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp \left( -\alpha_1 I^{\frac{1}{2}} \right) \right] + \frac{2\beta_{\pm}^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_2 I^{\frac{1}{2}} - \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp \left( -\alpha_2 I^{\frac{1}{2}} \right) \right] \quad (2.75)$$

$$C_{\pm}^y = \frac{3}{2} C_{\pm}^{\Phi} \quad (2.76)$$

$$C_{\pm}^{\Phi} = \frac{3}{(\nu_+ \nu_-)^{\frac{1}{2}}} (\nu_+ \Lambda_{cca} + \nu_- \Lambda_{caa}) \quad (2.77)$$

sendo:

$A$  = parâmetro de Debye-Hückel;

$b$  = parâmetro referente à Lei de Debye-Hückel modificada. Pitzer e Mayorga (1974)

consideram-no igual a  $1,2 \left( \text{kg}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{mol}^{-\frac{1}{2}} \right)$ ;

$\alpha$  = parâmetro universal igual a  $2,0 \left( \text{kg}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{mol}^{-\frac{1}{2}} \right)$ , com exceção para os eletrólitos 2-2;

$\alpha_1$  = parâmetro universal igual a  $1,4 \left( \text{kg}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{mol}^{-\frac{1}{2}} \right)$ , para eletrólitos 2-2, presente na equação

(2.75);

$\alpha_2$  = parâmetro universal igual a  $12 \left( \text{kg}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{mol}^{-\frac{1}{2}} \right)$ , para eletrólitos 2-2, presente na equação

(2.75);

$\beta_{\pm}^{(0)}$ ,  $\beta_{\pm}^{(1)}$ ,  $\beta_{\pm}^{(2)}$  e  $C_{\pm}^{\Phi}$  = parâmetros binários ajustáveis, específicos de cada eletrólito.

As equações (2.78) e (2.79) apresentam o coeficiente de atividade referente ao cátion e ao ânion do modelo de Pitzer multicomponentes.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_C = & z_+^2 f^y + \sum_a m_a \left\{ 2 B_{Ca} + \left( 2 \sum_c m_c z_c \right) C_{Ca} \right\} + \sum_c m_c \left( 2 \theta_{Cc} + \sum_a m_a \psi_{Cca} \right) + \sum_c \sum_a m_c m_a (z_+^2 B'_{ca} + |z_+| C_{ca}) \\ & + \frac{1}{2} \sum_a \sum_a m_a m_a \psi_{Caa} \end{aligned} \quad (2.78)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_A = & z_-^2 f^y + \sum_c m_c \left\{ 2 B_{cA} + \left( 2 \sum_a m_a z_a \right) C_{cA} \right\} + \sum_a m_a \left( 2 \theta_{Aa} + \sum_c m_c \psi_{Aac} \right) + \sum_c \sum_a m_c m_a (z_-^2 B'_{ca} + |z_-| C_{ca}) \\ & + \frac{1}{2} \sum_c \sum_c m_c m_c \psi_{ccA} \end{aligned} \quad (2.79)$$

onde:

$$f^y = -A \left[ \frac{I^{\frac{1}{2}}}{1 + bI^{\frac{1}{2}}} + \frac{2}{b} \ln \left( 1 + bI^{\frac{1}{2}} \right) \right] \quad (2.80)$$

As equações (2.81) a (2.84) são aplicadas quando a solução contém íons com cargas diferentes.

$$B_{ij} = \beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha I^{\frac{1}{2}} \right) \exp \left( -\alpha I^{\frac{1}{2}} \right) \right] \quad (2.81)$$

$$B'_{ij} = \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha^2 I^2} \left[ -1 + \left( 1 + \alpha I^{\frac{1}{2}} + \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \exp \left( -\alpha I^{\frac{1}{2}} \right) \right] \quad (2.82)$$

$$C_{ij} = \frac{C_{ij}^{\Phi}}{2(z_+ z_-)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.83)$$

$$C_{ij}^{\Phi} = \frac{3}{(v_+ v_-)^{\frac{1}{2}}} (v_+ \Lambda_{ij} + v_- \Lambda_{ij}) \quad (2.84)$$

As equações (2.85) a (2.86) são aplicadas quando a solução contém íons com cargas iguais.

$$\theta_{ij} = \lambda_{ij} - \frac{z_j}{2z_i} \lambda_{ii} - \frac{z_i}{2z_j} \lambda_{jj} \quad (2.85)$$

$$\theta'_{ij} = \frac{\partial \theta_{ij}}{\partial I} \quad (2.86)$$

A equação (2.87) é aplicada quando a solução contém dois íons com a mesma carga.

$$\psi_{ijk} = 6 \Lambda_{ijk} - \frac{3 z_j}{z_i} \Lambda_{ijj} - \frac{3 z_i}{z_j} \Lambda_{jjk} \quad (2.87)$$

sendo:

c = cátion;

a = ânion;

$\theta_{ij}$  = parâmetro de interação binário referente aos componentes i e j;

$\psi_{ijk}$  = parâmetro de interação energética referente aos componentes i,j e k.

As equações (2.88) e (2.89) são referentes aos parâmetros  $B_{ij}$  e  $B'_{ij}$ , quando a solução é formada por eletrólitos 2-2.

$$B_{ij} = \beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I^2} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha_1 I^{\frac{1}{2}} \right) \exp \left( -\alpha_1 I^{\frac{1}{2}} \right) \right] + \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I^2} \left[ 1 - \left( 1 - \alpha_2 I^{\frac{1}{2}} \right) \exp \left( -\alpha_2 I^{\frac{1}{2}} \right) \right] \quad (2.88)$$

$$B'_{ij} = \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 I^2} \left[ -1 + \left( 1 + \alpha_1 I^{\frac{1}{2}} + \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp \left( -\alpha_1 I^{\frac{1}{2}} \right) \right] + \frac{2\beta^{(2)}}{\alpha_2^2 I^2} \left[ -1 + \left( 1 + \alpha_2 I^{\frac{1}{2}} + \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp \left( -\alpha_2 I^{\frac{1}{2}} \right) \right] \quad (2.89)$$

### 2.10.7 NRTL eletrólitos (eNRTL)

O modelo NRTL eletrólitos (*electrolyte Non-Randon Two-Liquid*) foi proposto por Chen et al. (1982). O modelo é utilizado para representar a não idealidade da fase líquida de sistemas aquosos e de soluções eletrolíticas, ou seja, o modelo representa as propriedades termodinâmicas dependentes das forças entre as espécies presentes na solução, as interações entre íon-íon, íon-molécula e molécula-molécula (CHEN; SONG, 2004; BOLLAS; CHEN, 2008). O modelo considera dois termos, um referente às interações de longo alcance, forças

eletrostáticas entre os íons (contribuição Pitzer-Debye-Hückel) e o termo referente às interações de curto alcance, forças eletrostáticas entre dipolos permanentes, forças de indução entre dipolos permanentes e induzidos e forças de dispersão entre moléculas não polares, entre todas as espécies presentes na solução (representado pelo modelo de composição local NRTL proposto por Renon e Prausnitz (1968)) (RENON; PRAUSNITZ, 1968<sup>17</sup> apud ZEMAITIS Jr et al., 1986). O modelo NRTL eletrólitos representa a energia de Gibbs em excesso de sistemas multicomponentes contendo eletrólitos (CHEN et al., 1982; CHEN; EVANS, 1986). As forças de longo alcance são dominantes nas regiões de menor concentração de eletrólitos e as forças de curto alcance são dominantes nas regiões de maior concentração de eletrólitos (CHEN et al., 1982).

A equação (2.90) apresenta a energia de Gibbs em excesso, considerando a convenção assimétrica, do modelo NRTL eletrólitos (CHEN et al., 1982). O modelo é normalizado pelo coeficiente de atividade, considerando a diluição infinita, ou seja, a convenção simétrica é convertida em convenção assimétrica.

$$\frac{g^{E*}}{RT} = \frac{g^{E*,pdh}}{RT} + \frac{g^{E*,lc}}{RT} \quad (2.90)$$

sendo:

$g^{E*}$  = energia de Gibbs em excesso referente a convenção assimétrica;

R = constante dos gases ideais;

T = temperatura;

pdh = Pitzer-Debye-Hückel;

lc = contribuição de curto alcance;

E = excesso;

\* = convenção assimétrica.

---

<sup>17</sup> RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. **AIChE J.**, 14, No. 1, 135, 1968.

A equação (2.91) apresenta o coeficiente de atividade.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{pdh}} + \ln \gamma_i^{\text{lc}} \quad (2.91)$$

A equação (2.92) apresenta a energia de Gibbs em excesso do modelo NRTL eletrólitos referente a contribuição de longo alcance (contribuição Pitzer-Debye-Hückel).

$$\frac{g^{E^*, \text{pdh}}}{RT} = - \left( \sum_k x_k \right) \left( \frac{1000}{M_s} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{4 A I_x}{\rho} \right) \ln \left( 1 + \rho I_x^{\frac{1}{2}} \right) \quad (2.92)$$

sendo:

$x_k$  = fração molar do componente k;

$M_s$  = massa molecular do solvente ( $\text{kg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{mol})^{-1}$ );

$A$  = parâmetro de Debye-Hückel;

$I_x$  = força iônica, considerando a escala de fração molar;

$\rho$  = parâmetro da equação de Pitzer-Debye-Hückel, sendo igual a 14,9 (CHEN et al., 1982; CHEN; EVANS, 1986).

A equação (2.93) apresenta o coeficiente de atividade do modelo NRTL eletrólitos referente a contribuição de longo alcance.

$$\ln \gamma_i^{\text{pdh}} = - \left( \frac{1000}{M_s} \right)^{\frac{1}{2}} A \left\{ \left( \frac{2 z_i^2}{\rho} \right) \ln \left( 1 + \rho I_x^{\frac{1}{2}} \right) + \left( z_i^2 I_x^{\frac{1}{2}} - 2 I_x^{\frac{3}{2}} \right) / \left( 1 + \rho I_x^{\frac{1}{2}} \right) \right\} \quad (2.93)$$

sendo:

$z_i$  = valor absoluto da carga iônica do componente i.

A equação (2.94) apresenta a energia de Gibbs em excesso do modelo NRTL eletrólitos referente a contribuição de curto alcance, considerando a normalização assimétrica.

$$\frac{g^{E^*,lc}}{RT} = x_m(x_{c,m} + x_{a,m}) \tau_{ca,m} + x_c x_{m,c} z_c \tau_{m,ca} + x_a x_{m,a} z_a \tau_{m,ca} - x_c(z_c \tau_{m,ca} + G_{c,m} \tau_{ca,m}) - x_a(z_a \tau_{m,ca} + G_{a,m} \tau_{ca,m}) \quad (2.94)$$

sendo:

m = molécula;

a = ânion;

c = cátion;

$\tau$  = parâmetro de interação energética binário do modelo NRTL;

$G$  = interação energética.

As equações (2.95), (2.96) e (2.97) apresentam o coeficiente de atividade referente ao cátion, ânion e a molécula, considerando a contribuição de curto alcance do modelo NRTL eletrólitos.

$$\ln \gamma_c^{lc^*} = x_m^2 \tau_{c,m} G_{c,m} / (x_c G_{c,m} + x_a G_{a,m} + x_m)^2 - z_a x_a \tau_{m,a} x_m G_{m,a} / (x_c + x_m G_{m,a})^2 + z_c x_m \tau_{m,c} G_{m,c} / (x_a + x_m G_{m,c}) - z_c \tau_{m,c} - G_{c,m} \tau_{c,m} \quad (2.95)$$

$$\ln \gamma_a^{lc^*} = x_m^2 \tau_{a,m} G_{a,m} / (x_c G_{c,m} + x_a G_{a,m} + x_m)^2 - z_c x_c \tau_{m,c} x_m G_{m,c} / (x_a + x_m G_{m,c})^2 + z_a x_m \tau_{m,a} G_{m,a} / (x_c + x_m G_{m,a}) - z_a \tau_{m,a} - G_{a,m} \tau_{a,m} \quad (2.96)$$

$$\ln \gamma_m^{lc^*} = x_{c,m} \tau_{c,m} + x_{a,m} \tau_{a,m} + z_c x_c \tau_{m,c} x_a G_{m,c} / (x_a + x_m G_{m,c})^2 + z_a x_a \tau_{m,a} G_{m,a} x_c / (x_c + x_m G_{m,a})^2 - x_c \tau_{c,m} G_{c,m} x_m / (x_c G_{c,m} + x_a G_{a,m} + x_m)^2 - x_a \tau_{a,m} G_{a,m} x_m / (x_c G_{c,m} + x_a G_{a,m} + x_m)^2 \quad (2.97)$$

## **2.11 Cristalização**

### **2.11.1 Definição**

A cristalização ocorre pela mudança de fases (líquida para a sólida), sendo considerada uma técnica de formação, separação, purificação e recuperação utilizada para produzir uma ampla variedade de materiais sólidos a partir de uma solução homogênea nas condições de interesse (MYERSON, 2001).

Os átomos presentes no sólido cristalino estão organizados em um padrão de repetição periódica tridimensional, mas existem materiais, como o vidro, que não apresentam essa estrutura organizada, sendo chamados de sólidos amorfos. Portanto, todos os cristais são sólidos, mas nem todos os sólidos são cristais. A formação de sólidos cristalinos ou amorfos depende das condições de crescimento. Alguns materiais podem formar cristais de mesma composição, porém, com arranjo atômico diferente formando diferentes estruturas tridimensionais (MYERSON, 2001).

### **2.11.2 Solubilidade de substâncias inorgânicas**

A dissolução total de um soluto (sólido) em um solvente leva a formação de uma solução homogênea. A solução é chamada de saturada quando a máxima quantidade de soluto dissolve-se em uma determinada quantidade de solvente na temperatura de interesse. A concentração na qual o soluto e a solução líquida estão em equilíbrio a uma determinada temperatura é chamada de solubilidade, sendo essa informação importante no cálculo do rendimento máximo dos cristais produzidos (MYERSON, 2001).

Na maioria dos casos, a solubilidade de um determinado soluto em um solvente aumenta com o aumento da temperatura, a uma taxa específica para cada composto, mas a solubilidade também pode diminuir com o aumento da temperatura (materiais fracamente solúveis), como acontece, por exemplo, em uma solução formada por hidróxido de cálcio e água (MYERSON, 2001).

A Tabela 2.6 apresenta a solubilidade dos sais, cloreto de potássio, sulfato de amônio, sulfato de potássio e cloreto de amônio em 100 gramas de água na temperatura de 25°C (SEIDELL, 1919).

**Tabela 2.6:** Solubilidade dos sais, cloreto de potássio, sulfato de amônio, sulfato de potássio e cloreto de amônio em 100 gramas de água na temperatura de 25°C, sendo  $m$  a massa em gramas.

Componentes	$m$ sal (g)
KCl	35,50
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	76,70
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12,04
NH <sub>4</sub> Cl	39,30

Fonte: Seidell, 1919.

### 2.11.3 Supersaturação e metaestabilidade

A solução é chamada de supersaturada quando a concentração do soluto excede o equilíbrio (saturação) a uma determinada temperatura. As soluções supersaturadas são consideradas metaestáveis, pois uma pequena mudança no sistema altera seu estado (MYERSON, 2001).

A supersaturação ( $\Delta c$ ) é a força motriz da cristalização e é apresentada pela equação (2.98).

$$\Delta c = c - c^* \quad (2.98)$$

sendo:

$\Delta c$  = supersaturação;

$c$  = concentração real do soluto;

$c^*$  = concentração do soluto no estado de equilíbrio.

Para sistemas onde há variação da solubilidade com a temperatura, pode-se relacionar a supersaturação com a temperatura, apresentada pela equação (2.99).

$$\Delta T = T - T^* \quad (2.99)$$

sendo:

$\Delta T$  = temperatura;

$T$  = temperatura real;

$T^*$  = temperatura no estado de equilíbrio.

A supersaturação pode, ainda, ser expressa na forma adimensional pelas equações (2.100) e (2.101) (MERSMANN, 2001).

$$S = \frac{c}{c^*} \quad (2.100)$$

$$\sigma = \frac{\Delta c}{c^*} = S - 1 \quad (2.101)$$

sendo:

$S$  = razão referente à concentração.

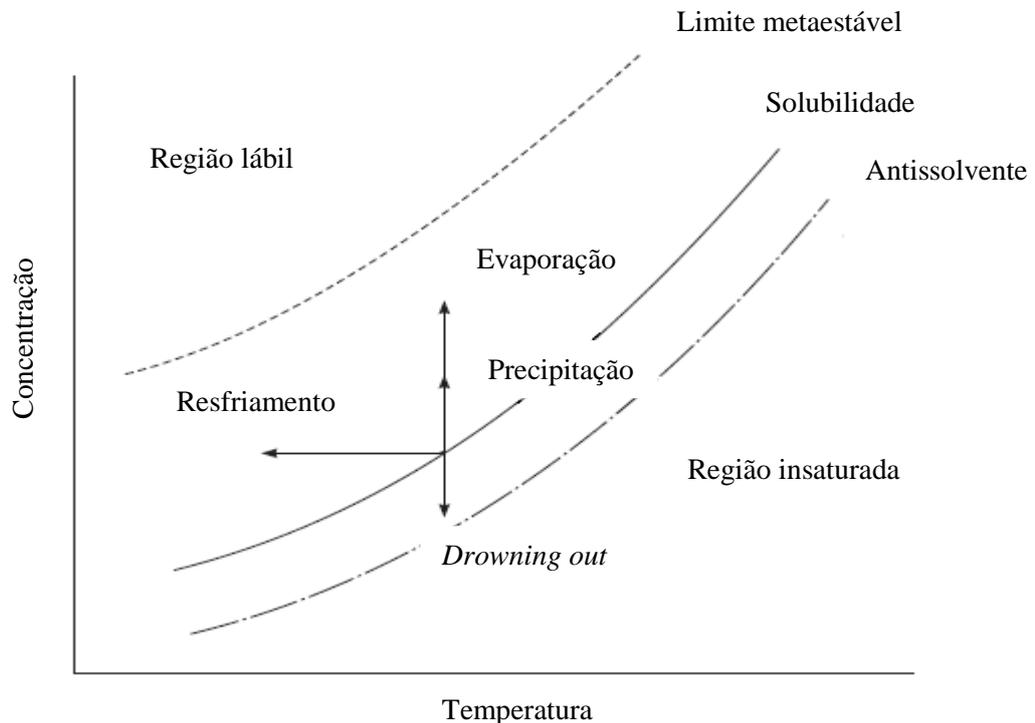
A supersaturação nos processos de cristalização pode ser obtida pelos seguintes métodos: mudança de temperatura, evaporação do solvente, reação química e mudança da composição do solvente (MYERSON, 2001). A cristalização pelo método de resfriamento é utilizada quando a solubilidade de uma substância aumenta fortemente com o aumento da temperatura (MERSMANN, 2001). Por outro lado, quando a solubilidade de uma substância diminui com o aumento da temperatura e quando a solução é formada por um solvente que apresenta a pressão de vapor relativamente alta (solução não aquosa) ou quando a solubilidade não varia muito com a temperatura a cristalização por evaporação é a indicada (MERSMANN, 2001; MYERSON, 2001).

A cristalização através da reação química (precipitação) ocorre quando dois componentes solúveis são adicionados juntos a uma determinada temperatura. Os dois componentes reagem e formam um produto que apresenta baixa solubilidade (MYERSON, 2001).

A cristalização pelo método da adição de um antissolvente pode ser utilizado quando o soluto é instável a altas temperaturas (ocorreria decomposição do soluto a altas temperaturas), sendo esse método frequentemente utilizado nas indústrias químicas e farmacêuticas (O'GRADY et al., 2007<sup>18</sup> apud SANGWAL, 2010). O antissolvente pode também ser utilizado em conjunto com outra técnica (resfriamento, por exemplo), para aumentar o rendimento da cristalização.

A Figura 2.2 apresenta o diagrama de solubilidade e representação do caminho seguido pelos distintos métodos de criação de supersaturação. Na região insaturada cristais não estão presentes, na zona metaestável os cristais crescem (região supersaturada) e no limite da região lábil o soluto nucleia espontaneamente. No limite da zona metaestável é onde ocorre a nucleação primária.

**Figura 2.2:** Diagrama de solubilidade e caminho seguido pelos métodos de criação de supersaturação.



**Fonte:** Modificado de Miers e Isaac, 1907<sup>19</sup> apud Jones, 2002.

<sup>18</sup> O'GRADY, D. et al. The effect of mixing on the metastable zone width and nucleation kinetics in the anti-solvent crystallization of benzoic acid. **ICHEM E A**, 85, 945-952, 2007.

<sup>19</sup> MIERS, H. A.; ISAAC, F. The spontaneous crystallization of binary mixtures. **Proceedings of the Royal Society**, A79, 322-351, 1907.

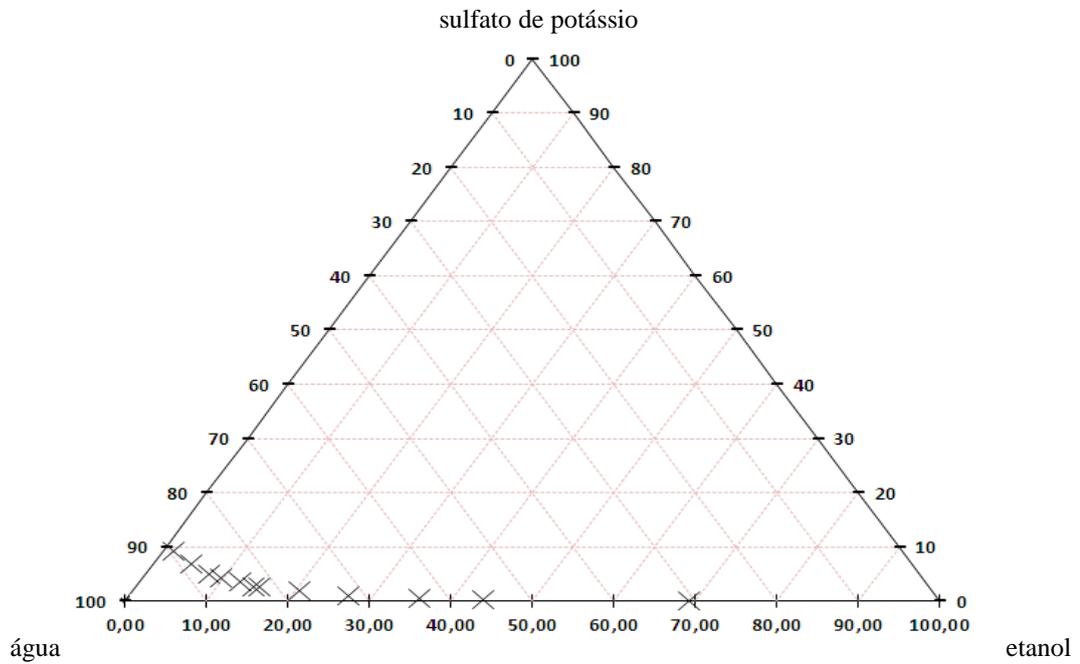
#### 2.11.4 *Salting out*

Na cristalização por *salting out* o soluto é cristalizado pela adição de um solvente secundário (antissolvente), já que o soluto é insolúvel nesse antissolvente.

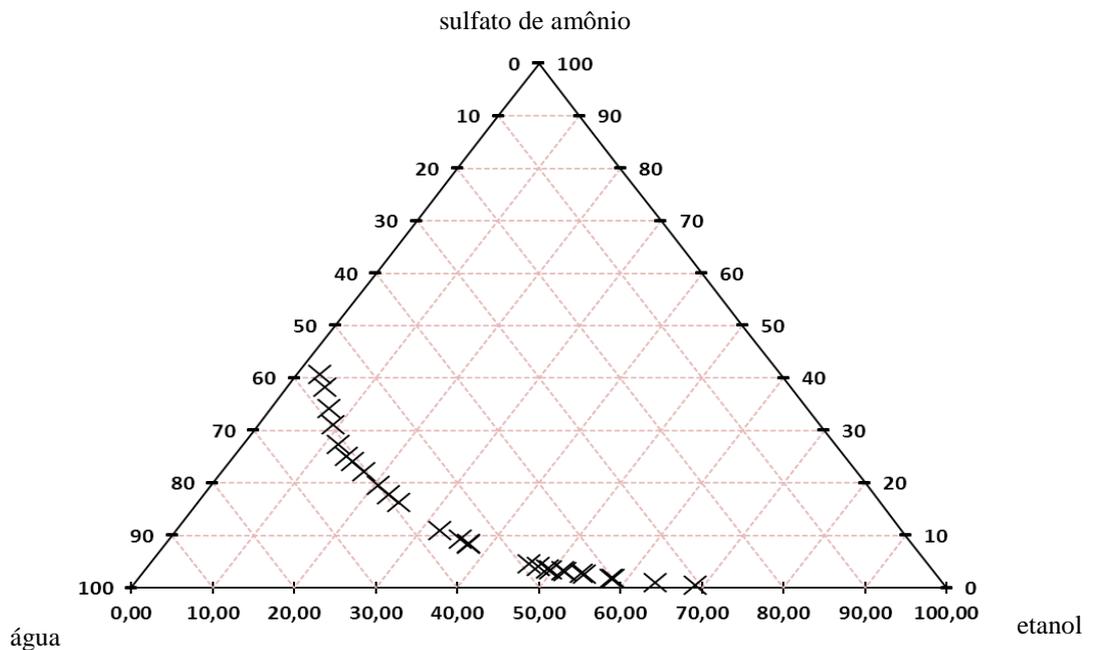
As vantagens da cristalização utilizando a técnica *salting out* são a obtenção de rendimento elevado e maior pureza do precipitado, pois a água mãe resultante da mistura dos solventes frequentemente retém mais as impurezas do que o solvente original. As desvantagens dessa técnica de cristalização são a produção de quantidades relativamente grandes de água-mãe e necessidade de recuperar o solvente utilizado no processo de cristalização (MULLIN, 2001).

As Figuras 2.3 a 2.6 apresentam os diagramas ternários sólido-líquido a 25°C, respectivamente dos sistemas sulfato de potássio-etanol-água (SEIDELL, 1919), sulfato de amônio-etanol-água (WANG et. al., 2010), cloreto de potássio-etanol-água (SEIDELL, 1919) e cloreto de amônio-etanol-água (SEIDELL, 1919). Nota-se que, nesses sistemas, o etanol diminui a solubilidade dos solutos na solução. A redução da solubilidade pela presença do etanol na solução, efeito *salting out*, ocorre pela diminuição da hidratação dos íons menos solúveis (GONCHARIK; PINAEV; ALEKSANDROVICH, 1993).

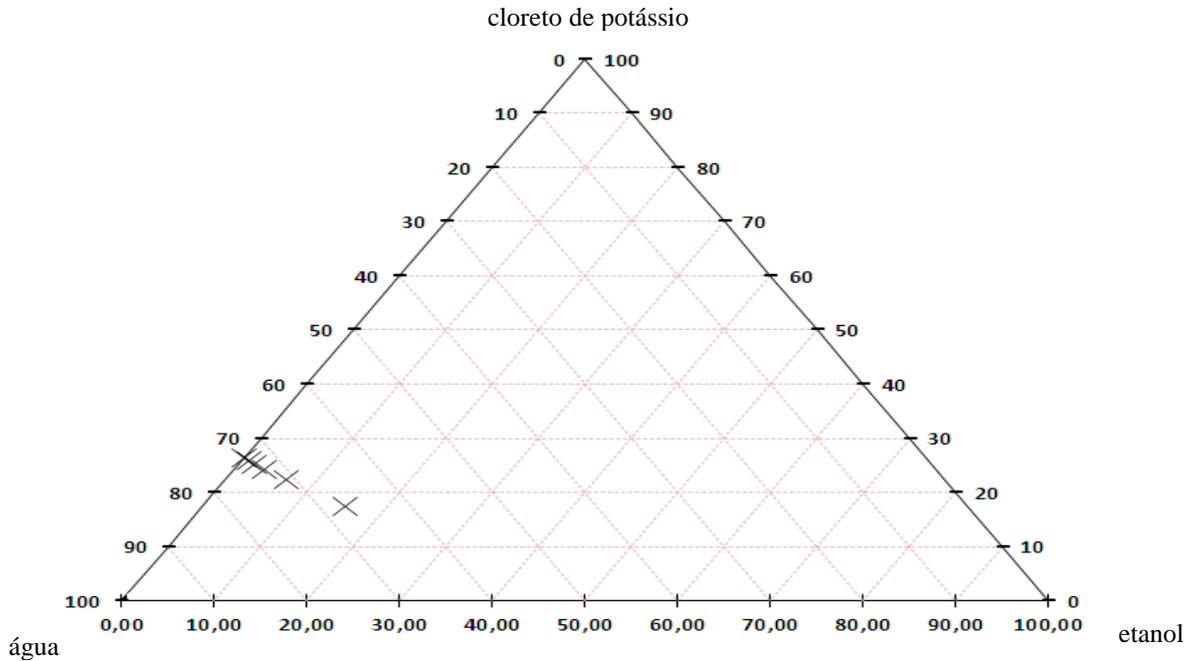
**Figura 2.3:** Diagrama ternário sólido-líquido para o sistema sulfato de potássio-etanol-água a 25°C: X dados experimentais obtidos na literatura (SEIDELL, 1919). A unidade de concentração está em porcentagem mássica.



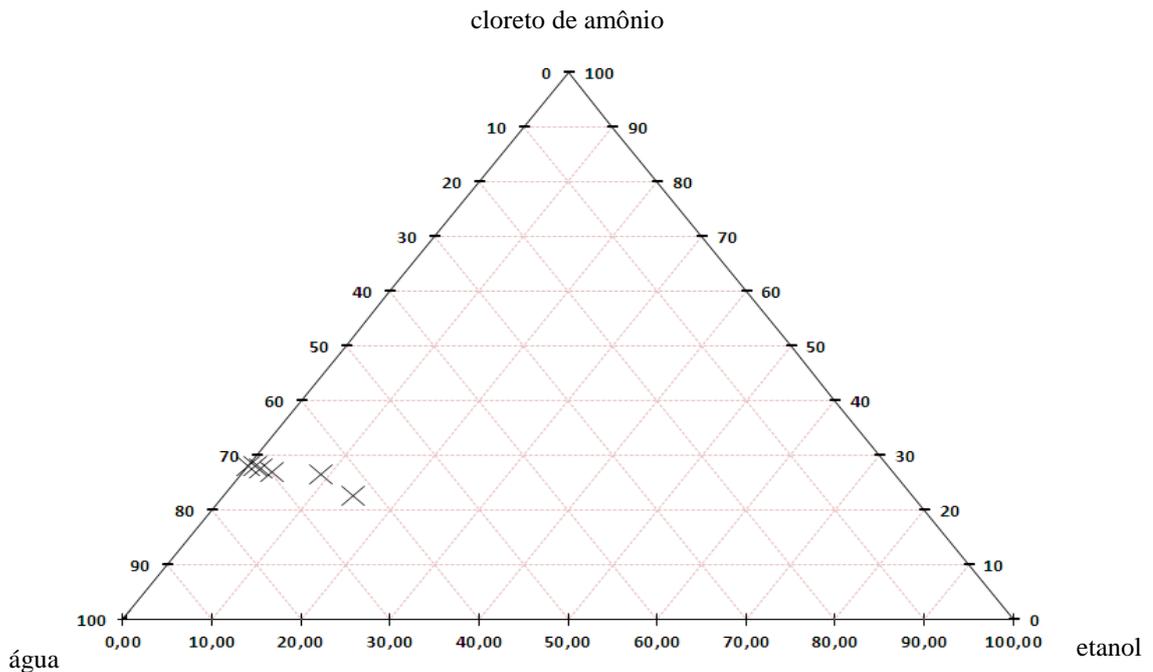
**Figura 2.4:** Diagrama ternário sólido-líquido para o sistema sulfato de amônio-etanol-água a 25°C: X dados experimentais obtidos na literatura (WANG et. al., 2010). A unidade de concentração está em porcentagem mássica.



**Figura 2.5:** Diagrama ternário sólido-líquido para o sistema cloreto de potássio-etanol-água a 25°C: X dados experimentais obtidos na literatura (SEIDELL, 1919). A unidade de concentração está em porcentagem mássica.



**Figura 2.6:** Diagrama ternário sólido-líquido para o sistema cloreto de amônio-etanol-água a 25°C: X dados experimentais obtidos na literatura (SEIDELL, 1919). A unidade de concentração está em porcentagem mássica.



### 2.11.5 Nucleação

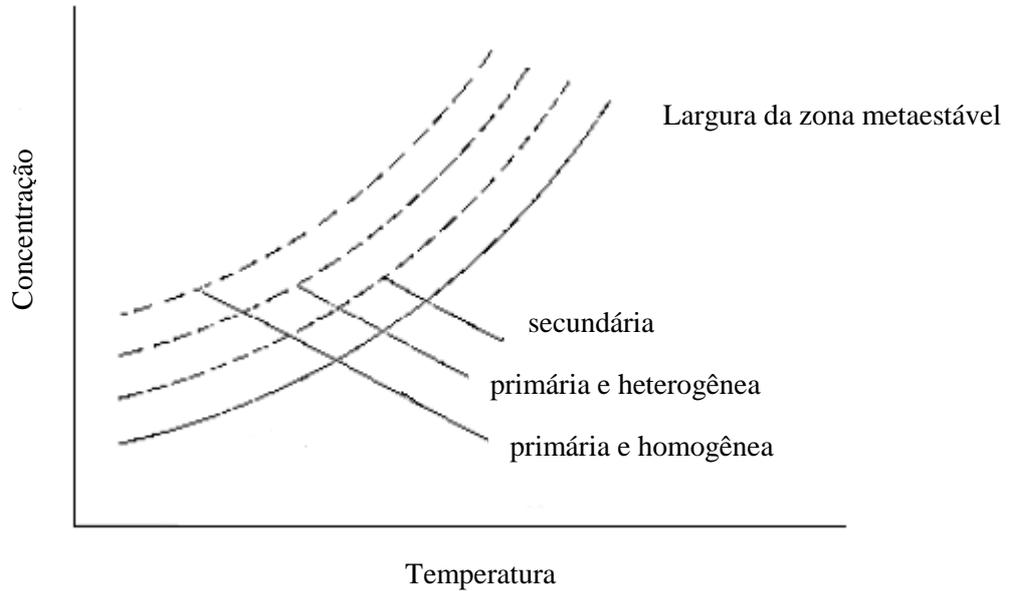
O conhecimento da nucleação (formação de núcleos) e do crescimento dos cristais são fatores importantes nos processos de cristalização industrial. Na zona metaestável, a nucleação não é geralmente espontânea, pois existe uma barreira energética, para a formação de uma nova espécie, apesar da solução estar supersaturada. No limite da zona metaestável a supersaturação aumenta até que a nucleação ocorra espontaneamente (MYERSON, 2001). Classicamente, a nucleação é classificada em nucleação primária (homogênea e heterogênea) e nucleação secundária (MYERSON, 2001).

A nucleação primária ocorre na ausência de superfícies, enquanto que a nucleação secundária envolve a participação de superfícies cristalinas. A nucleação primária homogênea raramente ocorre na prática, mas é a base do estudo de várias teorias sobre nucleação. A nucleação primária heterogênea é normalmente induzida pela presença de impurezas dissolvidas. A nucleação secundária envolve a presença de cristais. Esses cristais têm um efeito catalisador sobre a nucleação, portanto, a nucleação secundária ocorre a uma supersaturação menor do que a necessária para a nucleação espontânea (MYERSON, 2001).

O crescimento dos cristais é importante para a forma e pureza do cristal, sendo significativo no desenvolvimento de processos de cristalização industrial (MYERSON, 2001). A taxa de crescimento aumenta quando maior é a solubilidade. Quando a supersaturação é alta o crescimento rugoso é favorecido, além da nucleação primária. O crescimento dos cristais está relacionado a transferência de massa (difusão) (MULLIN, 2001).

A Figura 2.7 ilustra qualitativamente os níveis de supersaturação necessária para ocorrência dos tipos de nucleação, nucleação primária e homogênea, primária e heterogênea e a nucleação secundária.

**Figura 2.7:** Níveis de supersaturação para ocorrência dos tipos de nucleação na zona metaestável.



**Fonte:** Modificado de Mersmann, 2001.

### 2.11.6 Escolha do solvente

Nos processos de cristalização industrial a água é o solvente mais utilizado devido ao fato de vários compostos químicos serem nela solúveis e devido ao seu baixo preço em comparação a solventes orgânicos.

A seleção do melhor solvente nos processos de cristalização se dá pelo estudo das suas propriedades, como preço, segurança, inflamabilidade, facilidade de separação em relação a possível outro solvente e influência na filtração e na secagem do sólido produzido (MULLIN, 2001).

### 2.11.7 Processos de precipitação

O processo de precipitação geralmente é rápido e envolve a ocorrência simultânea da nucleação, do crescimento dos cristais, amadurecimento de Ostwald e da aglomeração, formando uma fase sólida pouco solúvel. A fase sólida presente no sistema heterogêneo, no seu estado de dispersão, é termodinamicamente instável até o momento em que a energia de

Gibbs atinge o seu valor mínimo (estado de equilíbrio químico). A energia de Gibbs pode ser reduzida pela diminuição da área interfacial. Este processo é conhecido como amadurecimento de Ostwald (MYERSON, 2001).

A solubilidade pode aumentar com a diminuição do tamanho dos cristais, portanto, a concentração de equilíbrio associada aos cristais menores é maior do que a dos cristais maiores. A supersaturação necessária para o crescimento dos cristais menores é inferior a dos cristais maiores, resultando em uma taxa de crescimento inferior para os cristais menores (efeito Gibbs-Thomsen) (MYERSON, 2001).

A diferença de solubilidade (força motriz) gera um gradiente de concentração que comanda o transporte de soluto das partículas menores para as maiores. A taxa deste processo de amadurecimento é determinada pela distribuição de tamanho do cristal, pelas cinéticas de dissolução e crescimento e pelas propriedades de transporte da solução, portanto, o amadurecimento de Ostwald, diminui o número de cristais na solução, aumenta o tamanho médio dos cristais e a largura da distribuição de tamanho do cristal (BOGG; HARDING; SKINNER, 1976<sup>20</sup> apud MYERSON, 2001; WEY, 1981<sup>21</sup> apud MYERSON, 2001; WEY; SCHAD, 1986<sup>22</sup> apud MYERSON, 2001).

A rápida precipitação que ocorre não é afetada pela presença de sólidos cristalinos, portanto, não ocorre nucleação secundária. A supersaturação elevada produz um número elevado de cristais com dimensões relativamente pequenas. A concentração da suspensão obtida varia entre  $10^{11}$  e  $10^{16}$  partículas por  $\text{cm}^3$ , enquanto o tamanho dos cristais obtidos variam entre 0,1 e 10  $\mu\text{m}$ .

A supersaturação necessária para promover a precipitação é proveniente de uma reação química (cristalização reativa) ou pela adição de um antissolvente.

A maioria das propriedades fundamentais dos precipitados é de natureza física, como o tamanho, hábito, distribuição e a morfologia do cristal, e pode apresentar um grande impacto sobre os processos de filtração e secagem. Por outro lado, a composição química é uma propriedade de natureza química, por exemplo, a pureza química (MYERSON, 2001).

---

<sup>20</sup> BOGG, T. G.; HARDING, M. J; SKINNER, D. N., **J. Photogr. Sci.**, 24, 81, 1976.

<sup>21</sup> WEY, J. S. **In Preparation and properties of solid state materials**, vol. 6, capítulo 2, Wilcox, W. R., ed. Marcel Dekker, New York, 1981.

<sup>22</sup> WEY, J. S.; SCHAD, M. J., **J. Imaging Sci.**, 30, 193, 1986.

### 2.11.8 Índice de saturação

O índice de saturação (IS) descreve o estado de saturação de uma solução (WANG et al., 2006), a fim de verificar se a solução está insaturada, saturada ou supersaturada. A equação (2.102) apresenta o índice de saturação.

$$IS = \log \left( \frac{\text{Produto de atividade iônica}}{\text{Produto de solubilidade}} \right) \quad (2.102)$$

A atividade iônica média é calculada pela equação (2.28), através dos dados de concentração e do coeficiente de atividade da solução, apresentada no item 2.9.2. O produto de solubilidade é calculado pela equação (2.13), apresentado no item 2.8.3.

Se o IS for igual a zero a solução esta em equilíbrio, pois o produto de atividade iônica é igual ao produto de solubilidade; se o IS for maior do que zero a solução está supersaturada (produto de atividade iônica maior do que o produto de solubilidade) e se o IS for menor do que zero a solução está insaturada (produto de atividade iônica menor do que o produto de solubilidade).

### 2.11.9 Difração de raios X

Os métodos de difração (difração de raios X, difração de nêutrons e difração de elétrons) são de grande importância na análise microestrutural. Esses métodos fornecem informações referentes aos parâmetros do reticulado e detalhes sobre o tamanho, perfeição e orientação dos cristais. A difração de raios X possibilita o estudo dos detalhes do retículo cristalino, o qual tem dimensões da ordem de Angstroms (PADILHA; FILHO, 1985).

Os raios X apresentam as seguintes características: propagam-se em linha reta, têm ação sobre as emulsões fotográficas, produzem fluorescência e fosforescência em certos compostos, não são afetados por campos elétricos e magnéticos e possuem velocidade de propagação característica (PADILHA; FILHO, 1985).

O método de difração de raios X é utilizado na análise de monocristais e os métodos utilizados para as análises de policristais diferem em relação à fixação do ângulo de incidência e a radiação incidente. No estudo dos monocristais, a radiação incidente referente ao espectro contínuo é a branca, contendo, os diversos comprimentos de ondas. O ângulo de

incidência é fixo (método de Laue). Nos materiais monocristalinos, o sólido cristalino apresenta por toda a amostra perfeição no arranjo periódico e repetido dos átomos sem interrupções, apresentando a mesma orientação em todas as células unitárias (CALLISTER Jr.; RETHWISCH, 2012).

Na análise de policristais, a radiação incidente é monocromática e o ângulo de incidência é variável (método do pó) (PADILHA; FILHO, 1985). Nos materiais policristalinos, o sólido cristalino é constituído por vários cristais muito pequenos denominados grãos. A formação desses cristais ocorre em várias posições e esses cristais possuem orientações cristalográficas aleatórias. A região onde os grãos se encontram é chamado de contorno de grão (CALLISTER Jr.; RETHWISCH, 2012).

A condição para ocorrer a difração é apresentada pela lei de Bragg, equação (2.103).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.103)$$

sendo:

$n$  = ordem de reflexão (qualquer número inteiro que seja consistente com o fato de que  $\sin\theta$  não tenha valor maior do que 1).

A magnitude da distância entre dois planos adjacentes e paralelos de átomos (espaçamento interplanar,  $d_{hkl}$ ) depende dos índices de Miller (h, k, l) e dos parâmetros de rede, por exemplo, nas estruturas cristalinas que possuem simetria cúbica, apresentada pela equação (2.104), nos outros sistemas cristalinos existem equações mais complexas (CALLISTER Jr.; RETHWISCH, 2012).

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.104)$$

sendo:

$a$  = parâmetro de rede (comprimento da aresta da célula unitária).

A equação (2.103) relaciona o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico ao ângulo do feixe difratado. Se a lei de Bragg não for satisfeita então a interferência será destrutiva, produzindo um feixe de difração com intensidade muito baixa. A

lei de Bragg é uma condição necessária, porém não suficiente, para a difração. A lei de Bragg informa quando a difração irá ocorrer nas células unitárias que possuem átomos posicionados nos vértices da célula, porém, átomos situados em outros locais, como ocorrem com as estruturas cristalinas CCC e CFC, atuam como centros de dispersão adicionais, que podem produzir uma dispersão fora da fase em certos ângulos de Bragg. O resultado disso é a ausência de alguns feixes difratados que deveriam estar presentes. Por exemplo, na estrutura cristalina CCC, a soma  $h + k + l$  deverá ser um número par para que a difração ocorra, enquanto, na estrutura CFC, os valores de  $h$ ,  $k$ ,  $l$  devem ser todos pares ou ímpares (CALLISTER Jr.; RETHWISCH, 2012).

A análise dos dados obtidos pela técnica de difração de raios X possibilita identificar a estrutura cristalina de um determinado material através da comparação do difratograma desse material com os padrões de difração conhecidos. O material é caracterizado a partir da posição dos picos de difração. A técnica de difração de raios X também possibilita obter o grau de cristalinidade, tamanhos dos cristalitos, composição química das amostras e identificar as fases cristalinas presentes.

## 2.12 Desenvolvimento de processo

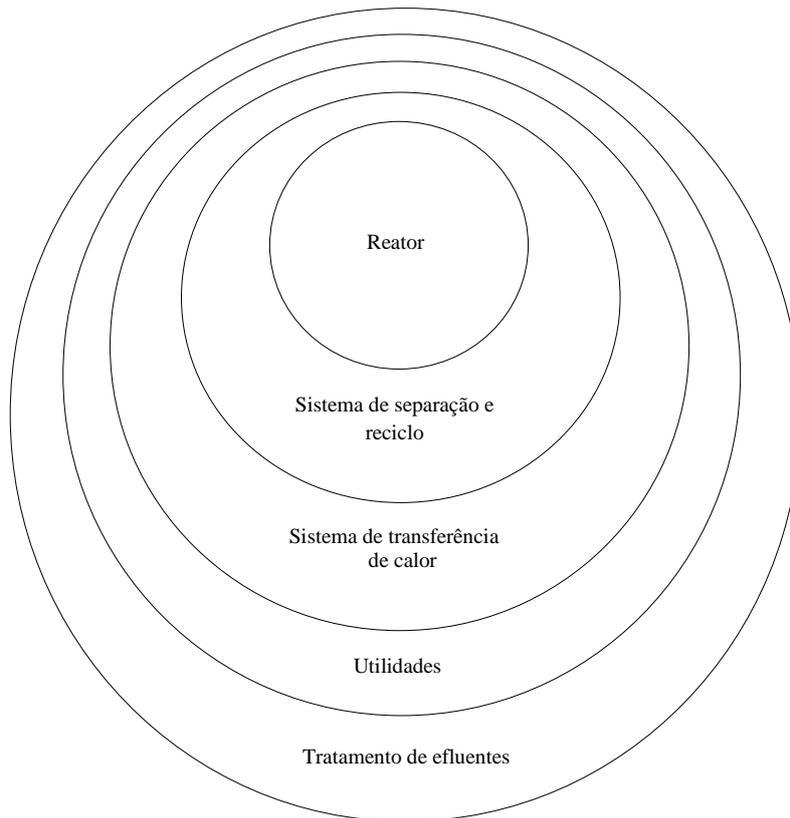
A transformação da matéria-prima no produto desejado em um processo químico frequentemente não ocorre em uma única etapa, ou seja, é dividido em etapas intermediárias de transformações, por exemplo, reação, separação, aquecimento, resfriamento, mudança de pressão, dentre outras.

A transformação global é realizada quando as etapas individuais são selecionadas e conectadas. A representação dessa transformação global é o fluxograma do processo. Quando o fluxograma é definido, a etapa seguinte é a modelagem, através de um modelo matemático que representa o processo. A partir dessa etapa pode-se assumir os valores das vazões, composições, pressões e temperaturas das alimentações e obter os valores das vazões, composições, pressões e temperaturas dos produtos pela simulação do processo e em seguida realizar o dimensionamento dos equipamentos e a análise econômica do processo (SMITH, 2005).

A Figura 2.8 apresenta as etapas da estrutura hierárquica para a síntese de um processo químico operado de forma contínua ou batelada. A hierarquia a ser seguida tem início no reator e prossegue até o tratamento dos efluentes e é apresentada pelo diagrama da cebola

(*Onion model*) (SMITH, 2005). O processo só pode prosseguir para a etapa seguinte se for econômico e ambientalmente viável (KIPERSTOK; SHARRATT, 1997).

**Figura 2.8:** Diagrama da cebola contendo as etapas para a síntese de processos.



**Fonte:** Modificado de Smith, 2005.

### 2.13 Balanço de massa e energia em um cristalizador

A equação (2.105) apresenta o balanço global no cristalizador. A equação referente à cristalização contínua em estado estacionário pode ser escrita substituindo a massa  $m$  pela vazão mássica  $\dot{m}$  (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001).

$$m_0 = m_f + m_c + m_g \quad (2.105)$$

sendo:

$m_0$  = massa de entrada;

$m_f$  = massa da água-mãe;

$m_c$  = massa dos cristais;

$m_g$  = massa do solvente evaporado.

A equação (2.106) apresenta o balanço global de energia.

$$m_0 C_{p0} T_0 + m_r h_r + Q = m_f C_{pf} T_f + m_c h_c + m_g H_v + m_c C_{pc} T_f \quad (2.106)$$

sendo:

$C_p$  = capacidade calorífica a pressão constante (calor específico) da fase correspondente;

$T$  = temperatura;

$m_r$  = quantidade de substância gerada pela reação química;

$h_c$  = calor de cristalização ( $h_c > 0$ , processo de cristalização é exotérmico);

$h_r$  = calor de reação;

$H_v$  = entalpia específica do vapor;

$Q$  = energia necessária de ser retirada, sob a forma de calor, durante o processo de cristalização.

Em não havendo evaporação, o balanço de energia reduz-se à equação (2.107).

$$m_0 C_{p0} T_0 + m_r h_r + Q = m_f C_{pf} T_f + m_c h_c + m_c C_{pc} T_f \quad (2.107)$$

A energia liberada no processo de cristalização deve ser retirada do cristizador por troca térmica. A equação (2.108) apresenta a energia necessária de ser retirada, sob a forma de calor, durante o processo de cristalização.

$$Q = m_f C_{pf} T_f + m_c h_c + m_c C_{pc} T - m_0 C_{p0} T_0 - m_r h_r \quad (2.108)$$

## 2.14 Destilação

O objetivo da destilação é a separação física dos componentes presentes na solução, sendo que cada componente apresenta propriedades físicas diferentes, por exemplo, temperatura de ebulição e pressão de vapor. Quando uma mistura líquida de dois componentes voláteis é aquecida, a fase vapor formada percorre o espaço interno da coluna contendo vários pratos. Nos pratos ocorre o contato entre a vazão de líquido e a vazão de vapor, ocasionando a transferência de massa entre as duas fases. No topo da coluna de destilação o vapor (rico no componente mais volátil, que apresenta menor temperatura de ebulição) adentra o condensador para ser condensado e depois separado da mistura. O vapor separado da coluna de destilação na forma líquida é armazenado em um acumulador e é chamado de destilado (HOLLAND, 1981).

### 2.14.1 Método de McCabe-Thiele

O método de McCabe-Thiele pode ser utilizado para calcular o número de pratos teóricos da coluna de destilação. Esse método assume que a entalpia molar de vaporização é constante, não há perda de calor (adiabático), a entalpia de mistura é igual a zero e a vazão molar de vapor e a razão de refluxo são constantes. O método de McCabe-Thiele não deve ser utilizado quando a volatilidade relativa é menor do que 1,3 ou maior do que 5, quando a razão de refluxo é menor do que 1,1  $R_{mínima}$  ou quando a coluna de destilação contém mais do que 25 pratos teóricos (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002).

A equação (2.109) apresenta a razão de refluxo mínima (BENÍTEZ, 2009).

$$\phi = \frac{x_D}{1 + R_{mínima}} \quad (2.109)$$

sendo:

$x_D$  = fração molar do componente mais volátil no destilado;

$\phi$  = valor da fração molar de etanol na fase vapor.

A equação (2.110) apresenta o fator de qualidade (BENÍTEZ, 2009).

$$q = \frac{H - h_F}{H - h} \quad (2.110)$$

sendo:

$q$  = fator de qualidade;

$H$  = entalpia da fase vapor da alimentação, considerando vapor saturado;

$h$  = entalpia da fase líquida da alimentação, considerando líquido saturado;

$h_F$  = entalpia da alimentação.

A equação (2.111) apresenta a vazão de líquido da seção de esgotamento.

$$\bar{L} = L + F \quad (2.111)$$

A equação (2.112) apresenta a vazão de vapor da seção de esgotamento.

$$\bar{V} = V - (1 - q) * F \quad (2.112)$$

A equação (2.113) apresenta a vazão de vapor da seção de retificação.

$$V = L + D \quad (2.113)$$

A equação (2.114) apresenta a reta de operação da seção de retificação.

$$y = \frac{L}{L + D} x + \frac{D}{L + D} x_D \quad (2.114)$$

A equação (2.115) apresenta a reta de operação da seção de esgotamento.

$$x = \frac{\bar{V}}{\bar{V} + W} y + \frac{W}{\bar{V} + W} x_w \quad (2.115)$$

sendo:

$D$  = destilado;

$W$  = produto de fundo;

$y$  = fração molar do vapor;

$x$  = fração molar do líquido;

$x_D$  = fração molar do componente mais volátil no destilado;

$x_w$  = fração molar do componente mais volátil no produto de fundo.

A equação (2.116) apresenta a reta de alimentação, sendo  $z_F$  a fração molar da fase líquida do componente mais volátil na alimentação.

$$y = \frac{q}{q-1} x + \frac{1}{1-q} z_F \quad (2.116)$$

A equação (2.117) apresenta a entalpia molar da fase vapor do componente puro.

$$H_i = R A(T - T_o) + \frac{R B(T^2 - T_o^2)}{2} + \frac{R C(T^3 - T_o^3)}{3} - \frac{R D}{(T - T_o)} + H_{f,i}^{ig} \quad (2.117)$$

sendo:

$R$  = constante universal dos gases ideais;

$T$  = temperatura;

$T_o$  = temperatura de referência, considerada igual a 298,15 K.

A equação (2.119) apresenta a entalpia de vaporização do componente puro ( $\Delta H_i^{lv}$ ), considerando a fase vapor como gás ideal e o volume referente ao vapor maior do que o do líquido. A equação (2.119) é obtida substituindo a equação de Antoine na equação de Clausius-Clapeyron (2.118) e depois integrando.

$$\Delta H_i^{lv} = R T^2 \frac{d \ln P_i^{\text{sat}}}{dT} \quad (2.118)$$

$$\Delta H_i^{lv} = \frac{B R T^2}{T^2 + 2 T C + C^2} \quad (2.119)$$

A equação (2.120) apresenta a entalpia molar da fase vapor da solução ( $H$ ) desconsiderando-se o calor de mistura.

$$H = \sum_i y_i H_i \quad (2.120)$$

sendo:

$y_i$  = fração molar da fase vapor.

A equação (2.121) apresenta a entalpia de vaporização da solução ( $\Delta H^{lv}$ ).

$$\Delta H^{lv} = \sum_i x_i' \Delta H_i^{lv} \quad (2.121)$$

sendo:

$x_i'$  = fração molar da fase líquida, desconsiderando a presença de sal.

A equação (2.122) apresenta a entalpia molar da fase líquida da solução ( $h$ ).

$$h = H - \Delta H^{lv} \quad (2.122)$$

A equação (2.123) apresenta o balanço de energia no condensador, considerado como condensador total.

$$q_c = -D h_D - L h + V H \quad (2.123)$$

A equação (2.124) apresenta o balanço de energia no refeedor.

$$q_r = D h_D + W h_w - F h_F - q_c \quad (2.124)$$

sendo:

$q_c$  = calor removido no condensador;

$q_r$  = calor fornecido ao refeedor;

$h$  = entalpia molar da fase líquida da seção de esgotamento e da retificação;

$H$  = entalpia molar da fase vapor da seção de esgotamento e da retificação.

A equação (2.125) apresenta a correlação de O'Connell referente à eficiência global ( $E_o$ ) da coluna de destilação (WANKAT, 2012).

$$E_o = 0,52782 - 0,27511 \log_{10}(\alpha \mu_F) + 0,044923 [\log_{10}(\alpha \mu_F)]^2 \quad (2.125)$$

sendo:

$\mu_F$  = viscosidade da vazão de alimentação;

$\alpha$  = volatilidade relativa.

A viscosidade do componente puro é calculada pela equação (2.126) e da mistura pela equação (2.127) (KOREA THERMOPHYSICAL PROPERTIES DATA BANK, 2015). A temperatura ( $T$ ) é a temperatura média, referente à temperatura do topo e a do fundo da coluna de destilação.

$$\ln(\mu) = A + \frac{B}{T} + CT + DT^2 \quad (2.126)$$

$$\ln(\mu_{\text{mistura}}) = x_i \ln(\mu_i) + x_j \ln(\mu_j) \quad (2.127)$$

sendo:

$x_i$  = fração molar do componente mais volátil na alimentação;

$\ln(\mu_i)$  = viscosidade do componente mais volátil na alimentação;

$x_j$  = fração molar do componente menos volátil na alimentação;

$\ln(\mu_j)$  = viscosidade do componente menos volátil na alimentação.

O número de pratos reais ( $N_{\text{real}}$ ) pode ser calculado pela equação (2.128), considerando condensador total e refeedor parcial (WANKAT, 2012).

$$N_{\text{real}} = \frac{N_{\text{equilíbrio}} - 1}{E_o} \quad (2.128)$$

sendo:

$N_{\text{equilíbrio}}$  = número de pratos teóricos.

A eficiência global da coluna de destilação depende das propriedades dos fluidos (vazão, viscosidade e volatilidade), transferência de massa (difusividade), construção dos pratos (diâmetro pequeno dos furos dos pratos desacelera a vazão da fase gasosa, elevando o tempo de contato com o líquido, aumentando a troca de movimento entre as fases e aumentando a eficiência da transferência de massa) e das condições operacionais (WANKAT, 2012; CALDAS et al., 2003). Quando a velocidade de entrada do vapor no prato é excessiva a eficiência diminui (WANKAT, 2012). A correlação de O'Connell não considera a geometria do prato, sendo necessário fazer algumas correções no valor da eficiência. A Tabela 2.7 apresenta as correções necessárias na eficiência da coluna de destilação (CALDAS et al., 2003).

**Tabela 2.7:** Correções necessárias no valor da eficiência da coluna de destilação recomendadas por Kister (1992).

Fator	Mudanças	Eficiência
Passes dos pratos	1 passe para 2 passes	decréscimo de 5 – 15%
% área perfurada	8% para 14%	decréscimo de 5 – 15%
Altura do vertedor	38 para 75mm	acréscimo de 0 – 5%
Diâmetro do orifício	6 para 12 mm	decréscimo ou acréscimo de 0 – 5%
Viscosidade do líquido e volatilidade	aumento da pressão ou quando for dividido por 2	acréscimo de 5% na eficiência

**Fonte:** Modificado de CALDAS et al., 2003.

A correlação de O’Connell é recomendada por apresentar boa confiabilidade, precisão razoável e por ser de simples aplicação, sendo considerada um dos melhores métodos empíricos para a predição da eficiência, segundo Kister (1992) (CALDAS et al., 2003).

Na Tabela 2.8 estão apresentadas as condições operacionais e comerciais de uma coluna de destilação utilizada para separar o sistema etanol-água (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011).

**Tabela 2.8:** Condições operacionais e comerciais de uma coluna de destilação utilizada para separar o sistema etanol-água.

Sistema	Volatilidade relativa média	Número de pratos	Refluxo (R)	Pressão de operação (psia)
Etanol-água	2,21	60	1,35 $R_{mínima}$	15

### 2.14.2 Refervedor e condensador

A equação (2.129) apresenta o balanço de energia global nos trocadores de calor da coluna de destilação.

$$Q = \dot{m} C_p \Delta T \quad (2.129)$$

As equações (2.130) e (2.131) apresentam o balanço de energia para o fluido quente e para o fluido frio.

$$Q = \dot{m}_{\text{quente}} C_{p, \text{quente}} (T_{\text{quente, entrada}} - T_{\text{quente, saída}}) \quad (2.130)$$

$$Q = \dot{m}_{\text{frio}} C_{p, \text{frio}} (T_{\text{frio, saída}} - T_{\text{frio, entrada}}) \quad (2.131)$$

sendo:

$\dot{m}_{\text{frio}}$  = vazão do fluido frio;

$\dot{m}_{\text{quente}}$  = vazão do fluido quente;

$C_{p, \text{frio}}$  = capacidade calorífica do fluido frio;

$C_{p, \text{quente}}$  = capacidade calorífica do fluido quente;

$T_{\text{quente, entrada}}$  = temperatura de entrada do fluido quente;

$T_{\text{quente, saída}}$  = temperatura de saída do fluido quente;

$T_{\text{frio, saída}}$  = temperatura de saída do fluido frio;

$T_{\text{frio, entrada}}$  = temperatura de entrada do fluido frio.

A capacidade calorífica do fluido quente e do frio pode ser considerada como a capacidade calorífica média referente à vazão de entrada e de saída.

A equação (2.132) apresenta a taxa de transferência de calor.

$$Q = U A \Delta T_{\text{lm}} \quad (2.132)$$

onde:

$$\Delta T_{\text{lm}} = \frac{(\Delta T_1 - \Delta T_2)}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)} \quad (2.133)$$

$$\Delta T_1 = T_{\text{quente, entrada}} - T_{\text{frio, saída}} \quad (2.134)$$

$$\Delta T_2 = T_{\text{quente, saída}} - T_{\text{frio, entrada}} \quad (2.135)$$

sendo:

$U$  = coeficiente global de transferência de calor;

$A$  = área de transferência de calor;

$\Delta T_{\text{lm}}$  = diferença da temperatura média logarítmica.

A equação (2.136) apresenta a relação entre o fluido quente e o fluido frio na transferência de calor que ocorre no refulvedor. O fluido quente entra como vapor saturado, se condensa e sai como líquido saturado no refulvedor.

$$Q = \dot{m}_{\text{frio}} C_{p, \text{frio}} (T_{\text{frio, saída}} - T_{\text{frio, entrada}}) = \dot{m}_{\text{quente}} \lambda \quad (2.136)$$

sendo:

$\lambda$  = calor latente de vaporização.

A equação (2.137) apresenta a vazão do fluido de serviço no condensador.

$$\dot{m}_{\text{fluido serviço}} = \left( \frac{\Delta H^{\text{lv}}}{C_p (T_{\text{saída}} - T_{\text{entrada}})} \right) V \quad (2.137)$$

A equação (2.138) apresenta a área do condensador.

$$A = \frac{Q}{U \Delta T_{\text{lm}}} \quad (2.138)$$

## 2.15 Projeto de equipamentos

### 2.15.1 Destilação

O procedimento de Fair é utilizado para estimar a velocidade de vapor na entrada que causará inundação, determinando a velocidade de operação e o diâmetro da coluna de destilação. Essas informações são importantes no controle de custos no desenvolvimento de projetos preliminares (WANKAT, 2012).

A equação (2.139) apresenta o parâmetro de fluxo ( $F_{lv}$ ) (CALDAS et al., 2003).

$$F_{lv} = \frac{L}{V} \sqrt{\frac{\rho_v}{\rho_l}} \quad (2.139)$$

sendo:

$L$  = vazão de líquido na seção de retificação;

$V$  = vazão de vapor na seção de retificação;

$\rho_v$  = densidade da fase vapor;

$\rho_l$  = densidade da fase líquida.

O valor da constante de Souders-Brown ( $C_{sb}$ ) é obtido pelo gráfico apresentado no Apêndice A. O valor de  $C_{sb}$  é utilizado para calcular a velocidade do gás relativa à área livre dos pratos na condição de inundação ( $V_{NF}$ ) pela equação (2.140).

$$C_{sb} = V_{NF} \sqrt{\frac{\rho_v}{\rho_l - \rho_v}} \quad (2.140)$$

A equação (2.141) apresenta a correção da velocidade máxima ( $V_{NF}^*$ ).

$$V_{NF}^* = V_{NF} \left( \frac{\sigma}{20} \right)^{0.2} \quad (2.141)$$

A equação (2.142) apresenta a tensão superficial ( $\sigma$ ) (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2004).

$$\sigma = P_c^{\frac{2}{3}} T_c^{\frac{1}{3}} \frac{1.86 + 1.8\omega}{19.05} \left[ \frac{3.75 + 0.91\omega}{0.291 - 0.08\omega} \right]^{\frac{2}{3}} (1 - T_r)^{\frac{11}{9}} \quad (2.142)$$

onde:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (2.143)$$

sendo:

$P_c$  = pressão crítica;

$T_c$  = temperatura crítica;

$T_r$  = temperatura reduzida;

$\omega$  = fator acêntrico.

A equação (2.144) apresenta a velocidade do gás na área livre do prato ( $V_N$ ). A velocidade do gás foi considerada igual a 80% da velocidade de inundação (DOHERTY; MALONE, 2001).

$$V_N = (0,80) V_{NF}^* \quad (2.144)$$

A equação (2.146), correlação de Fair, apresenta o diâmetro da coluna de destilação. A velocidade do gás depende da área livre de escoamento. Considerando-se que a área livre de escoamento seja igual a 95% da área da coluna de destilação, tem-se a equação (2.145).

$$V_N = \frac{V}{0,95 A_T \rho_v} = \frac{V}{0,95 \left( \frac{\pi D_T^2}{4} \right) \rho_v} \quad (2.145)$$

$$D_T = \sqrt{\frac{4V}{0,95 \pi \rho_v V_N}} \quad (2.146)$$

A equação (2.147) apresenta a altura da coluna de destilação ( $H$ ), considerando o espaçamento entre os pratos ( $H_t$ ) igual a 24 pol (DOHERTY; MALONE, 2001).

$$H = H_{\min.} + H_t N \quad (2.147)$$

onde:

$$H_{\min.} = 3 H_t \quad (2.148)$$

sendo:

$H_{\min.}$  = altura adicional permitida do reservatório de líquido no fundo da coluna de destilação;

$N$  = número de pratos reais da coluna de destilação.

### 2.15.2 Refervedor

A equação (2.149) apresenta a área de transferência de calor no refervedor (DOUGLAS, 1988).

$$A_{\text{refervedor}} = \left( \frac{\Delta H^{\text{lv}}}{U_{\text{refervedor}} \Delta T_{\text{lm}}} \right) \bar{V} \quad (2.149)$$

sendo:

$\Delta H^{\text{lv}}$  = entalpia de vaporização da solução, desconsiderando a presença de sal;

$\bar{V}$  = vazão de vapor da seção de esgotamento;

$U_{\text{refervedor}}$  = coeficiente global de transferência de calor;

$\Delta T_{\text{lm}}$  = diferença da temperatura média logarítmica.

A equação (2.150) apresenta a taxa de transferência de calor no refeedor (DOUGLAS, 1988).

$$Q_{\text{refervedor}} = \Delta H^{\text{lv}} \bar{V} \quad (2.150)$$

## 2.16 Engenharia econômica

A finalidade dos processos químicos industriais é transformar as matérias-primas em produtos. O objetivo principal dessa transformação é proporcionar lucro ao empreendimento. No âmbito industrial o desenvolvimento de um novo processo ou de alternativas para um processo já existente deve satisfazer os critérios de viabilidade econômica e técnica. O desenvolvimento de novas tecnologias devem seguir as seguintes etapas: estudo de mercado, pesquisa básica, pesquisa aplicada, estudo econômico de rentabilidade, comercialização, partida e operação da planta (KWONG, 2005).

O projeto de um processo depende de três tipos de níveis: projeto preliminar, estudo econômico preliminar, projeto final e detalhamento (KWONG, 2005).

O desenvolvimento de um processo industrial ou de um processo novo depende do investimento total. O investimento total é a soma do investimento fixo (colunas, reatores, bombas, tubulações, instrumentação, dentre outros), investimento auxiliar (torres de resfriamento, caldeiras, dentre outros) e do investimento relacionado ao capital de giro (manter a empresa em funcionamento durante as interrupções ocasionais da produção) (KWONG, 2005).

O custo de produção de um processo inclui os custos: investimento, custos variáveis e os custos de mão de obra. O lucro bruto é definido como a diferença entre a receita e o custo de produção anual. O lucro líquido é definido como a diferença entre o lucro bruto e a taxa de depreciação do investimento fixo, impostos, dentre outros (KWONG, 2005).

A estimativa do custo de investimento abrange os custos relacionados aos principais equipamentos do processo (vasos, trocadores de calor, bombas, filtros, secadores, reatores, coluna de destilação, dentre outros) pela determinação do *Bare module cost* de cada equipamento, convertido para o ano atual, mas não inclui itens como isolamento térmico, fiação elétrica, tubulações e outros itens que não dependem do processamento.

O *Bare module cost* é uma técnica para estimar o custo inicial necessário para construir uma planta industrial química. Representa a soma dos custos diretos e indiretos e

avalia os custos necessários para comprar os equipamentos em uma determinada condição (TURTON et al., 2012).

O desenvolvimento de um processo químico requer um investimento inicial e necessita satisfazer o critério de viabilidade econômica, em que as receitas têm que ser maiores do que os custos, a fim de obter lucro.

A avaliação econômica de um processo segue as seguintes etapas: preparação de um fluxograma, balanços de massa e energia, capacidade de produção, dimensionamento dos maiores equipamentos, estimativa dos custos dos equipamentos, custos diretos, custos indiretos, investimento capital fixo, capital de giro, investimento capital total, custo das matérias-primas, previsão do preço de venda dos produtos, custos das utilidades (água de resfriamento, vapor, água-fria, dentre outros), depreciação, inflação, fluxo de caixa contínuo e descontínuo em relação ao tempo de vida do projeto, estimativa do retorno do investimento e período de recuperação do investimento (*payback period*) (PETERS; TIMMERHAUS, 1991).

A equação (2.151) apresenta a relação dos preços de compra de um equipamento com as capacidades de produção.

$$\frac{C_1}{C_2} = \left( \frac{A_1}{A_2} \right)^M \quad (2.151)$$

sendo:

C = custo de compra do equipamento;

A = capacidade;

M = fator exponencial referente ao equipamento.

O fator exponencial (M) é igual a 0,6 quando o valor desse fator não se encontra na literatura (regra do fator seis-décimos). Além do fator exponencial referente ao equipamento, existe na literatura um índice de correção de tempo relacionado à inflação, utilizado para atualizar o preço de um equipamento em um determinado ano para o ano desejado (ano atual). O índice mais conhecido é o da revista *Chemical Engineering*. Para os diversos tipos de despesas adicionais de uma planta industrial, existem fatores individuais que podem ser

aplicados ao preço dos equipamentos para determinar o custo total da planta. Além disso, é necessário corrigir esses valores de acordo com a região onde foram estimados, utilizando os índices econômicos especializados. Finalmente, os custos de manufaturas (operação da planta dia-a-dia) devem ser considerados, levando em consideração as utilidades, consumo de matéria-prima, dentre outros (CRESTANI, 2012).

### **2.16.1 Divisão e classificação dos custos**

Os custos referentes aos projetos são divididos em custos diretos e indiretos. Os custos diretos são todos os custos que podem ser diretamente alocados às atividades. Os custos indiretos representam os custos decorrentes da estrutura administrativa e de apoio necessário para que a empresa alcance seus objetivos. Os custos indiretos são ainda divididos em custos indiretos da empresa e indiretos de projeto. Geralmente, os projetos necessitam de uma estrutura de apoio auxiliar (união de todos os serviços necessários para dar suporte ao projeto) para serem realizados (CASAROTTO FILHO; FÁVERO; CASTRO, 2006).

Os custos indiretos da empresa são (modificado de Borges (1986)<sup>23</sup> apud Casarotto Filho; Fávero; Castro (2006)):

- Imóveis (sede e filiais): depreciação, aluguel, manutenção e conservação, vigilância, impostos, taxas e seguros.
- Pessoal administrativo, de apoio e gerência: salários e encargos, comunicação, transportes, equipamentos e materiais de escritório: depreciação, aluguel e leasing, manutenção e material de expediente.
- Máquinas e equipamentos não alocados a projetos: depreciação, manutenção e conservação, impostos, taxas e seguros.

---

<sup>23</sup> BORGES, P. S. da SILVA, Estratégia de concorrências: um modelo determinístico. Dissertação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: Decisoft, 1992.

Os custos indiretos do projeto são (CASAROTTO FILHO; FÁVERO; CASTRO, 2006):

- Imóveis (alojamentos, depósitos, dentre outros): depreciação, aluguel, manutenção e conservação, vigilância, impostos, taxas e seguros.
- Pessoal de gerência, PCP, supervisão e chefia: salários e encargos.
- Comunicação.
- Transporte.
- Equipamentos e materiais de escritório: depreciação, aluguel e leasing, manutenção e material de expedientes.
- Viagens e representação.
- Seguros do projeto.
- Armazenamento de materiais.

Os custos diretos do projeto são (CASAROTTO FILHO; FÁVERO; CASTRO, 2006):

- Pessoal de produção: salários e encargos.
- Consultorias e subcontratações.
- Máquinas e equipamentos.
- Materiais.

As despesas indiretas nos custos inferidos da empresa são (CASAROTTO FILHO; FÁVERO; CASTRO, 2006):

- publicidade, seguros, manutenção, energia elétrica e aluguel.

As despesas diretas nos custos inferidos da empresa são (CASAROTTO FILHO; FÁVERO; CASTRO, 2006):

- Impostos.

As despesas diretas nos projetos são (CASAROTTO FILHO; FÁVERO; CASTRO, 2006):

- horas técnicas, viagens, diárias e materiais.

### 2.16.2 Fator Lang

O método do Fator Lang é uma técnica utilizada para estimar o custo capital, ou seja, o investimento inicial para a construção e instalação de uma nova planta industrial química, considerando os custos de compra dos principais equipamentos. O valor do Fator Lang está relacionado ao tipo de planta química que se deseja construir.

Para as plantas que trabalham com processamento de fluidos, o valor do Fator Lang é igual a 4,74. As plantas que processam sólidos apresentam o valor do Fator Lang é igual a 3,10 e as plantas que trabalham com processamento de fluido-sólido, o valor do Fator Lang é igual a 3,63. A equação (2.152) apresenta o custo capital necessário para construir uma planta química (TURTON et al., 2012).

$$C_{TM} = F_{Lang} \sum_{i=1}^n C_{p,i} \quad (2.152)$$

sendo:

$C_{TM}$  = custo capital;

$F_{Lang}$  = Fator Lang;

$C_{p,i}$  = custo de compra do equipamento  $i$ .

### 2.16.3 Avaliação econômica

#### 2.16.3.1 Relação entre Valor Presente e o Valor Futuro

O valor futuro ( $F$ ) de um investimento representa o valor presente ( $P$ ) do capital avaliado no tempo (anual) a uma taxa de juros ( $i$ ).

A equação (2.153) apresenta a relação entre o valor presente e o valor futuro.

$$F = P (1 + i_{\text{efetivaanual}})^n \quad (2.153)$$

O fator  $(1 + i_{\text{efetivaanual}})^n$  é chamado de fator discreto de pagamento composto.

No caso de interesse contínuo, a equação (2.154) apresenta a relação entre o valor presente e o valor futuro.

$$P = \frac{F}{e^{rn}} \quad (2.154)$$

sendo:

$r$  = taxa nominal anual;

$n$  = número de períodos.

O fator  $\frac{1}{e^{rn}}$  é chamado de fator contínuo de interesse composto.

Interesse é definido como a quantia paga para usar o capital emprestado, ou seja, o retorno do capital acrescido de juros (PETERS; TIMMERHAUS, 1991).

### 2.16.3.2 Depreciação

A depreciação significa a desvalorização pela deterioração física, mudanças econômicas ou pelo avanço da tecnologia de um determinado bem ao longo do tempo. A depreciação é uma despesa operacional que deve ser incluída na receita a cada ano do período de vida do projeto, não é um desembolso, mas diminui o lucro tributável e o imposto de renda. O imposto de renda é um imposto cobrado sobre o lucro tributável, sendo um percentual igual a 15% no Brasil (PORTAL TRIBUTÁRIO, 2015).

A depreciação linear ou método da linha reta é o sistema de depreciação adotado no Brasil. A equação (2.155) apresenta a depreciação linear.

$$d = \frac{1}{N} I \quad (2.155)$$

sendo:

$d$  = depreciação a cada ano;

$I$  = investimento;

$V_R$  = valor residual;

$n$  = período de depreciação;

$N$  = prazo de depreciação.

A equação (2.156) apresenta o valor residual. O valor residual significa o valor do determinado bem depreciado no final do período de vida do projeto.

$$V_R = I - (n d) \quad (2.156)$$

A depreciação exponencial é o sistema de depreciação que apresenta a depreciação real. A curva da depreciação exponencial apresenta queda acentuada nos primeiros anos e mais suave nos anos posteriores (CASAROTTO FILHO; FÁVERO; CASTRO, 2006).

A equação (2.157) apresenta a depreciação pelo método exponencial.

$$y_n = y_0 (1+t)^n \quad (2.157)$$

sendo:

$y_n$  = último termo;

$y_0$  = primeiro termo;

$t$  = taxa;

$n$  = prazo.

A equação (2.158) apresenta o cálculo do valor residual.

$$V_R = I(1+t)^n \quad (2.158)$$

A equação (2.159) apresenta o cálculo da depreciação exponencial (PETERS; TIMMERHAUS, 1991).

$$d = \frac{1}{N} I (1+i_{\text{efetiva}})^n \quad (2.159)$$

### 2.16.3.3 Fluxo de caixa contínuo e descontado e fluxo de caixa descontado no final de cada ano

A análise de rentabilidade dos fluxos de caixa contínuo e descontado incluiu os pagamentos contínuos, por exemplo, custos de construção relacionados aos períodos de construção ou taxas sobre a operação. A equação (2.160) apresenta a relação entre o valor presente ( $P$ ) e os pagamentos que são feitos continuamente no final de cada ano ( $\bar{R}$ ) (PETERS; TIMMERHAUS, 1991).

$$P = \bar{R} \left( \frac{e^{rn}}{r} \right) e^{-rn} \quad (2.160)$$

sendo:

$r$  = taxa nominal anual;

$n$  = número de períodos.

O fator  $\left( \frac{e^{rn}}{r} \right) e^{-rn}$  representa a taxa de desconto uniforme e anual referente ao valor presente do fluxo de caixa.

A análise de rentabilidade dos fluxos de caixa descontado no final de cada ano considera no cálculo a taxa de interesse efetiva e o fator de interesse discreto em cada período do ano (anual).

O fator  $(1+i_{\text{efetivaanual}})^n$  representa a taxa de desconto anual do fluxo de caixa. Os métodos de rentabilidade que consideram o valor do dinheiro no tempo são o método do valor presente líquido e a taxa interna de retorno. Os métodos *payback period*, rendimento líquido e a taxa média de retorno ou taxa de retorno contábil não consideram o valor do dinheiro no tempo, ou seja, não consideram o aumento do rendimento em relação ao tempo pela taxa de juros.

#### 2.16.3.4 Critério do Valor Presente Líquido (CVPL ou VPL)

Este item apresentado é baseado em Clemente et al. (2002) e Ferreira (2009). O Valor Presente Líquido (VPL) é um indicador utilizado para analisar a viabilidade financeira de um projeto de investimento, e baseia-se na atualização dos fluxos de caixa, receitas (ou faturamentos), custos (ou despesas) e dos lucros operacionais (diferença entre a receita e as despesas operacionais), empregando como taxa de desconto a taxa mínima de atratividade (TMA).

Segundo Ferreira (2009), TMA é a “taxa de juros do capital próprio empregada para atualizar as receitas e as despesas dos fluxos de caixa, ou seja, é a maior taxa de juros do mercado financeiro colocado à disposição dos investidores nas suas aplicações de renda fixa com risco nulo ou livre de riscos”.

A equação (2.161) define o VPL como sendo a diferença entre a soma dos valores dos benefícios esperados ( $CF_j$ ), descontados para a data inicial, usando como taxa de desconto a TMA (representada por  $i_M$ ) e o valor investido ( $CF_0$ ).

$$VPL(i_M) = \sum_{j=1}^n \frac{CF_j}{(1+i_M)^j} - CF_0 \quad (2.161)$$

A equação (2.162) apresenta o *VPL* de forma mais completa.

$$VPL(i_M) = (R_0 - C_0) + \frac{R_1 - C_1}{(1+i_M)^1} + \frac{R_2 - C_2}{(1+i_M)^2} + \dots + \frac{R_n - C_n}{(1+i_M)^n} \quad (2.162)$$

sendo:

$R_0, R_1, R_2$  e  $R_n$  = receita no tempo (período) zero, um, dois e  $n$ ;

$C_0, C_1, C_2$  e  $C_n$  = custo no tempo (período) zero, um, dois e  $n$ ;

$n$  = vida útil ou vida econômica de planejamento.

As conclusões sobre a análise de um projeto utilizando o  $VPL(i_M)$  são:

$VPL(i_M) > 0$ , o projeto apresentará lucro econômico ou excedente;

$VPL(i_M) < 0$ , o projeto apresentará prejuízo, não deve ser realizado;

$VPL(i_M) = 0$ , o projeto apresentará lucro normal caso seja realizado, com remuneração igual a do mercado financeiro, apesar do risco.

### 2.16.3.5 Critério da Taxa Interna de Retorno (*TIR*)

Este item apresentado é baseado em Clemente et al. (2002) e Ferreira (2009). Este método é utilizado para avaliar a viabilidade de projetos de investimentos devido ao seu fácil entendimento econômico-financeiro. Um projeto é considerado viável se a taxa interna de retorno (*TIR*) for maior do que a taxa mínima de atratividade (TMA),  $TIR > TMA$ .

A equação (2.163) apresenta a taxa interna de retorno (*TIR*). A taxa interna de retorno é obtida igualando o *VPL* igual a zero.

$$VPL(TIR) = (R_0 - C_0) + \frac{R_1 - C_1}{(1+TIR)^1} + \frac{R_2 - C_2}{(1+TIR)^2} + \dots + \frac{R_n - C_n}{(1+TIR)^n} = 0 \quad (2.163)$$

sendo:

*TIR* = taxa interna de retorno.

se:

$TIR = TMA$ , a proposta apresentará lucro normal;

$TIR > TMA$ , a proposta apresentará lucro econômico;

$TIR < TMA$ , a proposta apresentará prejuízo.

Para que a  $TIR$  tenha um comportamento similar à rentabilidade do projeto, a TMA deve ser igual à  $TIR$ , ou seja, é necessário que os excessos periódicos de caixa ( $CF_j$ ) sejam reinvestidos na própria  $TIR$  (CLEMENTE et al., 2002).

O indicador de rentabilidade ( $ROI - Return on investment$ ) ou taxa média de retorno contábil significa a quantidade total de lucro obtido. A equação (2.164) apresenta a taxa de retorno contábil, considerando o tempo de vida do projeto (vida útil do projeto) (PETERS; TIMMERHAUS, 1991).

$$ROI = \frac{L}{I n} \quad (2.164)$$

sendo:

$L$  = lucro líquido anual;

$I$  = investimento capital total;

$n$  = número de períodos do projeto.

A equação (2.165) apresenta o lucro líquido ou rendimento líquido do investimento ( $R$ ), considerando o tempo de vida do projeto.

$$R = \frac{L}{n} + (i_{\text{efetiva}} I) \quad (2.165)$$

sendo:

$L$  = lucro líquido anual;

$I$  = investimento capital total;

$n$  = número de períodos do projeto (tempo de vida do projeto);

$i_{\text{efetiva}}$  = taxa de juros efetiva.

### 2.16.3.6 Comparação entre o *VPL* e a *TIR*

A Tabela 2.9 apresenta a comparação entre o *VPL* e a *TIR* (CLEMENTE et al., 2002).

**Tabela 2.9:** Comparação entre o *VPL* e a *TIR*.

Indicadores	Critério para Viabilidade	Status
<i>VPL</i>	$VPL > 0$	Viável
<i>TIR</i>	$TIR > TMA$	Viável

**Fonte:** Clemente et al., 2002.

### 2.16.3.7 Critério do Período de Recuperação do Investimento (*PRI* ou *Payback Period*)

Este item apresentado é baseado em Clemente et al. (2002) e Ferreira (2009). O *Payback Period* é definido como o tempo necessário para recuperar o investimento realizado (soma do valor presente do benefício de cada período até que a soma se iguale ao valor do investimento inicial). Esse método não indica o projeto mais rentável economicamente, não indica o que pode acontecer após o período de recuperação, penalizando todos os projetos que apresentam receitas iniciais pequenas, mas crescente ao longo do tempo. Esse método indica apenas o projeto que terá o menor tempo de recuperação do capital investido e pode ser interpretado como uma medida do grau de risco do projeto.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Materiais e Equipamentos

Neste item estão apresentados os materiais e a metodologia utilizada na determinação do equilíbrio sólido-líquido. Toda a parte experimental foi desenvolvida no Laboratório de Cristalização do Departamento de Engenharia Química da UFSCAR.

##### 3.1.1 Materiais

A água deionizada utilizada nos experimentos foi obtida no laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos da UFSCAR. Os demais reagentes, cloreto de potássio (SYNTH, > 99,0% pureza), sulfato de amônio (SYNTH, 99,0% pureza) e etanol (SYNTH, 99,5% pureza) foram utilizados sem purificação adicional. Além desses, foram utilizados:

- Filtros de papel;
- Balança digital METTLER TOLEDO (Suíça) PB 3002;
- Bomba de vácuo KNF NEUBERGER (Alemanha);
- Membrana Filtrante Schleicher & Schuell, ME 24, 0,2  $\mu\text{m}$ , diâmetro 47 mm (Brasil);
- Banho termostaticado Polystat<sup>®</sup> Cole Parmer (USA);
- Digital Thermometer Minipa – APPA CE, MT 520, precisão 0,01°C;
- Densímetro DENSITO 30 PX METTLER TOLEDO (Japão);
- Refratômetro Reichert Brix-Refractive-Index (Japão);
- Termômetro de mercúrio, precisão 0,1°C;
- Sistema de filtração a vácuo Sartorius;
- Reatores de vidro encamisado com volumes iguais a 250, 500, 1000 e 2000 mL;
- Impelidor de aço inoxidável;
- Materiais de laboratório: filtro de porcelana, funil de vidro, kitassato, béqueres de diversas graduações, espátulas, erlenmeyer, pipeta de diversas graduações e cadinhos.

### 3.1.2 Principais Equipamentos

#### 3.1.2.1 Densímetro

O densímetro (DENSITO 30 PX METTLER TOLEDO, Japão) foi utilizado para medir a densidade das soluções salinas. Na Figura 3.1 está apresentado o densímetro. A precisão do equipamento é igual a  $\pm 0,001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

**Figura 3.1:** Densímetro DENSITO 30 PX METTLER TOLEDO.



**Fonte:** Acervo Pessoal

#### 3.1.2.2 Refratômetro

O refratômetro (Reichert Brix-Refractive-Index, Japão) foi utilizado para medir o índice de refração das soluções. Na Figura 3.2 está apresentado o refratômetro. A precisão do equipamento é de  $\pm 0,0002$ .

**Figura 3.2:** Refratômetro Reichert Brix-Refractive-Index.



**Fonte:** Acervo Pessoal

## **3.2 Metodologias experimentais para determinação da solubilidade**

### **3.2.1 Determinação da solubilidade dos solutos nos sistemas binários água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio a 25°C**

A solubilidade dos solutos nos sistemas binários (água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio) a 25°C e pressão igual a 91,9 kPa foi determinada pelo método sintético (capítulo 4, HEFTER; TOMKINS, 2003).

#### **3.2.1.1 Determinação da curva de calibração entre o índice de refração e a concentração dos sistemas água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio a 30°C**

A curva de calibração do sistema binário água-cloreto de potássio foi obtida adicionando uma quantidade conhecida do solvente (água) em um reator. A água presente no reator foi aquecida até 30°C, através da circulação de água na camisa do reator pela utilização do banho termostático (Banho termostático Polystat<sup>®</sup> Cole Parmer, USA). Quando a água atingiu a temperatura de 30°C foi adicionada uma quantidade conhecida de cloreto de potássio

e em seguida ligou-se o sistema de agitação até a quantidade do sal se dissolver no solvente. O sistema de agitação foi desligado quando todo o sal foi dissolvido na solução na temperatura de 30°C e em seguida uma alíquota da fase líquida foi coletada e o índice de refração foi medido três vezes para cada amostra utilizando o refratômetro (Refratômetro Reichert Brix-Refractive-Index, Japão), sendo o índice de refração representado como a média das leituras. Os pontos seguintes da curva de calibração foram obtidos adicionando quantidades conhecidas de cloreto de potássio na solução e medido o índice de refração na temperatura de 30°C.

Para a determinação da curva de calibração do sistema binário água-sulfato de amônio a 30°C seguiu-se o mesmo procedimento descrito para o sistema binário água-cloreto de potássio.

### **3.2.1.2 Determinação da solubilidade dos solutos nos sistemas binários água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio a 25°C pelo método da curva de calibração**

A solubilidade dos solutos nos sistemas binários água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio foi determinada utilizando o método da curva de calibração na temperatura de 25°C, como descrito a seguir.

A solução de cloreto de potássio em água foi preparada adicionando excesso de cloreto de potássio e a solução de sulfato de amônio em água foi preparada adicionando excesso de sulfato de amônio em um reator termostaticado e agitado. As soluções permaneceram agitadas e termostaticadas durante o período de 72 horas, através da circulação de água na camisa do reator pela utilização do banho termostático (Banho termostaticado Polystat<sup>®</sup> Cole Parmer, USA), até atingir o equilíbrio químico. O equilíbrio químico foi determinado medindo periodicamente o índice de refração da fase líquida no período de 72 horas utilizando o refratômetro (Reichert Brix-Refractive-Index, Japão), ou seja, a cada 24 horas o sistema de agitação foi desligado e uma alíquota da fase líquida foi coletada. Essa amostra foi colocada em um frasco do tipo Eppendorf e aquecida à temperatura de 30°C para evitar a formação de microcristais e interferir na medida do índice de refração. Medidas não mais variantes no tempo do índice de refração indicavam que o equilíbrio químico tinha sido alcançado.

A concentração de equilíbrio foi determinada a partir da curva de calibração entre o índice de refração e a concentração conhecida da solução de cloreto de potássio em água e da solução de sulfato de amônio em água na temperatura de 30°C.

Os experimentos para a determinação da solubilidade pelo método da curva de calibração foram realizados em triplicata.

### **3.2.1.3 Determinação da solubilidade dos solutos nos sistemas binários água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio a 25°C pelo método da diferença de massa**

O procedimento experimental para preparar as soluções água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio a 25°C é semelhante ao descrito no item 3.2.1.2. A diferença dessa metodologia em relação à anterior está em que quando o sistema atingiu o equilíbrio, o sistema de agitação foi desligado e em seguida o sólido foi filtrado, utilizando um sistema de filtração a vácuo, para separar o sólido da solução. O sólido separado foi colocado na estufa para secar durante o período de 48 horas em temperatura entre 80°C e 90°C. O sólido seco foi utilizado para determinar a solubilidade através da diferença de massa. A solução de cloreto de potássio em água foi preparada adicionando uma quantidade conhecida de cloreto de potássio em excesso e a solução de sulfato de amônio em água foi preparada adicionando uma quantidade conhecida de sulfato de amônio em excesso. Os experimentos para a determinação da solubilidade pelo método da diferença de massa foram realizados em duplicata.

### **3.2.2 Determinação da solubilidade dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 25°C**

#### **3.2.2.1 Determinação da curva de calibração entre o índice de refração e a concentração do sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 30°C**

As curvas de calibração do sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 30°C foram obtidas pelo procedimento descrito a seguir.

Para a solução de cloreto de potássio em água arbitrada em 5% (massa), foi adicionada uma quantidade conhecida do solvente (água) em um reator. A água presente no reator foi aquecida até 30°C, através da circulação de água na camisa do reator pela utilização do banho termostático (Banho termostatizado Polystat<sup>®</sup> Cole Parmer, USA). Quando a água atingiu a temperatura de 30°C foi adicionada uma quantidade conhecida de cloreto de potássio

e em seguida ligou-se o sistema de agitação até a quantidade do sal se dissolver no solvente. A quantidade conhecida de sulfato de amônio foi adicionada quando a solução formada pela água e o cloreto de potássio dissolvido atingiu a temperatura de 30°C. O sistema de agitação foi desligado quando todo o sal foi dissolvido na solução na temperatura de 30°C e em seguida uma alíquota da fase líquida foi coletada e o índice de refração foi medido três vezes para cada amostra utilizando o refratômetro (Refratômetro Reichert Brix-Refractive-Index, Japão), sendo o índice de refração representado como a média das leituras. Os pontos seguintes da curva de calibração foram obtidos adicionando quantidades conhecidas de sulfato de amônio na solução e medido o índice de refração na temperatura de 30°C.

Para a determinação da curva de calibração das soluções de cloreto de potássio em água arbitradas em (10%, 15% e 20% (massa)) e das soluções de sulfato de amônio em água arbitradas em (5%, 10%, 15% e 20% (massa)) na temperatura de 30°C, seguiu-se o mesmo procedimento descrito para a solução de cloreto de potássio em água arbitrada em 5%.

### **3.2.2.2 Determinação das curvas de equilíbrio sólido-líquido do sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 25°C**

A solubilidade dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio foi determinada utilizando o método sintético na temperatura de 25°C, como descrito a seguir.

Para a solução de cloreto de potássio em água arbitrada em 5%, foi adicionada uma quantidade conhecida do solvente (água) em um reator. A água presente no reator foi aquecida até 25°C, através da circulação de água na camisa do reator pela utilização do banho termostático (Banho termostático Polystat<sup>®</sup> Cole Parmer, USA). Quando a água atingiu a temperatura de 25°C foi adicionada uma quantidade conhecida de cloreto de potássio e em seguida ligou-se o sistema de agitação até a quantidade do sal se dissolver no solvente. A quantidade em excesso de sulfato de amônio foi adicionada quando a solução formada pela água e o cloreto de potássio dissolvido atingiu a temperatura de 25°C. A solução permaneceu agitada e termostaticada durante o período de 72 horas até atingir o equilíbrio químico. O equilíbrio químico foi determinado medindo periodicamente o índice de refração da fase líquida no período de 72 horas utilizando o refratômetro (Reichert Brix-Refractive-Index, Japão), ou seja, a cada 24 horas o sistema de agitação foi desligado e uma alíquota da fase líquida foi coletada. Essa amostra foi colocada em um frasco do tipo Eppendorf e aquecida à

temperatura de 30°C para evitar a formação de microcristais e interferir na medida do índice de refração. Medidas não mais variantes no tempo do índice de refração indicavam que o equilíbrio químico tinha sido alcançado.

Quando o sistema atingiu o equilíbrio avaliado pela estabilização do índice de refração, o sistema de agitação foi desligado e em seguida o sólido foi filtrado, utilizando um sistema de filtração a vácuo, para separar o sólido da solução líquida. O sólido separado foi colocado na estufa para secar durante o período de 48 horas na temperatura entre 80°C e 90°C. O sólido seco foi utilizado nas análises de Raios X. Os difratogramas foram obtidos e analisados utilizando o software Crystallographica Search Match. Os experimentos para a determinação da solubilidade foram realizados em triplicata.

Para a determinação da curva de equilíbrio das soluções de cloreto de potássio em água arbitradas em (10%, 15% e 20% (massa)) e das soluções de sulfato de amônio em água arbitradas em (5%, 10%, 15% e 20% (massa)) na temperatura de 25°C, seguiu-se o mesmo procedimento descrito para a solução de cloreto de potássio em água arbitrada em 5%

A concentração de equilíbrio foi determinada a partir da curva de calibração entre o índice de refração e a concentração conhecida das soluções de cloreto de potássio em água arbitradas em (5%, 10%, 15% e 20% (massa)) e das soluções de sulfato de amônio em água arbitradas em (5%, 10%, 15% e 20% (massa)) na temperatura de 30°C.

Os ensaios experimentais referente ao sistema ternário são nomeados em: Ensaio 1 (soluções 5% KCl), Ensaio 2 (10% KCl), Ensaio 3 (20%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), Ensaio 4 (15% KCl), Ensaio 5 (15%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), Ensaio 6 (10%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), Ensaio 7 (20% KCl) e Ensaio 8 (5%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), pois nessa ordem a concentração do cloreto de potássio está em ordem crescente para ser apresentadas nas tabelas e figuras que apresentam a solubilidade experimental dos solutos no sistema ternário.

### **3.2.2.3 Método alternativo para determinação da saturação dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 25°C**

Como um método alternativo de determinação de solubilidade dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 25°C determinou-se a quantidade máxima de sais cloreto de potássio e sulfato de amônio em proporção estequiométrica que saturam água a 25°C utilizando o método sintético. Inicialmente foi preparada uma solução com 19,94 gramas de sulfato de amônio, 22,50 gramas de cloreto de potássio (relação

estequiométrica) e 180 gramas de água em um reator termostaticado e agitado. A quantidade de água adicionada é insuficiente para dissolver os sais (solução saturada). A massa dos componentes foi arbitrada.

A solução permaneceu agitada e termostaticada durante o período de 24 horas através da circulação de água na camisa do reator pela utilização do banho termostático (Banho termostaticado Polystat<sup>®</sup> Cole Parmer, USA), depois foi adicionado 1 grama de água por hora até que todos os cristais se dissolvessem completamente. Os experimentos para determinação da saturação da água a 25°C pela mistura estequiométrica de cloreto de potássio e sulfato de amônio (método alternativo) foram realizados em duplicata.

### **3.2.3 Determinação da solubilidade dos solutos no sistema quaternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio-etanol a 25°C**

A solubilidade foi determinada utilizando o método analítico na temperatura de 25°C. Inicialmente foi preparada uma solução insaturada contendo os sais (relação estequiométrica) e a água. Inicialmente foi preparada uma solução com 19,94 gramas de sulfato de amônio, 22,50 gramas de cloreto de potássio (relação estequiométrica) e aproximadamente 205 gramas de água em um reator termostaticado. A água e os sais (sulfato de amônio e cloreto de potássio) foram colocados dentro do reator na temperatura do ensaio (temperatura de 25°C) e agitada pelo impelidor (para promover um maior contato entre as partículas presentes na solução) até formar uma solução homogênea. Quando os sais foram totalmente dissolvidos em água, o etanol na temperatura ambiente (quantidade, nos diferentes ensaios, variou em relação à quantidade de água, nas seguintes proporções: 0,1219; 0,3044; 0,5; 0,7; 0,9; 1; 2 e 3 vezes a quantidade de água; cada um desses ensaios foi nomeado sequencialmente, de Ensaio 1 a Ensaio 8) foi adicionado em batelada dentro do reator sob agitação. A presença de etanol diminui a solubilidade do soluto, formando uma suspensão. A solução permaneceu, em cada ensaio, agitada e termostaticada durante todo o experimento (período de 24 horas) através da circulação de água na camisa do reator pela utilização do banho termostático (Banho termostaticado Polystat<sup>®</sup> Cole Parmer, USA). O período do ensaio foi fixado em 24 horas para o estudo de equilíbrio químico (MYERSON, 2001). Quando o sistema atingiu o período de 24 horas foi desligado o sistema de agitação e esperou-se um determinado tempo até o sólido decantar e em seguida foi medido o índice de refração (Reichert Brix-Refractive-Index, Japão) e a densidade (DENSITO 30 PX METTLER TOLEDO, Japão) da fase líquida.

Um sistema de filtração a vácuo foi utilizado para separar o sólido da solução líquida em cada ensaio. O sólido separado foi lavado com etanol (massa de etanol igual a 0,5 vezes a massa de água inicial) para remover a quantidade retida de água mãe e depois foi colocado na estufa para secar durante o período de 48 horas na temperatura entre 80°C e 90°C. O sólido seco foi utilizado nas análises de Raios X e na determinação da sua composição química. Os difratogramas foram obtidos e analisados utilizando o software Crystallographica Search Match. Potássio, cloreto, sulfato e amônio presentes na fase sólida foram determinados no laboratório da Puriquima-Análises Químicas e Ambientais (análise por via úmida, espectrometria de absorção atômica, colorimetria e turbidimetria).

Foi preparada uma única solução para cada proporção de etanol.

### **3.2.4 Procedimento Analítico**

#### **3.2.4.1 Análise de difração de raios X**

O difratômetro Rigaku Multiflex, tensão igual a 40 kV, corrente igual a 30 mA, *scanning mode 2 theta* e radiação *K-alfa* foi utilizado para determinar a estrutura dos sólidos cristalinos. As análises de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

#### **3.2.4.2 Análise química dos sólidos**

Os íons potássio, cloreto, sulfato e amônio presentes na fase sólida dos experimentos realizados referentes ao equilíbrio sólido-líquido ternário e quaternário foram determinados pelas análises por via úmida, espectrometria de absorção atômica, colorimetria e turbidimetria no laboratório de análises da Puriquima-Análises Químicas e Ambientais. O limite de detecção dos métodos foi de 1% (massa).

### **3.3 Metodologia para ajuste de parâmetros energéticos de modelos termodinâmicos para o equilíbrio sólido-líquido**

Os modelos termodinâmicos utilizados para correlacionar a solubilidade a 25°C são: equação de Güntelberg, equação de Davies, lei de Debye-Hückel estendida, Bromley multicomponentes, Meissner multicomponentes, Pitzer, NRTL eletrólitos e UNIQUAC-Debye-Hückel. O produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) foi calculado pelas equações (2.13) e (2.14).

A função objetivo utilizada para determinar os parâmetros energéticos de interação referentes aos modelos de Bromley e Meissner multicomponentes, a fim de correlacionar a solubilidade experimental, foi a soma do quadrado do desvio. A função objetivo foi minimizada utilizando o Solver<sup>®</sup> do EXCEL<sup>®</sup> 2010 e o método numérico escolhido foi o gradiente reduzido generalizado não linear (GRG). Os parâmetros energéticos de interação foram ajustados devido à alta força iônica da solução em relação à força iônica de cada modelo termodinâmico.

Na Tabela 3.1 estão apresentados os valores da força iônica máxima referente aos modelos termodinâmicos.

**Tabela 3.1:** Força iônica ( $I$ ) máxima admissível para cada modelo termodinâmico.

Modelos	$I$
Güntelberg	0,05 – 0,10 (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ) <sup>j,k</sup>
Davies	0,50 (mol·dm <sup>-3</sup> ) <sup>h</sup>
Debye-Hückel estendida	0,10 (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ) <sup>g</sup>
Bromley	6,00 (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ) <sup>i</sup>
Meissner	20,00 (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ) <sup>i</sup>
Pitzer	6,00 (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ) <sup>i</sup>

<sup>g</sup> Obtido em Thomsen (1997); <sup>h</sup> Obtido em Letcher (2007); <sup>i</sup> Obtido em Thomsen (2009); <sup>j</sup> Obtido em Sørensen (1989); <sup>k</sup> Obtido em Zemaitis Jr et al. (1986).

A equação (3.1) apresenta o desvio padrão.

$$\sigma = \left[ \sum \frac{(m_{\text{exp.}} - m_{\text{calc.}})^2}{(N_p - N)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

sendo:

$m_{\text{exp.}}$  = molalidade experimental da solução;

$m_{\text{calc.}}$  = molalidade calculada da solução;

$N_p$  = número de pontos experimentais;

$N$  = número de parâmetros;

$\sigma$  = desvio padrão.

A equação (3.2) apresenta a molalidade calculada da solução através do modelo termodinâmico.

$$m_{12}^{\nu_1+\nu_2} = \left( \frac{K_{ps}}{\gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2}} \right) \quad (3.2)$$

sendo:

$K_{ps}$  = produto de solubilidade;

$\gamma_1$  = coeficiente de atividade do cátion;

$\gamma_2$  = coeficiente de atividade do ânion;

$\nu_1$  = coeficiente estequiométrico do cátion;

$\nu_2$  = coeficiente estequiométrico do ânion.

Os dados experimentais da solubilidade a 25°C dos solutos nos sistemas água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio (sistema binário), determinados pelos métodos descritos no item 3.2.1, foram estimados pela equação de Güntelberg, equação de Davies, lei de Debye-Hückel estendida, modelo de Bromley, modelo de Meissner, modelo de Pitzer e NRTL eletrólitos. Os dados experimentais da solubilidade a 25°C dos solutos no sistema água-cloreto de potássio-sulfato de amônio (sistema ternário), determinados pelos métodos descritos no item 3.2.2, foram estimados pela equação de Güntelberg, equação de Davies, lei de Debye-Hückel estendida, modelo de Bromley multicomponentes, modelo de Meissner multicomponentes, Pitzer e NRTL eletrólitos. Os dados experimentais da solubilidade a 25°C dos solutos no sistema água-cloreto de potássio-sulfato de amônio-etanol (sistema quaternário), determinado pelo método descrito no item 3.2.3, foram estimados pelo modelo UNIQUAC-Debye-Hückel e NRTL eletrólitos.

A equação de Güntelberg, equação de Davies e a lei de Debye-Hückel estendida não apresentam parâmetros energéticos de interação ajustáveis. Os modelos Pitzer, NRTL eletrólitos e UNIQUAC-Debye-Hückel foram utilizados sem ajustar os parâmetros energéticos de interação. Para o modelo UNIQUAC-Debye-Hückel foram utilizados os dados dos parâmetros energéticos de interação encontrados na literatura. Para os modelos Pitzer e

NRTL eletrólitos utilizou-se o simulador ASPEN PLUS<sup>®</sup> com os valores dos parâmetros energéticos de interação presente no banco de dados do simulador.

Os parâmetros energéticos de interação foram ajustados para os modelos de Bromley e Meissner multicomponentes utilizando os dados de solubilidade dos solutos dos sistemas binários (água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio) e do sistema ternário (água-cloreto de potássio-sulfato de amônio) determinados experimentalmente pelo método da curva de calibração (pelo índice de refração) a 25°C. Os parâmetros energéticos de interação dos modelos de Bromley e Meissner multicomponentes foram ajustados por apresentar poucos parâmetros energéticos de interação e também pela quantidade de dados experimentais obtidos de solubilidade.

No estudo dos modelos termodinâmicos que apresentam muitos parâmetros energéticos de interação ajustáveis é necessário um banco de dados de solubilidade para cada sistema, a fim de se obter os valores dos parâmetros para o melhor ajuste dos dados experimentais de solubilidade. Esse estudo não foi realizado neste trabalho.

### **3.4 Determinação da quantidade de água utilizada na entrada do cristalizador pelo modelo de Bromley multicomponentes**

Como será explicado em Resultados e Discussão, optou-se por utilizar o dado experimental da solubilidade obtido pelo método alternativo (descrito no item 3.2.2.3) para o desenvolvimento do processo produtivo.

O parâmetro de Bromley do sulfato de potássio ( $B_{K_2SO_4}$ ) foi ajustado pela minimização do módulo da diferença entre o índice de saturação, equação (2.102), do sulfato de potássio e a unidade, utilizando o Solver<sup>®</sup> do EXCEL<sup>®</sup> 2010 e o método numérico escolhido foi o gradiente reduzido generalizado não linear (GRG).

A partir do valor do parâmetro de Bromley ( $B_{K_2SO_4}$ ) ajustado, a quantidade de água a ser utilizada no cristalizador foi ajustada considerando o índice de saturação do sulfato de potássio igual a 1 ( $IS = 1$ ). A massa foi determinada utilizando o Solver<sup>®</sup> do EXCEL<sup>®</sup> 2010 e o método numérico utilizado foi o gradiente reduzido generalizado não linear (GRG).

### 3.5 Estudo do equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol-água

Neste trabalho os dados do equilíbrio líquido-vapor foram estimados através do cálculo dos coeficientes de atividade pelo modelo UNIQUAC. A curva de equilíbrio assim estimada foi utilizada para determinar o número de pratos teóricos da coluna de destilação pelo método de McCabe-Thiele. O procedimento para o cálculo dos dados de equilíbrio líquido-vapor foi sugerido em Poling, Prausnitz e Connell (2004) e está descrito a seguir:

Etapa 1 – Atribuir valores para as frações molares ( $x_i$ ) da fase líquida;

Etapa 2 – Considerar uma temperatura inicial para cada fração molar ( $x_i$ ) da fase líquida;

Etapa 3 – Calcular a pressão de vapor dos componentes puros pela equação de Antoine na temperatura da etapa 2;

Etapa 4 – Calcular o coeficiente de atividade utilizando um modelo termodinâmico;

Etapa 5 – Recalcular para o componente mais volátil (etanol) a pressão de vapor ( $P_{\text{etanol}}^v$ ) pela equação (3.3);

$$P_{\text{etanol}}^v = \frac{P_{\text{etanol}}^{v,0} P}{\sum_i x_i \gamma_i P_i^{v,0}} \quad (3.3)$$

sendo:

$P_{\text{etanol}}^{v,0}$  = pressão de vapor do componente puro (etanol);

$P$  = pressão do sistema;

$x_i$  = fração molar do componente  $i$ ;

$\gamma_i$  = coeficiente de atividade do componente  $i$ ;

$P_i^{v,0}$  = pressão de vapor do componente  $i$  puro.

Etapa 6 – Recalcular a temperatura de equilíbrio pela equação de Antoine a partir da pressão de vapor calculada na etapa 5;

Etapa 7 – Comparar a temperatura calculada na etapa 6 com a temperatura da etapa 2; se o erro for menor do que  $0,1^\circ\text{C}$ , ir para a etapa 8; do contrário voltar para a etapa 3 com um novo valor inicial da temperatura;

Etapa 8 – Calcular a pressão de vapor pela equação de Antoine utilizando o valor da temperatura obtida na etapa 6 e calcular as frações molares da fase vapor ( $y_i$ ) pela equação (3.4);

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^v}{P} \quad (3.4)$$

Etapa 9 – Atribuir novos valores para as frações molares da fase líquida ( $x_i$ ) e retornar à etapa 2, até obter dados suficientes para a curva de equilíbrio.

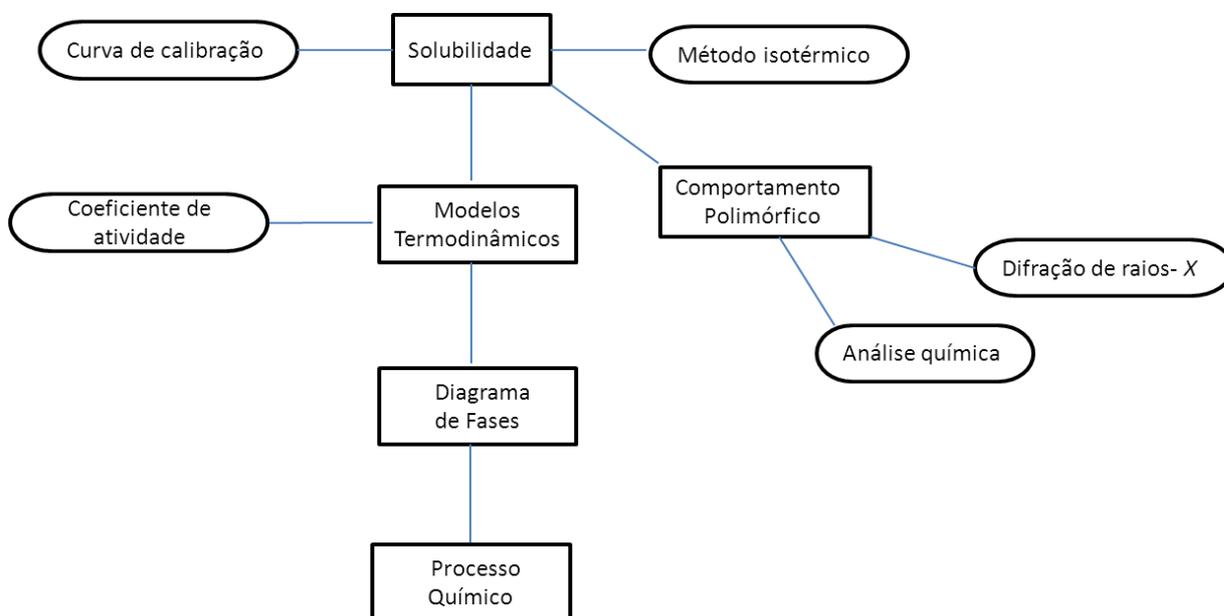
### 3.6 Metodologia para o Desenvolvimento do processo

O desenvolvimento do processo foi estruturado da seguinte forma:

- Foi determinada experimentalmente a solubilidade dos solutos no sistema ternário sulfato de amônio-cloreto de potássio-água na temperatura de 25°C.
- Foi determinada a solubilidade dos solutos no sistema quaternário sulfato de amônio-cloreto de potássio-água-etanol na temperatura de 25°C, a fim de precipitar o sal sulfato de potássio, determinar sua pureza e construir o diagrama de fases do sistema.
- Foi desenvolvido o processo de produção de sulfato de potássio pela aplicação de princípios de Engenharia Química, balanço de massa, balanço de energia, cristalização, determinação da solubilidade experimental, estimativa dos dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e pela aplicação de princípios de Engenharia Econômica, através da análise econômica do processo.
- O cristalizador é alimentado com a solução saturada, a fim de minimizar o custo do processo em relação à quantidade de água utilizada. A solubilidade na entrada do reator (cristalizador) utilizada no desenvolvimento do processo foi obtida experimentalmente e o modelo de Bromley multicomponentes foi utilizado para estimar essa solubilidade, a fim de analisar a viabilidade do modelo em relação à solubilidade experimental. Esse modelo foi escolhido por estimar de forma mais satisfatória os dados da solubilidade do sistema ternário água-sulfato de amônio-cloreto de potássio na temperatura de 25°C.

Na Figura 3.3 esta apresentada o esquema para o desenvolvimento do trabalho.

**Figura 3.3:** Representação esquemática do desenvolvimento do trabalho.



**Fonte:** Acervo Pessoal

O sistema de equações que constituem o balanço de massa das correntes do processo foi resolvido utilizando a planilha do Microsoft Office Excel<sup>®</sup> 2010. As considerações assumidas para a resolução das equações são:

- a solubilidade dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio foi determinada experimentalmente a 25°C.
- a solubilidade dos solutos no sistema quaternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio-etanol foi determinada experimentalmente a 25°C. A relação água: etanol utilizada foi de 2:1 (mássica), pois quantidades maiores de etanol não apresentaram alterações significativas no rendimento da reação (Ensaio 3) e aumenta o custo proveniente da sua recuperação no processo.
- o sólido é formado pelos sais sulfato de potássio (97% pureza) e cloreto de amônio. A pureza representa a razão da quantidade de sulfato de potássio presente no sólido (determinada pela análise química dos íons presentes na fase sólida) e a massa total de sólido precipitado.

- a umidade foi calculada pela equação (3.5) (SAMPAIO; da SILVA, 2007).

$$\text{Umidade} = \frac{\text{massado sólido úmida} - \text{massado sólido seca}}{\text{massado sólido úmida}} \quad (3.5)$$

- a concentração das correntes de entrada e saída do tanque pulmão onde se faz adição de etanol fresco no processo (*make-up* de etanol) é igual a: fração molar de etanol = 0,860 e fração molar de água = 0,140.

A temperatura da reação no reator (cristalizador) é igual a 25°C (temperatura do experimento realizado).

O calor de reação foi calculado pela equação (3.6), utilizando os dados presentes na Tabela 3.2 (MALONEY, 2008). A reação (3.7) descreve a produção de sulfato de potássio na temperatura de 25°C e é realizada em uma única etapa no cristalizador.

$$\Delta H_{\text{reação}} = \sum \Delta H_{\text{produtos}} - \sum \Delta H_{\text{reagentes}} \quad (3.6)$$



sendo:

$\Delta H_{\text{produtos}}$  = entalpia padrão de formação dos produtos;

$\Delta H_{\text{reagentes}}$  = entalpia padrão de formação dos reagentes.

**Tabela 3.2:** Entalpia padrão de formação dos componentes na temperatura de 298,15 K, onde (aq.) significa aquoso e (s.) sólido.

Componentes	Entalpia de formação padrão (kcal·mol <sup>-1</sup> )
sulfato de amônio (aq.)	- 279,330
cloreto de potássio (aq.)	- 100,164
sulfato de potássio (s.)	- 342,650
cloreto de amônio (aq.)	- 71,200

**Fonte:** Maloney, 2008.

O calor de reação foi utilizado no cálculo da energia necessária de ser retirada, sob a forma de calor, durante o processo de cristalização, calculado pela equação (2.108), utilizando água fria, entre 10°C e 45°C (TURTON et al., 2012).

A equação (3.8) apresenta o volume da batelada.

$$\text{volume da batelada} = \frac{\text{massado } K_2SO_4}{\rho_{\text{solução}}} \quad (3.8)$$

sendo:

$$\rho_{\text{solução}} = \text{densidade da solução.}$$

A densidade da solução líquida foi determinada pelo densímetro (Densito 30 PX Mettler Toledo, Japão, precisão  $\pm 0,001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). A densidade da solução líquida foi utilizada no cálculo do volume do reator (cristalizador).

A equação (3.9) apresenta o volume do reator, arbitrado em 80% do volume da batelada.

$$\text{volume do reator} = \frac{\text{volume da batelada}}{0,8} \quad (3.9)$$

A equação (3.10) apresenta a altura do reator (WALAS, 1990).

$$H = 2 D_T \quad (3.10)$$

A equação (3.11) apresenta o diâmetro do reator.

$$D_T = \left( \frac{2 (\text{Volume do reator})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.11)$$

A equação (3.12) apresenta a área do reator.

$$\text{Área} = \frac{\pi D_T^2}{4} \quad (3.12)$$

Neste trabalho utilizou-se o método de McCabe-Thiele para determinar o número de pratos teóricos da coluna de destilação, utilizando os dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema etanol-água na pressão de 1 atm (KURIHARA; NAKAMICHI; KOJIMA, 1993).

No dimensionamento da coluna de destilação desconsiderou-se a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio na coluna de destilação por motivo de segurança no projeto do equipamento, sendo baixa a concentração dos sais na corrente de alimentação da coluna de destilação e, como eles são não voláteis, só estão presentes na coluna no estágio de alimentação e em estágios inferiores. Como o número de estágios teóricos na coluna de destilação sem a presença de sal é maior, o projeto usando informação do equilíbrio sólido-líquido (ELV) sem a presença do sal é conservador e leva a um maior custo do equipamento, se comparado a um projeto que consideraria a presença do sal nos estágios de alimentação e inferiores. A pressão total da coluna de destilação foi considerada igual a 1 atm. A razão de refluxo utilizada no desenvolvimento do processo é igual a  $1,35 R_{\text{mínima}}$  (SEADER; HENLEY; ROOPER, 2011). Geralmente a razão de refluxo ótima, que leva ao menor custo total, situa-se no intervalo  $1,20 R_{\text{mínima}} - 1,50 R_{\text{mínima}}$ . O custo total (soma do custo fixo e dos custos operacionais) necessita passar por um ponto de mínimo, esse ponto é a razão de refluxo ótima (TREYBAL, 1980<sup>24</sup> apud BENÍTEZ, 2009).

A razão de refluxo mínima foi determinada graficamente, traçando a reta de operação da seção de retificação tangente à curva de equilíbrio líquido-vapor (*pinch point*) do sistema etanol-água, partindo da fração molar do destilado até o eixo da fração molar de etanol na fase vapor. A temperatura da corrente de alimentação na coluna de destilação foi considerada igual a 60°C.

Na Tabela 3.3 estão apresentadas as frações molares da água e do etanol na alimentação da coluna de destilação, no destilado e no produto de fundo, desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio, sendo  $x_F$  a fração molar da

---

<sup>24</sup> TREYBAL, R. E. **Mass Transfer Operations**. 3<sup>th</sup> ed., MacGraw-Hill, New York, 1980.

alimentação,  $x_D$  a fração molar do destilado e  $x'_W$  a fração molar referente ao fundo da coluna de destilação.

**Tabela 3.3:** Frações molares dos componentes na alimentação ( $x'_F$ ), destilado ( $x_D$ ) e do fundo ( $x'_W$ ) da coluna de destilação.

Componentes	$x'_F$	$x_D$	$x'_W$
etanol	0,276	0,860	0,010
água	0,724	0,140	0,990

A viscosidade foi calculada pela equação (2.126) utilizando a temperatura média da coluna. Os parâmetros utilizados nessa equação são apresentados na Tabela (3.4) (KOREA THERMOPHYSICAL PROPERTIES DATA BANK, 2015). A volatilidade relativa média ( $\alpha_{m\acute{e}dia}$ ) foi calculada pela média geométrica, definida pela equação (3.13) (WANKAT, 2012).

O expoente  $\frac{1}{2}$  é utilizado quando a volatilidade relativa não é constante (BENÍTEZ, 2009).

$$\alpha_{m\acute{e}dia} = (\alpha_{fundo} \alpha_{topo})^{\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

**Tabela 3.4:** Parâmetros utilizados no cálculo da viscosidade.

Componentes	A	B	C	D
etanol	-6,21	1614	0,00618	-0,00001132
água	-24,71	4209	0,04527	-0,00003376

**Fonte:** Korea Thermophysical Properties Data Bank, 2015.

A eficiência foi calculada pela correlação de O'Connell, definida pela equação (2.125) (WANKAT, 2012).

O espaçamento entre os pratos foi considerado igual a 24 pol (0,6096 m) (CALDAS et al., 2003).

O diâmetro foi calculado pela correlação de Fair, definida pela equação (2.146) (CALDAS et al., 2003).

A Tabela 3.5 apresenta os dados da pressão crítica ( $P_c$ ), temperatura crítica ( $T_c$ ) e do fator acêntrico ( $\omega$ ) do etanol e da água (ABBOTT; SMITH; VAN NESS, 2005) utilizados no cálculo da tensão superficial ( $\sigma$ ) (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2004).

**Tabela 3.5:** Dados da pressão crítica ( $P_c$ ), temperatura crítica ( $T_c$ ) e do fator acêntrico ( $\omega$ ) do etanol e da água.

Componentes	$P_c$ / bar	$T_c$ / K	$\omega$
etanol	61,48	513,9	0,645
água	220,55	647,1	0,345

**Fonte:** Abbott, Smith e Van Ness, 2005.

A temperatura do topo e do fundo da coluna foi calculada pelo modelo UNIQUAC. A entalpia da alimentação foi calculada desconsiderando a presença dos sais (cloreto de amônio e sulfato de potássio) na fase líquida e na fase vapor uma vez que o sal não é volátil e na fase líquida a sua contribuição no balanço de energia é pequeno comparado com a do componente mais volátil.

A equação (3.14) apresenta a equação de Antoine, utilizada na obtenção dos dados de equilíbrio líquido-vapor e na equação de Clausius-Clapeyron, equação (2.118), para determinar a entalpia de vaporização do componente puro. Na Tabela 3.6 estão apresentados os valores dos parâmetros utilizados na equação de Antoine (ABBOTT; SMITH; VAN NESS, 2005).

$$\ln P_i^{\text{sat}} / (\text{kPa}) = A - \frac{B}{T(^{\circ}\text{C}) + C} \quad (3.14)$$

**Tabela 3.6:** Valores dos parâmetros da equação de Antoine.

Componentes	A	B	C
água	16,3872	3885,70	230,170
etanol	16,8958	3795,17	230,918

A equação (3.15) apresenta a entalpia molar da fase vapor do componente puro. A entalpia é calculada pela integração da equação.

$$dH_i = C_{p,i}^{ig} dT \quad (3.15)$$

A equação (3.16) apresenta a correlação da capacidade calorífica molar da fase vapor ( $C_{p,i}^{ig}$ ). Na Tabela 3.7 estão apresentados os parâmetros utilizados na equação (ABBOTT; SMITH; VAN NESS, 2005), sendo R a constante universal dos gases ideais e T a temperatura em K.

$$C_{p,i}^{ig} = R (A + BT + CT^2 + DT^{-2}) \quad (3.16)$$

**Tabela 3.7:** Parâmetros da capacidade calorífica molar da fase vapor.

Componentes	A	$10^3$ B	$10^6$ C	$10^{-5}$ D	Intervalo de Temperatura (K)	$H_{f,i}^{ig}$ ( $J \cdot mol^{-1}$ )
etanol	- 3,518	20,001	- 6,002	0	298,15 – 1500	- 235,1
água	3,470	1,450	0	0,121	298,15 – 2000	- 242,0

A entalpia de mistura foi desprezada no cálculo da entalpia da solução e da entalpia de vaporização. A equação (3.17) apresenta a capacidade calorífica da solução. Na Tabela 3.8 estão apresentadas as equações utilizadas no cálculo da capacidade calorífica molar padrão dos componentes.

$$C_p = \sum_{i=1}^n x_i C_{p,i} \quad (3.17)$$

sendo:

$x_i$  = fração molar do componente;

$C_{p,i}$  = capacidade calorífica do componente puro.

**Tabela 3.8:** Capacidade calorífica molar padrão dos componentes, sendo que l. significa líquido, v. significa vapor e s. significa sólido.

Componentes	Capacidade calorífica molar padrão
etanol (l.) <sup>n</sup>	$\frac{C_p}{R} = 33,866 - 172,60 \cdot 10^{-3}T + 349,17 \cdot 10^{-6}T^2$
etanol (v.) <sup>n</sup>	$\frac{C_p}{R} = 3,518 + 20,001 \cdot 10^{-3}T - 6,002 \cdot 10^{-6}T^2$
água (l.) <sup>n</sup>	$\frac{C_p}{R} = 8,712 + 1,25 \cdot 10^{-3}T - 0,18 \cdot 10^{-6}T^2$
água (v.) <sup>n</sup>	$\frac{C_p}{R} = 3,470 + 1,450 \cdot 10^{-3}T + 0,121 \cdot 10^{-5}T^2$
cloreto de amônio (s.) <sup>n</sup>	$\frac{C_p}{R} = 5,939 + 16,105 \cdot 10^{-3}T$
sulfato de potássio (s.) <sup>l</sup>	131,46
cloreto de potássio (s.) <sup>l</sup>	51,30
sulfato de amônio (s.) <sup>m</sup>	187,49

<sup>l</sup> Obtido em Kim e Seinfeld (1995), sendo a sendo  $C_p$  em  $(J \cdot (mol \cdot K)^{-1})$ ;

<sup>m</sup> Obtido em Kim, Seinfeld e Saxena (1993), sendo  $C_p$  em  $(J \cdot (mol \cdot K)^{-1})$ ;

<sup>n</sup> Obtido em Abbott, Smith e Van Ness (2005), sendo  $C_p$  em  $(J \cdot (mol \cdot K)^{-1})$ .

No condensador da coluna de destilação foi suposta a utilização de água de resfriamento como fluido de serviço, entrando a 32,2°C e saindo a 48,9°C (DOUGLAS, 1988). O material de construção do condensador foi considerado aço carbono.

O valor do coeficiente global de transferência de calor ( $U$ ) referente aos fluidos que passam no trocador de calor utilizado para aquecer a solução na entrada da coluna de destilação foi adotado como sendo igual a  $2750 \left( \frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C} \right)$ . O coeficiente global de transferência de calor para o condensador da coluna de destilação foi suposto igual a  $750 \left( \frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C} \right)$ , enquanto que esse coeficiente para o trocador de calor utilizado para resfriar a

solução que sai do topo da coluna de destilação foi adotado como sendo igual a 500

$$\left(\frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C}\right) \text{ (SINNOTT, 2005).}$$

A equação (3.18) apresenta a temperatura de saída no trocador de calor do fluido de serviço (resfriamento), sendo a temperatura em Kelvin (K). O fluido de serviço no trocador de calor (resfriamento) foi considerado água fria, entrando a temperatura de 15°C. A capacidade calorífica da água foi calculada na temperatura de 15°C pela equação (3.19), sendo  $C_p$  em  $(J \cdot (mol \cdot K)^{-1})$  (ABBOTT; SMITH; VAN NESS, 2005).

$$T_{\text{saída}} = T_{\text{entrada}} + \left(\frac{Q}{\dot{m} C_p}\right) \quad (3.18)$$

$$\frac{C_p}{R} = 8,712 + 1,25 \cdot 10^{-3} T - 0,18 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (3.19)$$

A equação (3.20) apresenta a entalpia de vaporização da solução, desconsiderando a presença dos sais. O calor de mistura foi desconsiderado.

$$\Delta H^{lv} = \Delta H_{\text{água}}^{lv} x_{\text{água}} + \Delta H_{\text{etanol}}^{lv} x_{\text{etanol}} = \lambda \quad (3.20)$$

A área de transferência de calor no refeedor da coluna de destilação é calculada pela equação (2.149), considerando que  $U_{\text{refervedor}} \Delta T_m \cong 11,250 \frac{\text{Btu}}{\text{h ft}^2}$  (DOUGLAS, 1988).

O material de construção do refeedor foi considerado aço carbono.

A equação (3.21) apresenta a vazão do fluido de serviço referente ao trocador de calor (aquecimento) e a equação (3.22) para o trocador de calor (resfriamento).

$$\dot{m}_{\text{fluido serviço}} = \frac{Q}{\Delta H_{\text{fluido serviço}}^{lv}} \quad (3.21)$$

$$\dot{m}_{\text{fluido serviço}} = \frac{Q}{h_{\text{fluido serviço}}} \quad (3.22)$$

sendo:

$\dot{m}_{\text{fluido serviço}}$  = vazão do fluido de serviço;

$Q$  = taxa de transferência de calor;

$\Delta H_{\text{fluido serviço}}^{\text{lv}}$  = entalpia de vaporização do fluido de serviço;

$h_{\text{fluido serviço}}$  = entalpia da fase líquida do fluido de serviço.

No dimensionamento da coluna de destilação foi feita a hipótese que a corrente de alimentação continha apenas etanol-água, ou seja, desconsiderou-se a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio na coluna de destilação, mas no balanço de massa do processo foi considerada a presença de cloreto de amônio e sulfato de potássio. No balanço de massa do desenvolvimento do processo de produção de sulfato de potássio não é possível considerar todos os valores das vazões de todos os componentes em todas as correntes calculadas sem a presença de cloreto de amônio e sulfato de potássio para a coluna de destilação, pois se assim o fosse, por balanço de massa não teria como resolver as equações. Portanto, foi assumido o valor da vazão de destilado calculada no dimensionamento da coluna de destilação sem a presença de cloreto de amônio e sulfato de potássio. As vazões da alimentação e do produto de fundo da coluna de destilação do desenvolvimento do processo de produção foram obtidas pelo balanço de massa considerando a influência do cloreto de amônio e do sulfato de potássio no processo de produção.

### 3.6.1 *Bare module cost* do cristalizador e da coluna de destilação

A equação (3.23) apresenta o custo de compra dos equipamentos ( $C_p^0$ ) (TURTON et al., 2012).

$$\log_{10} C_p^0 = K_1 + K_2 \log_{10}(A) + K_3 (\log_{10}(A))^2 \quad (3.23)$$

sendo:

$A$  = parâmetro referente à capacidade ou tamanho do equipamento;

$K_i$  = parâmetro utilizado para cada tipo de equipamento.

A equação (3.24) apresenta o fator referente à pressão para os vasos de processo horizontal e vertical com espessura maior do que a espessura mínima e pressão de operação maior do que -0,5 bar.

$$F_{p, \text{vaso}} = \frac{\frac{(P+1)D}{(2)(944)(0,9) - (1,2(P+1))} + C.A}{t_{\text{mínima}}} \quad (3.24)$$

sendo:

$C.A$  = tolerância à corrosão igual a 0,00315 m;

$D$  = diâmetro do vaso;

$P$  = pressão de operação em bar;

$t_{\text{mínima}}$  = espessura mínima admissível para o vaso igual a 0,0063 m.

A equação (3.25) apresenta o *Bare module cost*.

$$C_{\text{BM}} = C_p^0 (B_1 + B_2 F_m F_p) \quad (3.25)$$

sendo:

$B_1$  = constante;

$B_2$  = constante;

$F_m$  = fator referente ao material;

$F_p$  = fator referente à pressão para os vasos de processo horizontal e vertical.

O fator referente ao material para a coluna de destilação é igual a 3,11 e para o cristalizador (reator) é igual a 1,00.

Na Tabela 3.9 estão apresentados os valores dos parâmetros utilizados no cálculo do custo de compra do equipamento e as constantes utilizadas no cálculo do *Bare module cost* do cristalizador e da coluna de destilação (TURTON et al., 2012). O material de construção

considerado para o cristalizador foi aço carbono e para a coluna de destilação foi aço inoxidável.

**Tabela 3.9:** Valores dos parâmetros ( $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$ ) e das constantes ( $B_1$  e  $B_2$ ) utilizadas no cristalizador e na coluna de destilação.

Parâmetros	Cristalizador	Coluna de destilação
$K_1$	4,1052	3,4974
$K_2$	0,5320	0,4485
$K_3$	-0,0005	0,1074
$B_1$	2,25	2,25
$B_2$	1,82	1,82

**Fonte:** Turton et al., 2012.

### 3.6.2 *Bare module cost* dos pratos perfurados da coluna de destilação

O material de construção considerado para os pratos da coluna de destilação foi aço inoxidável e o fator relacionado ao material ( $F_m$ ) é igual a 1,83. A equação (3.26) apresenta o fator de quantidade para os pratos ( $F_q$ ), considerando o número de pratos ( $N$ ) menor do que 20. Se o número de pratos for maior do que 20 o fator de quantidade ( $F_q$ ) é igual a 1,00.

$$F_q = 0,4771 + 0,08516 \log(N) - 0,3473(\log(N))^2 \quad (3.26)$$

A equação (3.27) apresenta o *Bare module cost*.

$$C_{BM} = C_p^0 N F_m F_q \quad (3.27)$$

Na Tabela 3.10 estão apresentados os valores dos parâmetros utilizados no cálculo do custo de compra dos pratos da coluna de destilação (TURTON et al., 2012). O custo de compra do equipamento ( $C_p^0$ ) foi calculado pela equação (3.23).

**Tabela 3.10:** Valores dos parâmetros ( $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$ ) utilizado no cálculo do *Bare module cost* dos pratos da coluna de destilação.

Parâmetros	Pratos
$K_1$	2,9949
$K_2$	0,4465
$K_3$	0,3961

**Fonte:** Turton et al., 2012.

### 3.6.3 *Bare module cost* referente ao condensador e refervedor

A equação (3.28) apresenta o *Bare module cost* referente ao condensador e ao refervedor (TURTON et al., 2012).

$$C_{BM} = C_p^0 (B_1 + B_2 F_m F_p) \quad (3.28)$$

sendo:

$B_1$  = constante;

$B_2$  = constante;

$F_m$  = fator referente ao material, sendo  $F_m = 1,00$  (BAASEL, 1976);

$F_p$  = fator referente à pressão, sendo  $F_p = 1,00$ , calculado pela equação (3.29).

O material de construção do condensador e do refervedor foi aço carbono.

A equação (3.29) apresenta o fator referente à pressão.

$$\log_{10} F_p = C_1 + C_2 \log_{10}(P) + C_3 (\log_{10}(P))^2 \quad (3.29)$$

sendo:

$C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  = parâmetros dependentes da pressão de operação,  $C_1 = C_2 = C_3 = 0$  para  $P < 5$  bar;

$P$  = pressão de operação em bar.

A equação (3.30) apresenta o custo de compra ( $C_p^0$ ).

$$C_p^0 = C_p \text{ Área} \quad (3.30)$$

sendo:

$C_p$  = custo de compra por unidade de área de transferência de calor, obtido no gráfico presente no Apêndice A (TURTON et al., 2012).

O número de operadores por turno ( $N_{OL}$ ) foi calculado pela equação (3.31) (TURTON et al., 2012), considerando 3 turnos de 8 horas por dia e o custo de cada operador foi considerado igual a R\$ 12,5 por hora.

$$N_{OL} = (6,29 + 31,70 P^2 + 0,23 N_{np})^{0,5} \quad (3.31)$$

sendo:

$P$  = número de etapas do processo que envolve o manuseio das partículas sólidas, transporte, distribuição e controle do tamanho das partículas, cristalizador, centrífugas e secador, sendo arbitrado o valor igual a 3;

$N_{np}$  = número de etapas do processo que não envolve o manuseio das partículas sólidas, compressores, torres, reatores e trocadores.

O número de etapas do processo que não envolve o manuseio das partículas sólidas foi calculado pela equação (3.32).

$$N_{np} = \sum \text{equipamentos} \quad (3.32)$$

Foi considerado para o cálculo de  $N_{np}$ , a coluna de destilação, os trocadores de calor e o primeiro tanque pulmão, sendo  $N_{np} = 4$ . Para o cálculo de  $P$  foi considerado o cristalizador e os filtros, e portanto  $P = 3$ .

### 3.7 Metodologia para a análise econômica do processo

Os métodos de rentabilidade utilizados para avaliar economicamente o projeto deste trabalho são: Critério do Período de Recuperação do Investimento (*PRI* ou *Payback Period*) e Critério do Valor Presente Líquido (*VPL*). A análise econômica para a planta química de processamento sólido-fluido foi realizada utilizando a planilha do Microsoft Office Excel<sup>®</sup> 97-2003 (*Cost and Evaluation*) (PETERS; TIMMERHAUS, 1991). O tempo de vida do processo foi considerado igual a 10 anos.

O método de rentabilidade Critério do Período de Recuperação do Investimento (*PRI* ou *Payback Period*) foi calculado considerando a depreciação linear e desconsiderando o valor do dinheiro no tempo.

O método de rentabilidade Critério do Valor Presente Líquido (*VPL*) foi calculado pelas seguintes considerações, descritas a seguir.

- considera-se o valor do dinheiro no tempo (*time value of money*) relacionado ao fluxo de caixa descontado no final de cada ano (*annual end of year*) com as seguintes considerações:

- fator discreto de pagamento referente ao valor presente com a taxa de interesse efetiva igual a 12% ao ano (PETERS; TIMMERHAUS, 1991);

- depreciação linear.

A Tabela 3.11 apresenta o preço de cada componente presente no processo referentes à exportação (ALICEWEB, 2015) e importação (ALIBABA, 2015). Na Tabela 3.12 estão apresentados os preços das utilidades (TURTON et al., 2012) atualizados pelo índice de custo *Chemical Engineering* para o mês de Agosto de 2015. O índice de custo utilizado foi da *Chemical Engineering* e seu valor para o ano de 2001 é igual a 394 (TURTON et al., 2012) e para Agosto de 2015 é igual a 553,9 (CHEMICAL ENGINEERING, 2015). A água de resfriamento foi utilizada como fluido de serviço no condensador, o vapor foi utilizado como fluido de serviço no refeedor e no trocador de calor (aquecimento). A água fria foi utilizada

no cristalizador e no trocador de calor (resfriamento). A conversão dos custos norte-americanos para custos brasileiros foi feita utilizando o índice *Big Mac* de Dezembro de 2015 e o valor é igual a 2,82 (*BIG MAC INDEX CONVERTER*, 2015).

**Tabela 3.11:** Preço de cada componente presente no processo referentes à exportação e importação.

Componentes	R\$.kg <sup>-1</sup>	R\$.kg <sup>-1</sup>
	Exportação <sup>o</sup>	Importação <sup>p</sup>
etanol	2,360	2,291
cloreto de amônio	2,100	0,310
sulfato de amônio	0,963	0,426
cloreto de potássio	1,340	0,296
sulfato de potássio	6,270	1,832

<sup>o</sup> Obtido em: ALICEWEB, 2015; <sup>p</sup> Obtido em: ALIBABA, 2015.

**Tabela 3.12:** Preço das utilidades (TURTON et al., 2012) atualizado pelo índice de custo *Chemical engineering*.

Utilidades	Descrição	R\$/MJ
água de resfriamento	(30 – 45)°C	0,00140342
água-fria	(10 – 45)°C	0,01756257
vapor	5 bar e 160°C	0,05264805

O vapor utilizado foi obtido da Tabela 8.3 do livro: *Analysis, synthesis, and design of chemical processes*. 3 ed., Prentice Hall (TURTON, R. et al., 2012). A análise econômica do processo foi realizada utilizando o preço de importação de cada componente.

### 3.7.1 Análise de sensibilidade

O grau de risco e a identificação das variáveis críticas do processo de produção de sulfato de potássio foram avaliados pela análise de sensibilidade. A análise de sensibilidade foi realizada observando a influência da variação de uma variável do processo em relação às outras variáveis fixas. As variáveis críticas são aquelas que causam grande variação nos parâmetros econômicos do investimento quando submetida a uma pequena variação de valores (ENCARNAÇÃO, 2008).

A análise de sensibilidade realizada neste trabalho são:

- Avaliação da sensibilidade quanto à variação da capacidade de produção da planta, passando de 95 mil toneladas anuais (valor nominal) para 55 mil toneladas anuais;
- Avaliação da sensibilidade quanto ao preço de cada componente, considerando o preço de venda (exportação, Tabela 3.11) tanto para os reagentes quanto para os produtos, para a capacidade de produção da planta igual a 95 mil toneladas anuais (valor nominal) e 55 mil toneladas anuais;
- Avaliação da sensibilidade quanto ao preço de cada componente, considerando os maiores preços da Tabela 3.11 para os produtos (preços de venda) e os menores preços para os reagentes (preço de importação), para a capacidade de produção da planta igual a 95 mil toneladas anuais (valor nominal) e 55 mil toneladas anuais;
- Avaliação da sensibilidade quanto ao preço do vapor (preço da utilidade), considerando a lenha em tora como combustível para gerar a utilidade vapor, para a capacidade de produção da planta igual a 95 mil toneladas anuais (valor nominal) e 55 mil toneladas anuais, considerando todos os casos de preços para as matérias-primas e produtos.
- Mudança na razão de refluxo da coluna de destilação, passando de 1,35 para 1,20 vezes a razão de refluxo mínima, considerando o preço do vapor obtido no livro do Turton et al. (2012) e a partir da lenha em tora como combustível. Foram analisados os preço de cada componente, considerando o preço de venda (importação e exportação, Tabela 3.11) tanto para os reagentes quanto para os produtos e os maiores preços da Tabela 3.11 para os produtos (preços de venda) e os menores preços para os reagentes (preço de importação) para a capacidade de produção da planta igual a 95 mil toneladas anuais (valor nominal) e 55 mil toneladas anuais.
- Mudança na relação água:etanol no cristalizador para a capacidade de produção da planta igual a 95 mil toneladas anuais (valor nominal) e 55 mil toneladas anuais, considerando o preço do vapor obtido no livro do Turton et al. (2012) e a partir da lenha em tora como combustível. Foram analisados os preço de cada componente, considerando o preço de venda (importação e exportação, Tabela 3.11) tanto para os reagentes quanto para os produtos e os maiores preços da Tabela 3.11 para os produtos (preços de venda) e os menores preços para os reagentes (preço de importação) e razão de refluxo igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Estudo Termodinâmico do Equilíbrio sólido-líquido

#### 4.1.1 Determinação da solubilidade dos solutos nos sistemas binários

A solubilidade dos solutos nos sistemas binários água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio na temperatura de 25°C foi determinada, a fim de comparar com os dados de solubilidade desses sistemas existentes na literatura (SEIDELL, 1919) e validar o método experimental utilizado na determinação da solubilidade (Capítulo 3, itens 3.2.1.2 e 3.2.1.3). Nas Tabelas 4.1 e 4.2 estão apresentados os resultados utilizando o método da diferença de massa. A fração mássica experimental apresentada nas tabelas é a fração mássica média, ou seja, a média dos resultados obtidos em cada ensaio realizado. O desvio relativo médio (*DRM*) é calculado pela equação (4.1) e o desvio padrão médio ( $\sigma_{\text{médio}}$ ) pela equação (4.2). A solubilidade experimental de cada ensaio representa a quantidade de cada soluto dissolvido em 100 gramas de água, sendo apresentada em fração mássica de soluto.

$$DRM = \frac{DR}{N_p} = \frac{\sum \left| \frac{w_{\text{experimental}} - w_{\text{literatura}}}{w_{\text{literatura}}} \right|}{N_p} \quad (4.1)$$

sendo:

$w_{\text{experimental}}$  = solubilidade experimental;

$w_{\text{literatura}}$  = solubilidade existente na literatura;

*DR* = desvio relativo;

$N_p$  = número de ensaios realizados.

$$\sigma_{\text{médio}} = \left[ \sum \frac{(w_{\text{experimental}} - \bar{w}_{\text{média}})^2}{(N_p - 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

onde:

$$\bar{w}_{\text{média}} = \frac{\text{solubilidade experimental de cada ensaio}}{N_p} \quad (4.3)$$

sendo:

$w_{\text{experimental}}$  = solubilidade experimental;

$\bar{w}_{\text{média}}$  = solubilidade experimental média;

$N_p$  = número de ensaios realizados;

$\sigma_{\text{médio}}$  = desvio padrão médio.

**Tabela 4.1:** Solubilidade do soluto no sistema binário água-cloreto de potássio na temperatura de 25°C determinado pelo método da diferença de massa, sendo  $w$  a solubilidade experimental média do cloreto de potássio (fração mássica de cloreto de potássio), *DRM* o desvio relativo médio (%) e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio (%), lit. e exp. significam literatura e experimental.

$w$ KCl exp.	$w$ KCl lit.	<i>DRM</i> (%)	$\sigma_{\text{médio}}$ (%)
0,263	0,262	0,71	0,26

**Tabela 4.2:** Solubilidade do soluto no sistema binário água-sulfato de amônio na temperatura de 25°C determinado pelo método da diferença de massa, sendo  $w$  a solubilidade experimental média do sulfato de amônio (fração mássica de sulfato de amônio), *DRM* o desvio relativo médio (%) e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio (%), lit. e exp. significam literatura e experimental.

$w$ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> exp.	$w$ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> lit.	<i>DRM</i> (%)	$\sigma_{\text{médio}}$ (%)
0,432	0,434	0,45	0,04

A determinação da solubilidade dos solutos pelo método da diferença de massa apresenta como desvantagem a retenção da água mãe presente no sólido na etapa de secagem, pois não foi realizado a lavagem do sólido obtido para a retirada da água mãe.

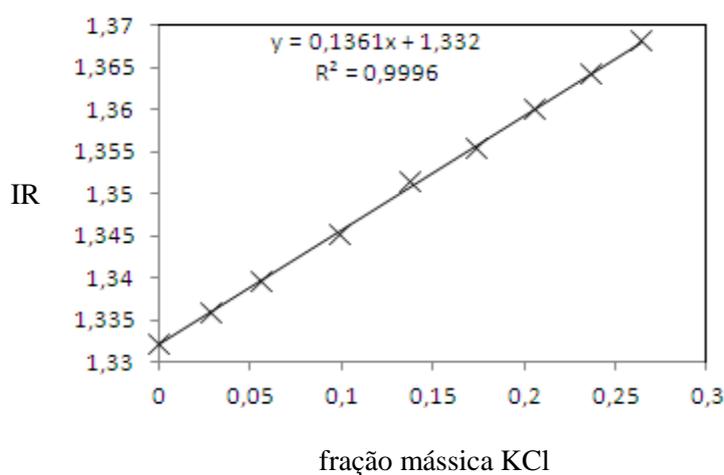
A solubilidade dos solutos nos sistemas binários água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio na temperatura de 25°C também foi determinada pelo método da curva de calibração (pelo índice de refração). Nas Tabelas 4.3 e 4.4 estão apresentados os resultados da

solubilidade desses sistemas e as Figuras 4.1 e 4.2 apresentam a relação entre o índice de refração (média) e a fração mássica (média) na temperatura de 30°C.

**Tabela 4.3:** Solubilidade do soluto no sistema binário água-cloreto de potássio na temperatura de 25°C determinado pelo método da curva de calibração, sendo IR o índice de refração (média) e  $w$  a solubilidade experimental média do cloreto de potássio (fração mássica de cloreto de potássio), *DRM* o desvio relativo médio (%) e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio (%), lit. e exp. significam literatura e experimental.

IR (30°C)	$\sigma_{\text{médio}}$ (IR) / %	$w$ KCl exp.	$w$ KCl lit.	<i>DRM</i> (%)	$\sigma_{\text{médio}}$ ( $w$ ) / %
1,3688	0,04	0,270	0,262	3,20	0,29

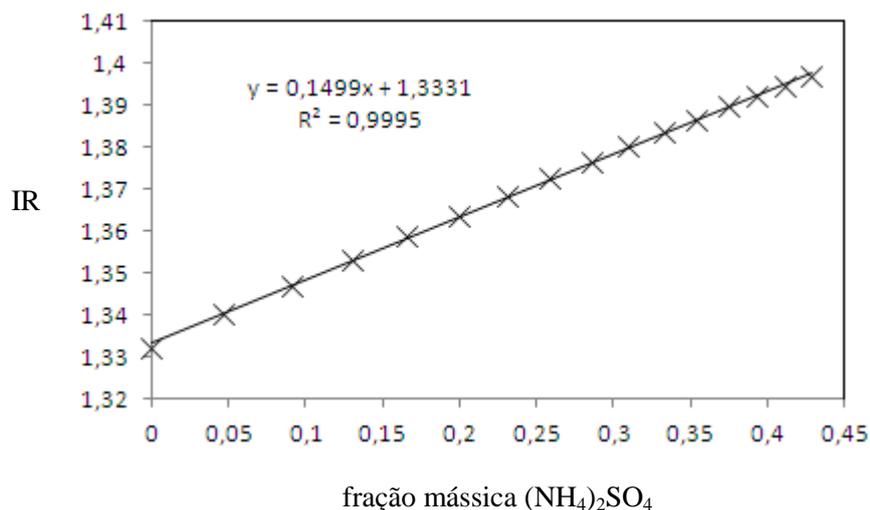
**Figura 4.1:** Relação entre o índice de refração (IR) e a fração mássica do cloreto de potássio na temperatura de 30°C.



**Tabela 4.4:** Solubilidade do soluto no sistema binário água-sulfato de amônio na temperatura de 25°C determinado pelo método da curva de calibração, sendo IR o índice de refração (média) e  $w$  a solubilidade experimental média do sulfato de amônio (fração mássica de sulfato de amônio), *DRM* o desvio relativo médio (%) e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio (%), lit. e exp. significam literatura e experimental.

IR (30°C)	$\sigma_{\text{médio}}$ (IR) / %	$w$ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> exp.	$w$ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> lit.	<i>DRM</i> (%)	$\sigma_{\text{médio}}$ ( $w$ ) / %
1,3974	0,03	0,429	0,434	1,02	0,20

**Figura 4.2:** Relação entre o índice de refração (IR) e a fração mássica do sulfato de amônio na temperatura de 30°C.



Os resultados presentes nas Tabelas 4.1 a 4.4 mostram que a solubilidade determinada pelo método da diferença de massa apresentou menor desvio relativo médio em relação ao método da curva de calibração para os sistemas água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio. O Apêndice B apresenta o desvio padrão médio referente aos dados da curva de calibração.

#### 4.1.2 Determinação da solubilidade dos solutos no sistema ternário

A solubilidade dos solutos nas soluções (5%, 10%, 15% e 20% (massa)) de cloreto de potássio com adição de excesso de sulfato de amônio e das soluções (5%, 10%, 15% e 20% (massa)) de sulfato de amônio com adição de excesso de cloreto de potássio foi determinada pelo método da curva de calibração (método sintético) na temperatura de 25°C.

##### 4.1.2.1 Solubilidade das soluções (5%, 10%, 15% e 20%) de cloreto de potássio com adição de excesso de sulfato de amônio a 25°C

Na Tabela 4.5 estão apresentados os resultados da solubilidade a 25°C das soluções (5%, 10%, 15% e 20% (massa)) de cloreto de potássio com adição de excesso de sulfato de amônio (quantidade de sulfato de amônio que excede a solubilidade da solução) e o valor do índice de refração (média). A solubilidade (fração mássica (média)) do sulfato de amônio foi

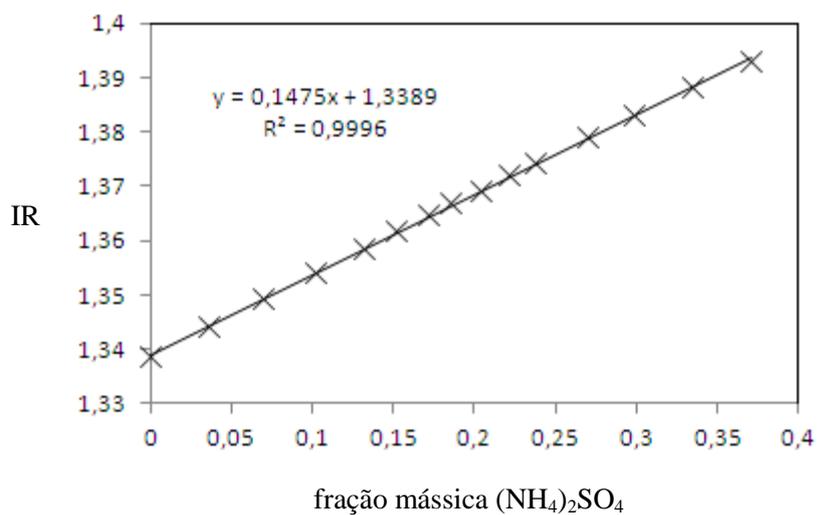
calculada pela equação da reta de calibração do refratômetro através da extrapolação dos dados. Os dados das soluções contendo (10%, 15% e 20% (massa)) de cloreto de potássio apresentaram a maior extrapolação. A solução contendo 15% KCl apresentou o maior desvio padrão médio. Os resultados da composição química da fase sólida de cada solução apresentaram incoerência e a solubilidade das soluções não foi corrigida. O aumento da concentração da solução inicial do sal diminui o índice de refração, com exceção da solução contendo 20% de cloreto de potássio e diminui a solubilidade do sal adicionado. O índice de refração (média) a 30°C obtido da solução binária referente ao sistema água-cloreto de potássio, no equilíbrio, na temperatura de 25°C é igual a 1,3688, portanto, à medida que aumenta a concentração de cloreto de potássio na solução, o índice de refração se aproxima do índice de refração da solução binária. O Apêndice B apresenta o desvio padrão médio referente aos dados da curva de calibração.

**Tabela 4.5:** Resultados experimentais da solubilidade a 25°C das soluções (5%, 10%, 15% e 20% (massa)) de cloreto de potássio com adição de excesso de sulfato de amônio em 100 gramas de água, do índice de refração (IR) a 30°C das soluções, sendo  $w$  a solubilidade experimental média do sulfato de amônio (fração mássica de sulfato de amônio) e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.

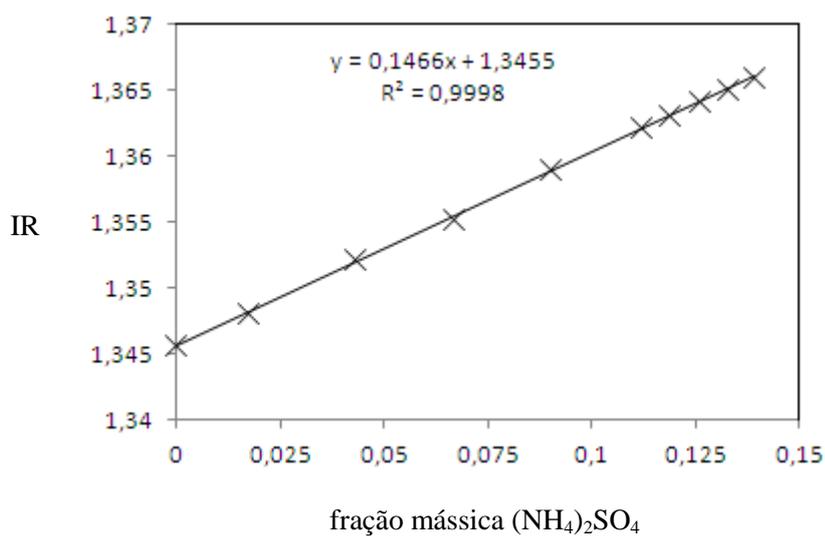
Soluções	IR	$\sigma_{\text{médio}}$ (IR) / %	$w$ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\sigma_{\text{médio}}$ ( $w$ ) / %
5% KCl	1,3950	0,02	0,380	0,14
10% KCl	1,3750	0,02	0,201	0,14
15% KCl	1,3740	0,05	0,148	0,34
20% KCl	1,3750	0,03	0,119	0,22

As Figuras 4.3 a 4.6 apresentam as curvas de calibração das soluções (5%, 10%, 15% e 20% (massa)) de cloreto de potássio com adição de excesso de sulfato de amônio. As curvas apresentam a relação entre o índice de refração (média) e a fração mássica (média) na temperatura de 30°C. As figuras apresentam o coeficiente de correlação muito próximo de 1, ou seja, o modelo linear explica bem as variações de  $y$ . O coeficiente angular da reta diminui à medida que aumenta a concentração inicial de cloreto de potássio, com exceção da solução contendo 15% de cloreto de potássio. A solução contendo 15% de cloreto de potássio também apresenta o menor coeficiente de correlação, igual a 0,997. O coeficiente linear da reta aumenta com o aumento da concentração inicial de cloreto de potássio na solução.

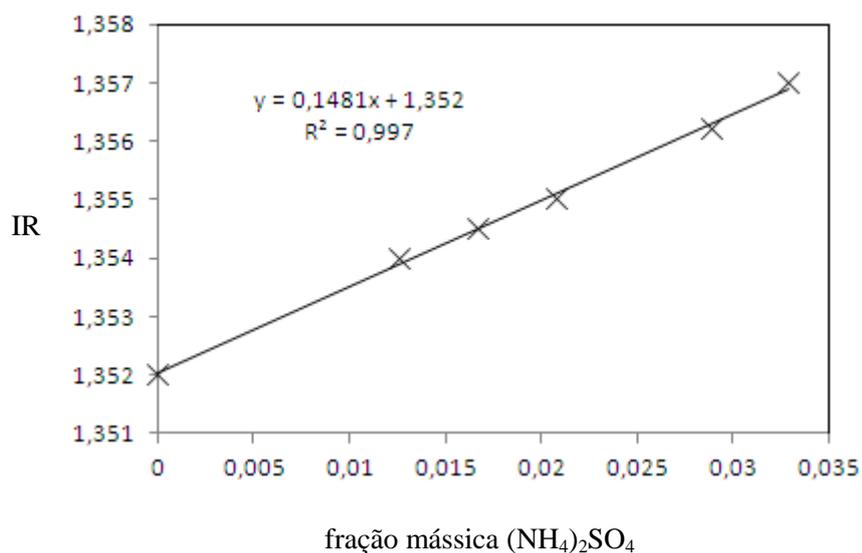
**Figura 4.3:** Relação entre o índice de refração (IR) e a fração mássica do sulfato de amônio na temperatura de 30°C da solução inicial contendo 5% de cloreto de potássio.



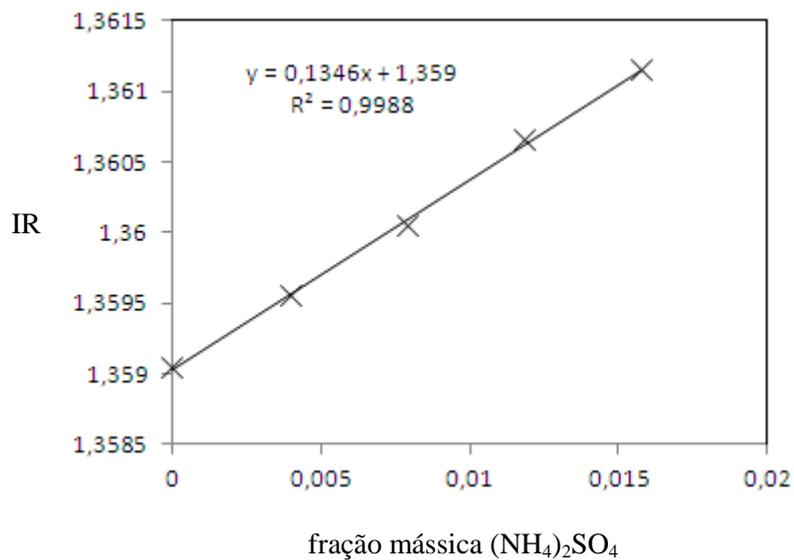
**Figura 4.4:** Relação entre o índice de refração (IR) e a fração mássica do sulfato de amônio na temperatura de 30°C da solução inicial contendo 10% de cloreto de potássio.



**Figura 4.5:** Relação entre o índice de refração (IR) e a fração mássica do sulfato de amônio na temperatura de 30°C da solução inicial contendo 15% de cloreto de potássio.

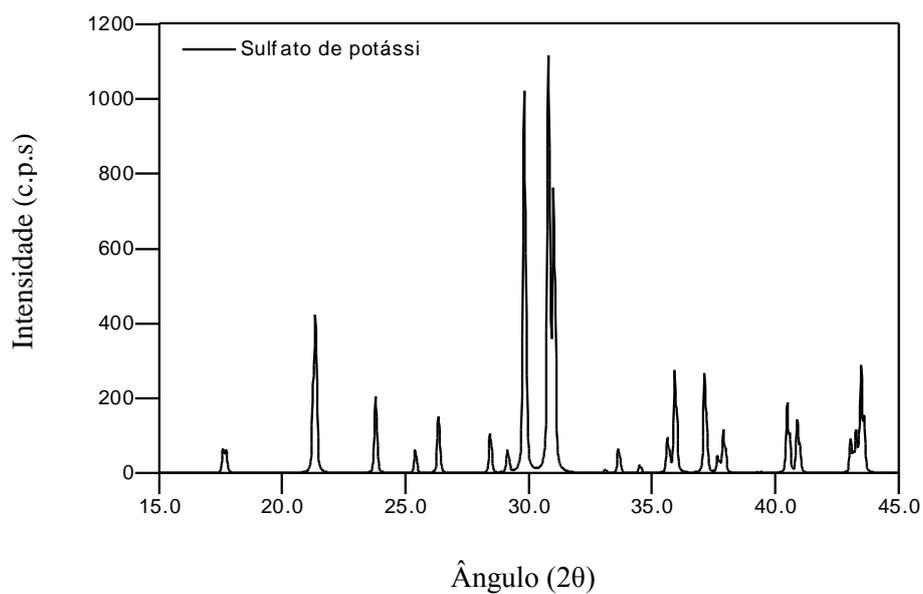


**Figura 4.6:** Relação entre o índice de refração (IR) e a fração mássica do sulfato de amônio na temperatura de 30°C da solução inicial contendo 20% de cloreto de potássio.



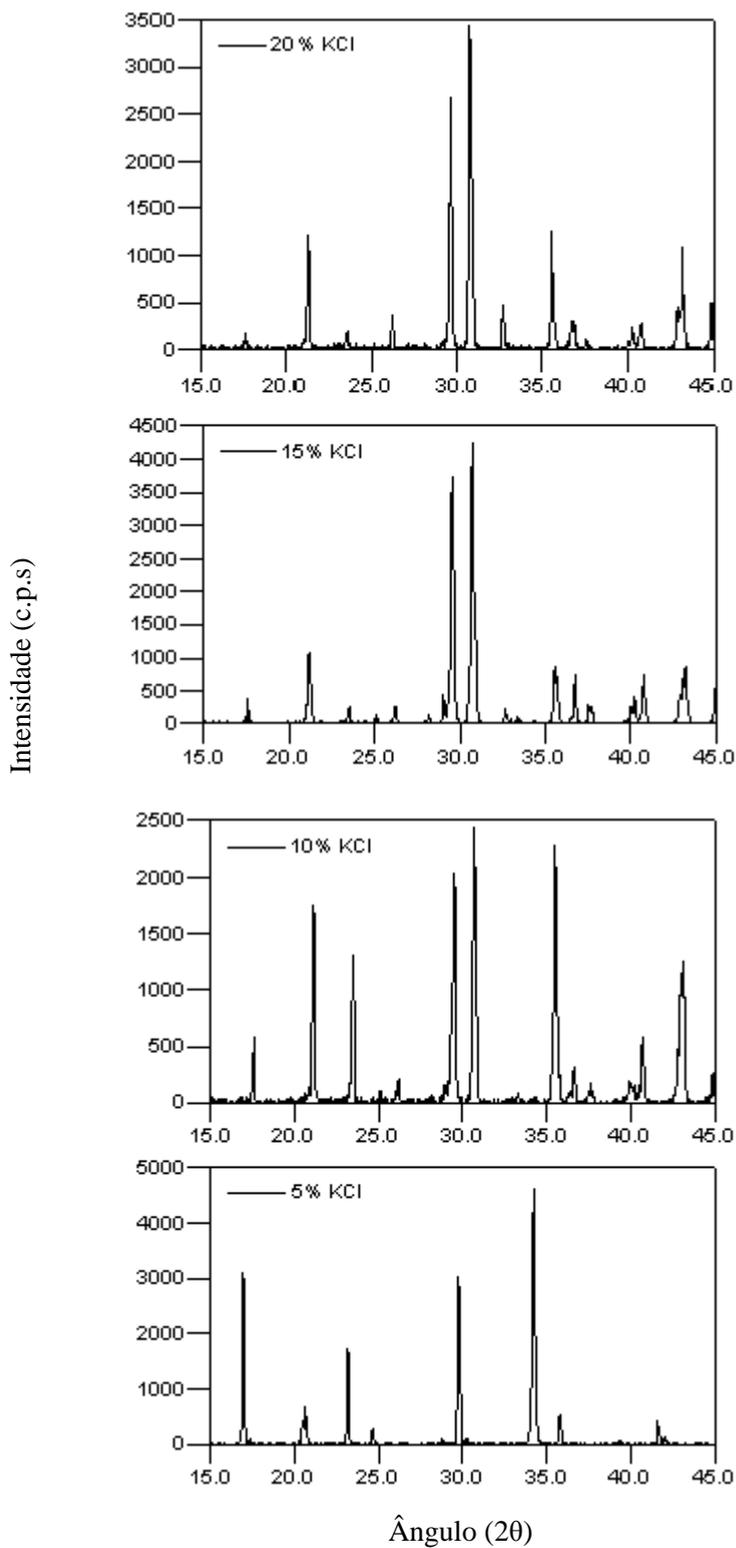
A Figura 4.7 apresenta o difratograma padrão de raios X referente ao sulfato de potássio segundo a carta cristalográfica 70-1488.

**Figura 4.7:** Difratograma padrão de raios X referente ao sulfato de potássio segundo a carta cristalográfica 70-1488.



A Figura 4.8 apresenta os difratogramas de raios X referentes às análises dos sólidos obtidos das soluções iniciais contendo 5%, 10%, 15% e 20% de cloreto de potássio com adição de excesso de sulfato de amônio.

**Figura 4.8:** Difratomogramas de raios X dos sólidos obtidos das soluções iniciais contendo 5%, 10%, 15% e 20% de cloreto de potássio com adição de excesso de sulfato de amônio.



Os difratogramas de raios X apresentam os picos de intensidade estreitos, bem definidos e de alta intensidade, caracterizando um difratograma típico de estruturas cristalinas (MARCINIUK, 2012). Os difratogramas das soluções (10%, 15% e 20%) de cloreto de potássio com adição de excesso de sulfato de amônio apresentam os ângulos  $2\theta$  próximos. Os ângulos  $2\theta$  foram verificados no intervalo de 15 e 45. Na solução contendo 10% de cloreto de potássio as linhas de difração estão localizadas em  $2\theta = 17,56; 21,14; 23,48; 29,48; 30,70; 35,50; 40,72$  e  $43,00$ . Na solução contendo 15% de cloreto de potássio estão localizadas em  $2\theta = 17,69; 21,22; 23,58; 29,56; 30,72; 35,56; 40,78$  e  $43,24$  e na solução contendo 20% de cloreto de potássio estão localizadas em  $2\theta = 17,64; 21,26; 23,58; 29,58; 30,72; 35,58; 40,80$  e  $43,24$ . A solução contendo 5% de cloreto de potássio apresentou as linhas de difração localizadas em  $2\theta = 16,96; 20,66; 23,18$  e  $35,78$ , estando essas linhas de difração mais distantes em comparação às soluções (10%, 15% e 20%) de cloreto de potássio, podendo ser notado na Figura 4.8.

Os difratogramas de raios X referentes às soluções contendo (5%, 10%, 15% e 20%) de cloreto de potássio com adição de excesso de sulfato de amônio, apresentado na Figura 4.8, exibem padrão semelhante ao sulfato de potássio, segundo comparação com a carta cristalográfica 70-1488, apresentada na Figura 4.7. A quantidade de sulfato de potássio precipitada está relacionada à concentração inicial dos sais cloreto de potássio e sulfato de amônio na solução. Os difratogramas também mostram picos de intensidade relacionados a precipitação de outros sais. Para a solução contendo 10% de cloreto de potássio, o difratograma de raios X exhibe o padrão semelhante ao cloreto de potássio em  $2\theta = 35,5$  segundo comparação com a carta cristalográfica (carta 78-656). Para a solução contendo 20% de cloreto de potássio o difratograma de raios X exhibe padrão semelhante ao cloreto de potássio em  $2\theta = 35,58$  segundo comparação com a carta cristalográfica (carta 78-656) e em  $2\theta = 32,70$  o cloreto de amônio (carta 2-887). O sulfato de potássio também foi obtido por Glabisz, Kic e Grzmil (1992) a partir da solução inicial contendo 20% (massa) de cloreto de potássio e 30% (massa) de sulfato de amônio a  $20^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.1.2.2 Solubilidade das soluções (5%, 10%, 15% e 20%) de sulfato de amônio com adição de excesso de cloreto de potássio a 25°C

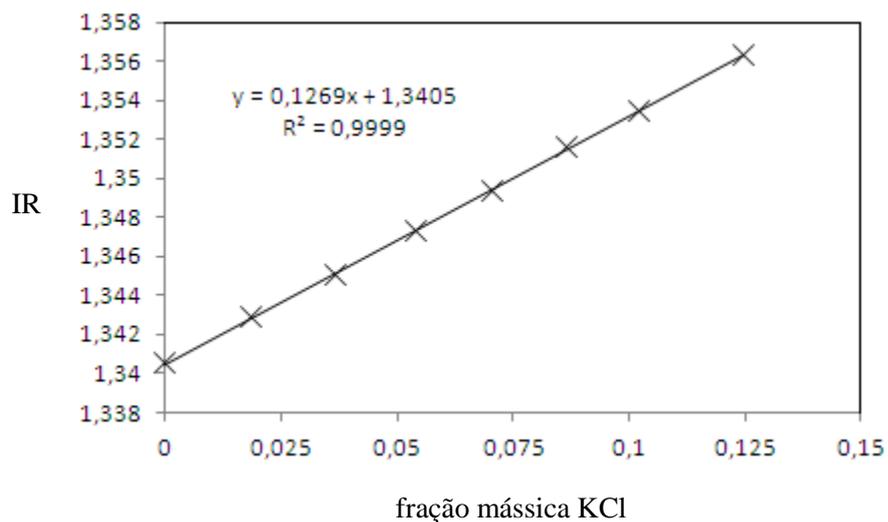
Na Tabela 4.6 estão apresentados os resultados da solubilidade a 25°C das soluções (5%, 10%, 15% e 20% (massa)) de sulfato de amônio com adição de excesso de cloreto de potássio e o valor do índice de refração (média) a 30°C. A solubilidade (fração mássica (média)) do cloreto de potássio foi calculada pela equação da reta de calibração do refratômetro através da extrapolação dos dados. A solução contendo 10%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  apresentou o maior desvio padrão médio. Os resultados da composição química da fase sólida de cada solução apresentaram incoerência e a solubilidade das soluções não foi corrigida. O aumento da concentração da solução inicial do sal aumenta o índice de refração e diminui a solubilidade do sal adicionado. O índice de refração obtido da solução binária referente ao sistema água-sulfato de amônio, no equilíbrio, na temperatura de 25°C é igual a 1,3974, portanto, à medida que aumenta a concentração de sulfato de amônio na solução, o índice de refração se aproxima ao índice de refração da solução binária. O Apêndice B apresenta o desvio padrão médio referente aos dados da curva de calibração.

**Tabela 4.6:** Resultados experimentais da solubilidade a 25°C das soluções (5%, 10%, 15% e 20% (massa)) de sulfato de amônio com adição de excesso de cloreto de potássio em 100 gramas de água, do índice de refração (IR) a 30°C das soluções, sendo  $w$  a solubilidade experimental média do cloreto de potássio (fração mássica de cloreto de potássio) e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.

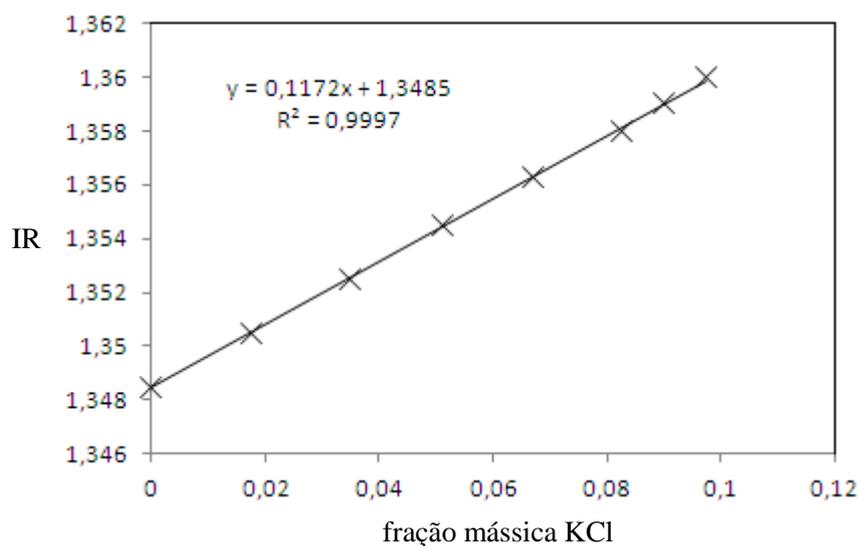
Soluções	IR	$\sigma_{\text{médio}}$ (IR) / %	$w$ KCl	$\sigma_{\text{médio}}$ ( $w$ ) / %
5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,3670	0,05	0,209	0,39
10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,3690	0,17	0,175	1,45
15% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,3710	0,04	0,133	0,36
20% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,3750	0,06	0,105	0,56

As Figuras 4.9 a 4.12 apresentam as curvas de calibração das soluções (5%, 10%, 15% e 20% (massa)) de sulfato de amônio com adição de excesso de cloreto de potássio. As curvas apresentam a relação entre o índice de refração (média) e a fração mássica (média) na temperatura de 30°C. As figuras apresentam o coeficiente de correlação muito próximo de 1, ou seja, o modelo linear explica bem as variações de  $y$ . O coeficiente angular da reta diminui e o coeficiente linear aumenta a medida que aumenta a concentração inicial de sulfato de amônio na solução. O coeficiente de correlação variou de 0,999 a 0,9997.

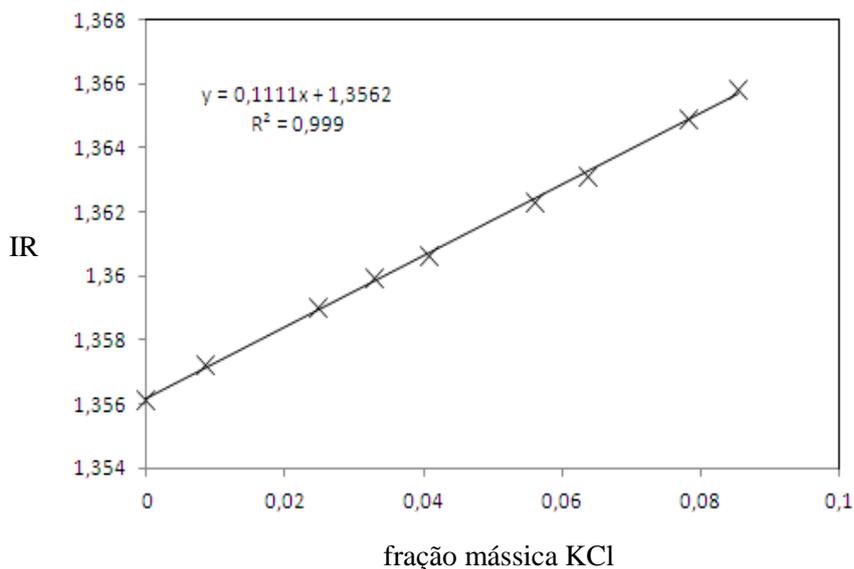
**Figura 4.9:** Relação entre o índice de refração (IR) e a fração mássica do cloreto de potássio na temperatura de 30°C da solução inicial contendo 5% de sulfato de amônio.



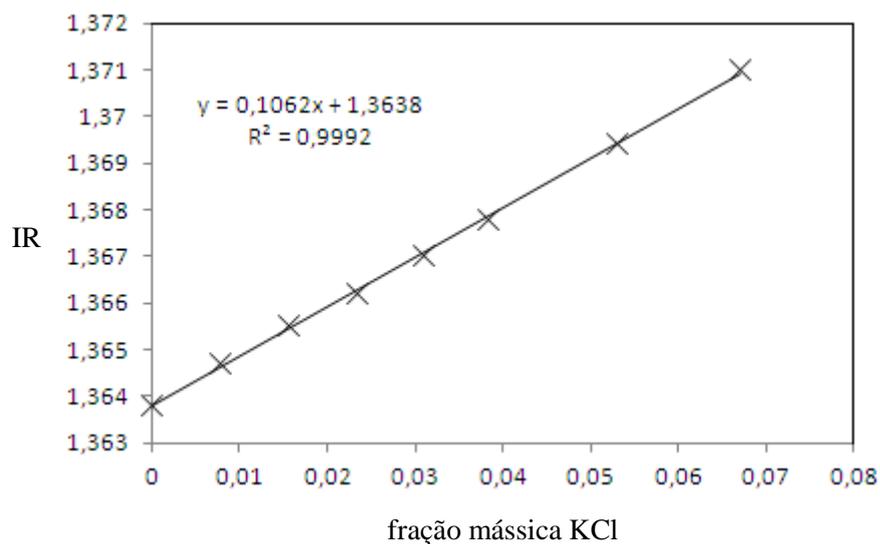
**Figura 4.10:** Relação entre o índice de refração (IR) e a fração mássica do cloreto de potássio na temperatura de 30°C da solução inicial contendo 10% de sulfato de amônio.



**Figura 4.11:** Relação entre o índice de refração (IR) e a fração mássica do cloreto de potássio na temperatura de 30°C da solução inicial contendo 15% de sulfato de amônio.

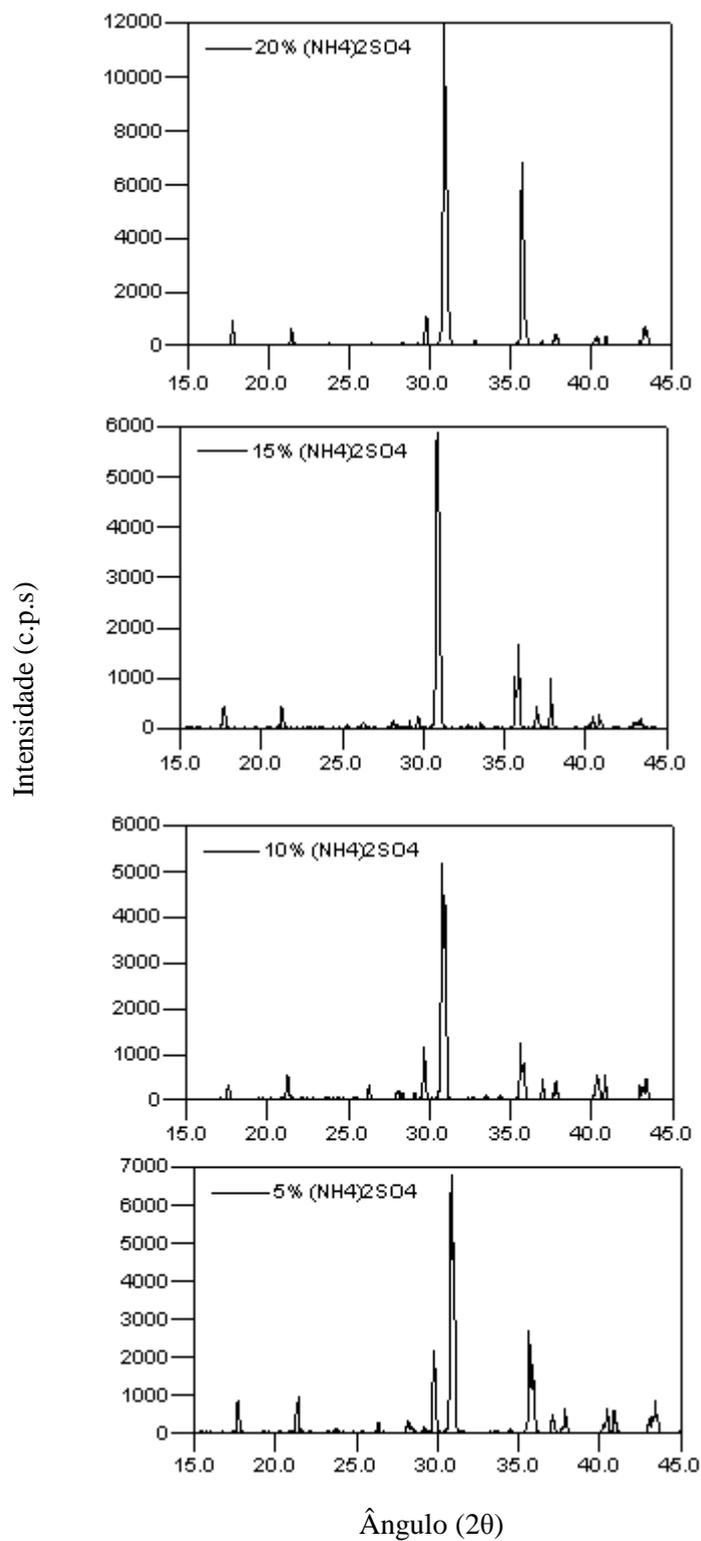


**Figura 4.12:** Relação entre o índice de refração (IR) e a fração mássica do cloreto de potássio na temperatura de 30°C da solução inicial contendo 20% de sulfato de amônio.



A Figura 4.13 apresenta os difratogramas referentes às análises dos sólidos obtidos das soluções iniciais contendo 5%, 10%, 15% e 20% de sulfato de amônio com adição de excesso de cloreto de potássio.

**Figura 4.13:** Difratomogramas dos sólidos obtidos das soluções iniciais contendo 5%, 10%, 15% e 20% de sulfato de amônio com adição de excesso de cloreto de potássio.



Na Figura 4.13, os difratogramas das soluções (5%, 10%, 15% e 20%) de sulfato de amônio com adição de cloreto de potássio apresentam os ângulos  $2\theta$  próximos. Na solução contendo 5% de sulfato de amônio as linhas de difração estão localizadas em  $2\theta = 17,68$ ; 21,42; 29,80; 30,82; 35,66; 37,12; 37,88; 40,44; 40,90 e 43,46. Na solução contendo 10% de sulfato de amônio as linhas de difração estão localizadas em  $2\theta = 17,60$ ; 21,28; 29,70; 30,76; 35,60; 37,00; 37,80; 40,34; 40,82 e 43,36. Na solução contendo 15% de sulfato de amônio estão localizadas em  $2\theta = 17,76$ ; 21,28; 29,64; 30,82; 35,66; 37,00; 37,86; 40,46; 40,88 e 43,38 e na solução contendo 20% de sulfato de amônio estão localizadas em  $2\theta = 17,76$ ; 21,44; 29,82; 30,92; 35,74; 37,02; 37,92; 40,42; 40,94 e 43,42.

Os difratogramas de raios X referentes às soluções contendo (5%, 10%, 15% e 20%) de sulfato de amônio com adição de excesso de cloreto de potássio, apresentado na Figura 4.13, exibem padrão semelhante ao sulfato de potássio, segundo comparação com a carta cristalográfica 70-1488, apresentada na Figura 4.7. A quantidade de sulfato de potássio precipitada está relacionada à concentração inicial dos sais cloreto de potássio e sulfato de amônio na solução. O sulfato de potássio também foi obtido por Glabisz, Kic e Grzmil (1992) a partir da solução inicial contendo 20% (massa) de cloreto de potássio e 30% (massa) de sulfato de amônio a 20°C. O trabalho de Goncharik, Pinaev e Aleksandrovich (1992) mostrou que à medida que aumenta a concentração inicial de sulfato de amônio na solução, a quantidade de sulfato de potássio na fase sólida aumenta. Como apresentado no item 2.3 da revisão bibliográfica, para a precipitação do sal sulfato de potássio é mais favorável à utilização de cloreto de potássio em excesso do que de sulfato de amônio em excesso (ETTOUNEY, 2006).

#### **4.1.2.3 Solubilidade dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 25°C determinada pelo método alternativo**

Na Tabela 4.7 estão apresentados os resultados da solubilidade experimental dos solutos no sistema ternário água-sulfato de amônio-cloreto de potássio a 25°C pelo método alternativo (método sintético), seguindo procedimento experimental descrito no item 3.2.2.3. Essa metodologia foi considerada por apresentar uma medida rápida na determinação da solubilidade experimental dos solutos. Esse método apresenta como desvantagem a subestimação da solubilidade, sendo que próximo da saturação à dissolução é lenta (MYERSON, 2001).

**Tabela 4.7:** Solubilidade experimental (média) dos solutos no sistema ternário água-sulfato de amônio-cloreto de potássio na temperatura de 25°C pelo método alternativo, sendo  $w$  a solubilidade experimental média (fração mássica) e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.

$w$ KCl	$w$ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$w$ H <sub>2</sub> O	$\sigma_{\text{médio}}$ (%)
0,098	0,087	0,815	0,00071

#### 4.1.3 Determinação da solubilidade dos solutos no sistema quaternário

O limite de detecção dos métodos (descrito na Metodologia, item 3.2.3) para determinar os íons presentes na fase sólida foi de 1%. A Tabela 4.8 apresenta as quantidades utilizadas de água, etanol, cloreto de potássio e de sulfato de amônio nos experimentos realizados para a determinação da solubilidade. A quantidade de etanol variou em cada ensaio experimental.

**Tabela 4.8:** Quantidades utilizadas de água, etanol, cloreto de potássio e de sulfato de amônio, sendo  $m$  a massa em gramas.

Ensaio	$m$ água (g)	$m$ etanol (g)	$m$ KCl (g)	$m$ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)
1	205,00	25,01	22,5	19,94
2	205,00	62,44	22,5	19,94
3	205,03	102,82	22,5	19,94
4	205,01	143,52	22,5	19,94
5	205,01	184,52	22,5	19,94
6	205,00	205,00	22,5	19,94
7	205,01	410,02	22,5	19,94
8	205,01	615,04	22,5	19,94

A Tabela 4.9 apresenta a massa de sólido precipitado em relação à quantidade de etanol utilizada. Aumentando a quantidade de etanol aumenta-se a quantidade de sólido precipitado até o ensaio 5. Nos ensaios 6 a 8 ocorrem variações nas massas, que poderiam ser explicadas devido à massa perdida na filtração, lavagem e secagem do sólido. A Tabela 4.10 apresenta a solubilidade dos solutos no sistema quaternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio-etanol na temperatura de 25°C. O produto final obtido contém o sal sulfato de potássio em maior proporção em relação ao cloreto de amônio, que permanece solúvel por apresentar maior solubilidade (vide Tabela 2.6).

**Tabela 4.9:** Quantidade de sólido precipitado em relação à quantidade de etanol utilizada, sendo  $m$  a massa em gramas e  $w$  a fração mássica de etanol no solvente (água-etanol).

Ensaio	$w$ etanol no solvente	$m$ sólido (g)
1	0,109	10,29
2	0,233	18,86
3	0,334	22,24
4	0,412	23,12
5	0,474	24,40
6	0,500	24,03
7	0,667	25,45
8	0,750	24,95

A redução da solubilidade pela presença do etanol na solução, efeito *salting out*, ocorre pela diminuição da hidratação dos íons menos solúveis (potássio e sulfato), precipitando o sal sulfato de potássio (GONCHARIK; PINAEV; ALEKSANDROVICH, 1993).

**Tabela 4.10:** Solubilidade dos solutos no sistema quaternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio-etanol na temperatura de 25°C, sendo  $w$  a fração mássica.

Ensaio	$w$ $\text{NH}_4^+$	$w$ $\text{SO}_4^{2-}$	$w$ $\text{K}^+$	$w$ $\text{Cl}^-$
1	0,020	0,036	0,026	0,041
2	0,018	0,016	0,011	0,036
3	0,015	0,010	0,004	0,032
4	0,013	0,010	0,000	0,029
5	0,012	0,004	0,003	0,026
6	0,011	0,004	0,003	0,024
7	0,008	0,002	0,001	0,016
8	0,006	0,001	0,001	0,013

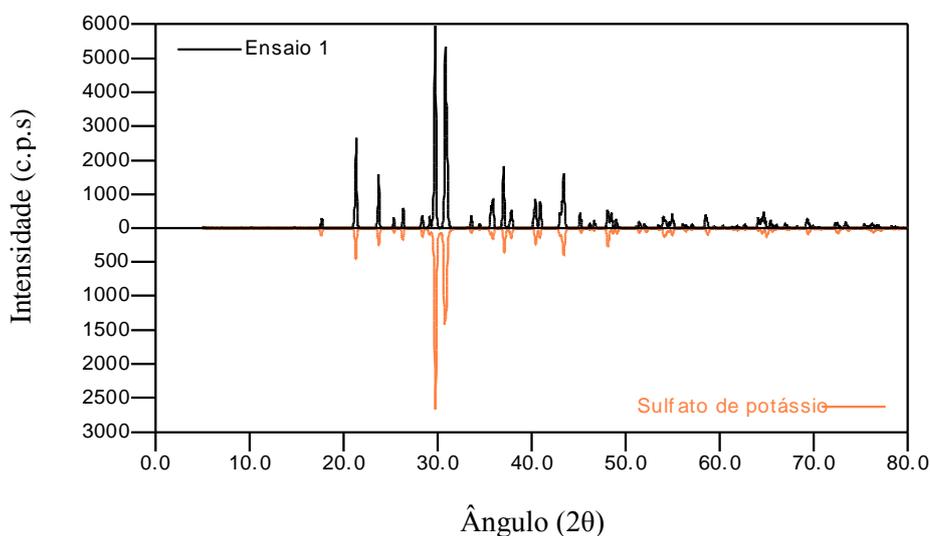
A Tabela 4.11 apresenta a quantidade (em porcentagem) dos íons presentes no sólido precipitado e a pureza do sulfato de potássio. A pureza foi determinada através da razão da massa de sulfato de potássio presente no sólido precipitado e a massa total de sólido precipitado (Tabela 4.9). A massa de sulfato de potássio foi obtida pela soma da quantidade dos íons potássio e sulfato presentes no sólido precipitado. A porcentagem do íon cloreto é menor do que 1% e a maior quantidade do íon amônio presente é igual a 2,11%. Portanto, os íons predominantes são o sulfato e o potássio. A especificação internacional do sulfato de potássio comercial importado, grau fertilizante, apresenta teor de 50,0% a 52,4% (51,5% típico) de  $\text{K}_2\text{O}$  e de 1,5% (2,0% típico) de  $\text{Cl}^-$  (SAUCHELLI, 1963).

**Tabela 4.11:** Quantidade (em porcentagem mássica) dos íons presentes no sólido precipitado e a pureza do sulfato de potássio.

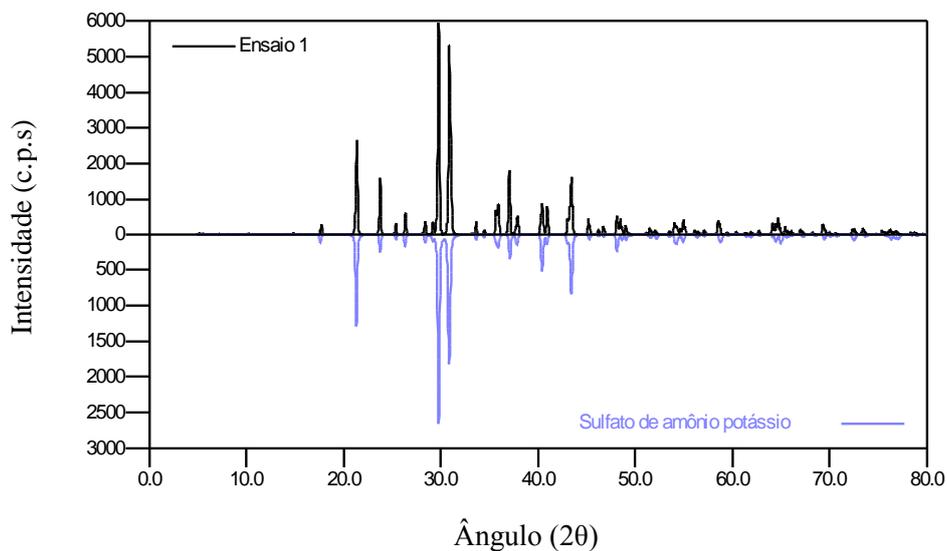
Ensaio	% NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	% SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	% K <sup>+</sup>	% Cl <sup>-</sup>	Pureza (%)
1	1,85	49,07	48,00	0,48	97,07
2	1,68	51,58	45,56	0,48	97,14
3	1,92	50,32	46,72	0,50	97,04
4	2,05	46,03	51,03	0,49	97,06
5	2,11	52,15	44,07	0,87	96,22
6	2,10	53,47	43,52	0,91	96,99
7	1,92	51,94	42,72	0,96	94,66
8	1,35	54,45	44,81	0,19	99,26

As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam os difratogramas relacionados ao Ensaio 1. As fases sólidas que apresentam a maior probabilidade de existir são o sulfato de potássio (carta cristalográfica 83-681) e o sulfato de amônio potássio (carta cristalográfica 87-2359).

**Figura 4.14:** Difratograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 1, em que a massa de etanol utilizada era igual a 0,1219 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (83-681) do sulfato de potássio.

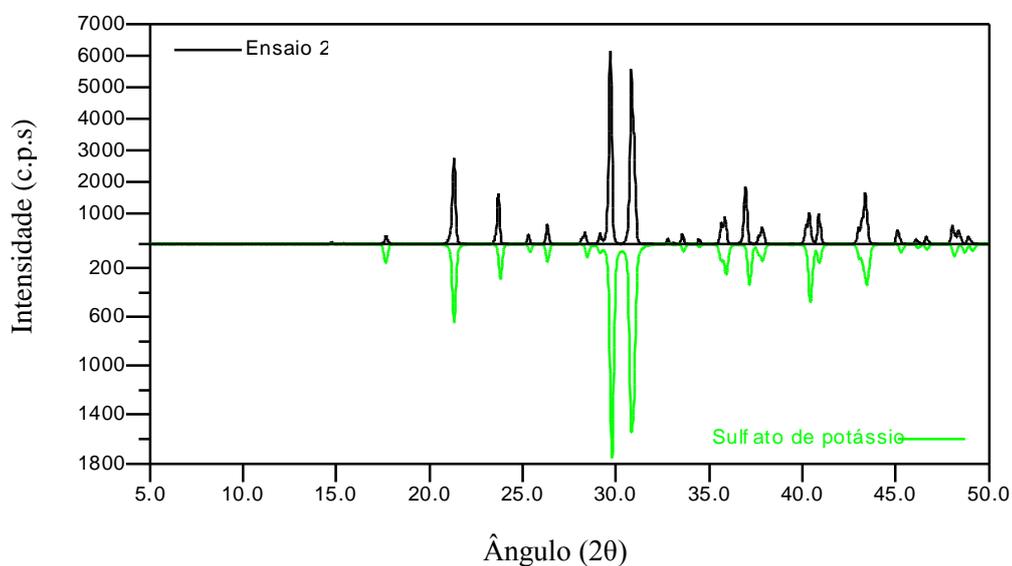


**Figura 4.15:** Difratograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 1, em que a massa de etanol utilizada era igual a 0,1219 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (87-2359) do sulfato de amônio potássio.

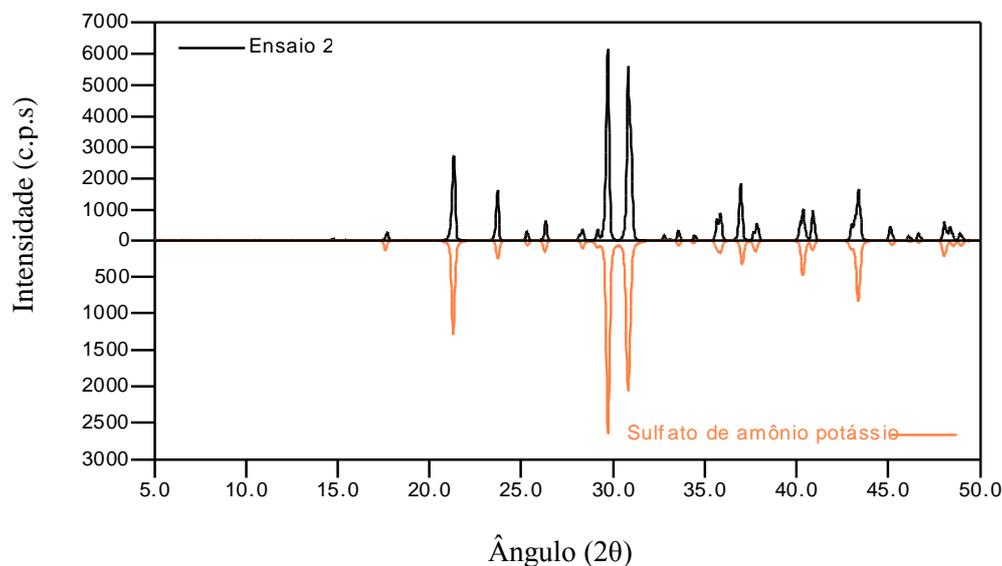


As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam os difratogramas relacionados ao Ensaio 2. As fases sólidas que apresentam a maior probabilidade de existir são o sulfato de potássio (carta cristalográfica 44-1414) e o sulfato de amônio potássio (carta cristalográfica 87-2358).

**Figura 4.16:** Difratograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 2, em que a massa de etanol utilizada era igual a 0,3044 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (44-1414).

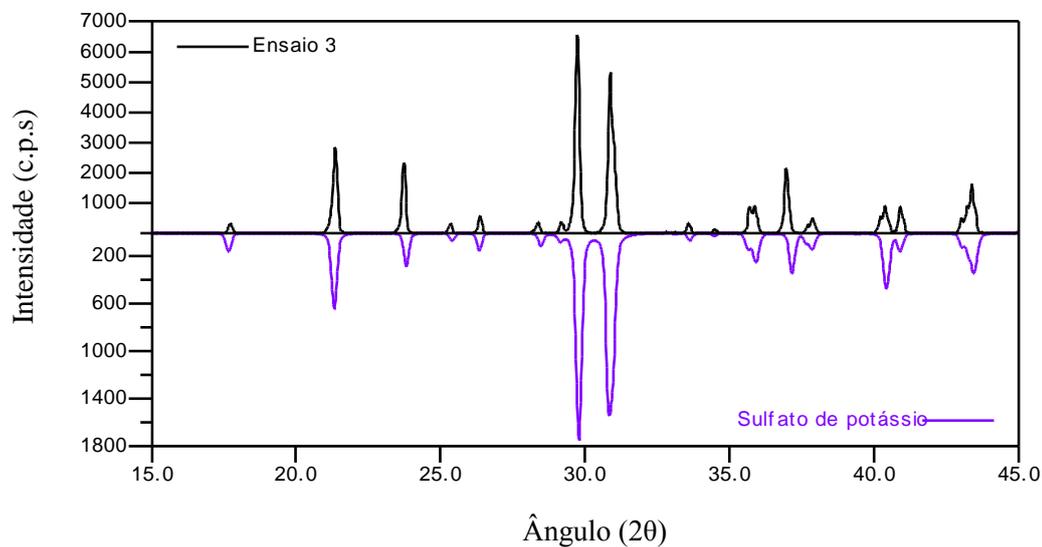


**Figura 4.17:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 2, em que a massa de etanol utilizada era igual a 0,3044 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (87-2358).

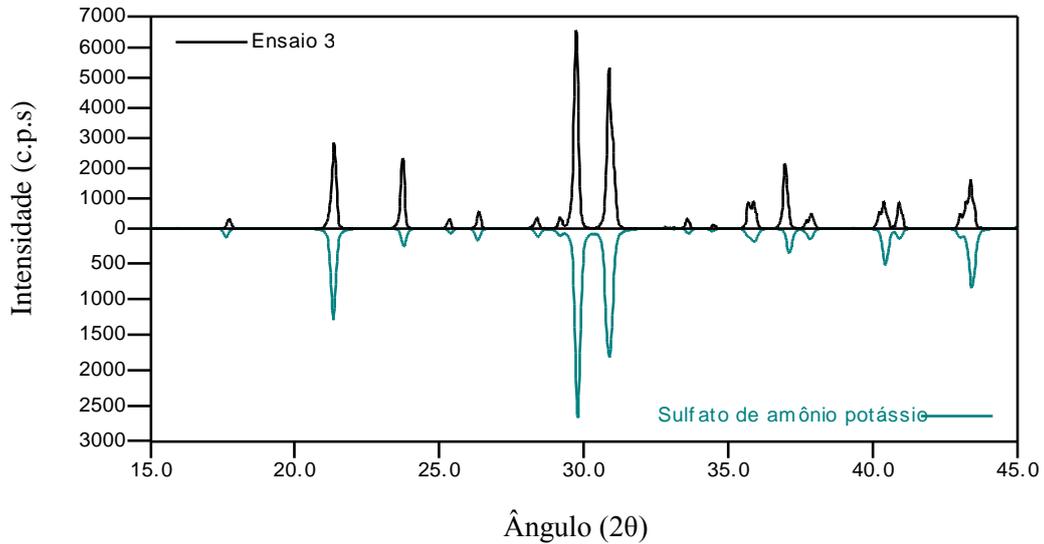


As Figuras 4.18 e 4.19 apresentam os difratoogramas relacionados ao Ensaio 3. As fases sólidas que apresentam a maior probabilidade de existir são o sulfato de potássio (carta cristalográfica 44-1414) e o sulfato de amônio potássio (carta cristalográfica 87-2359).

**Figura 4.18:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 3, em que a massa de etanol utilizada era igual a 0,5 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (44-1414).

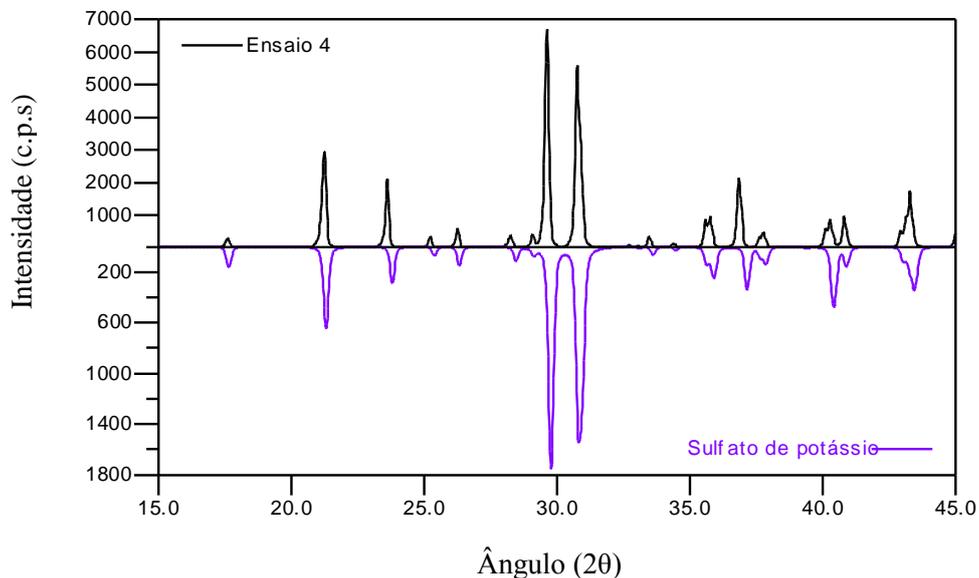


**Figura 4.19:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 3, em que a massa de etanol utilizada era igual a 0,5 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (87-2359).

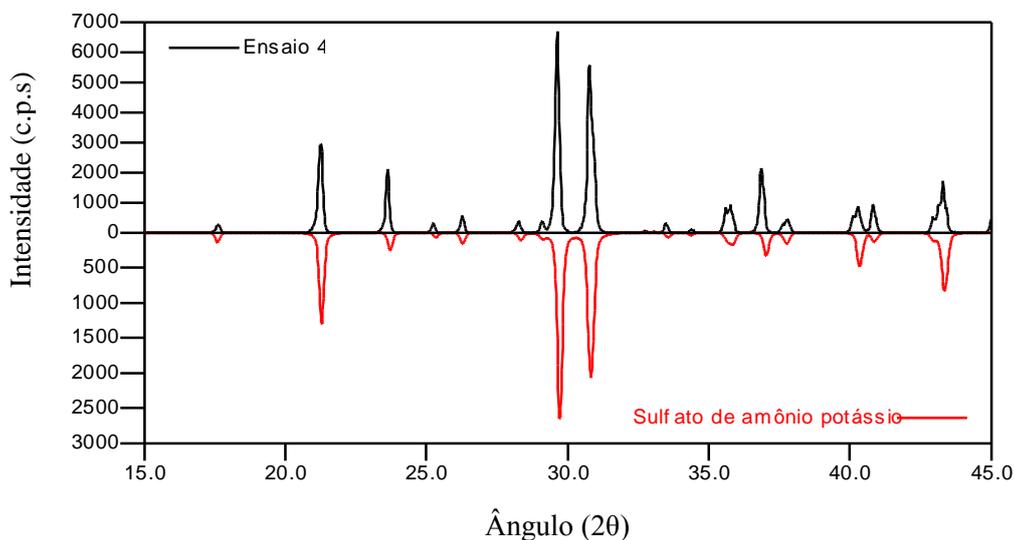


As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam os difratoogramas relacionados ao Ensaio 4. As fases sólidas que apresentam a maior probabilidade de existir são o sulfato de potássio (carta cristalográfica 44-1414) e o sulfato de amônio potássio (carta cristalográfica 87-2358).

**Figura 4.20:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 4, em que a massa de etanol utilizada era igual a 0,7 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (44-1414).

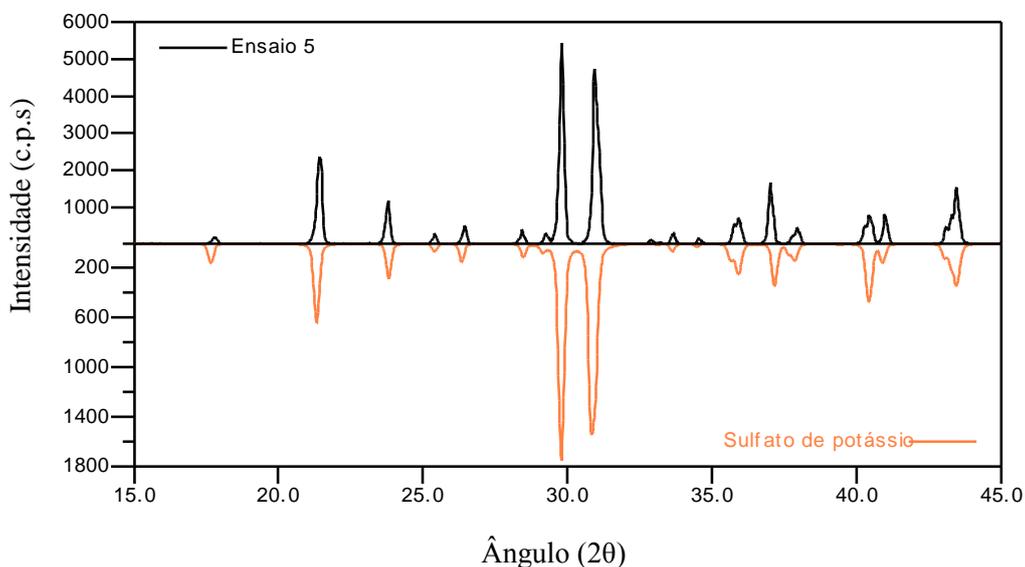


**Figura 4.21:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 4, em que a massa de etanol utilizada era igual a 0,7 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (87-2358).

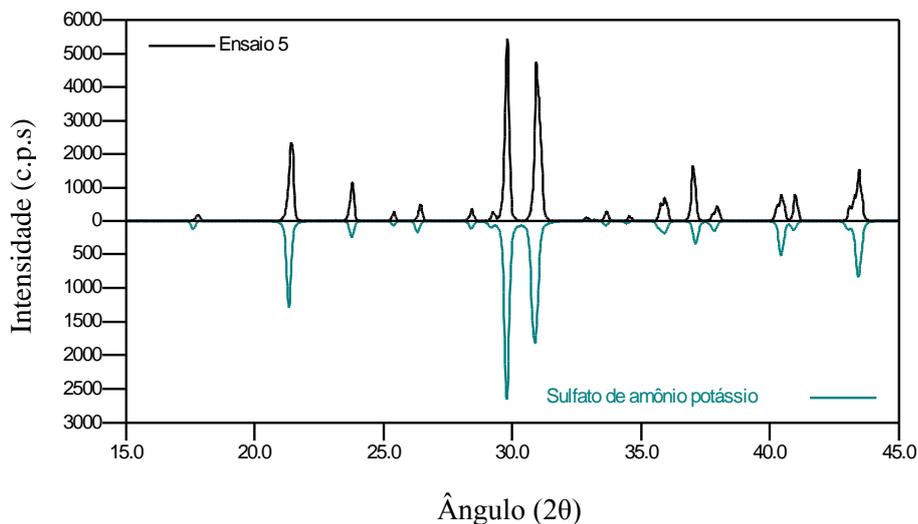


As Figuras 4.22 e 4.23 apresentam os difratoogramas relacionados ao Ensaio 5. As fases sólidas que apresentam a maior probabilidade de existir são o sulfato de potássio (carta cristalográfica 44-1414) e o sulfato de amônio potássio (carta cristalográfica 87-2359).

**Figura 4.22:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 5, em que a massa de etanol utilizada era igual a 0,9 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (44-1414).

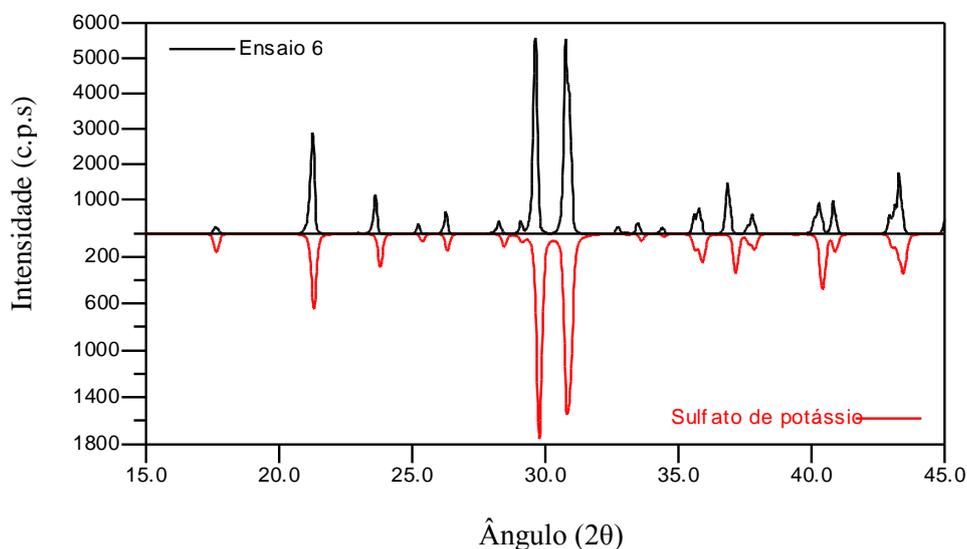


**Figura 4.23:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 5, em que a massa de etanol utilizada era igual a 0,9 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (87-2359).

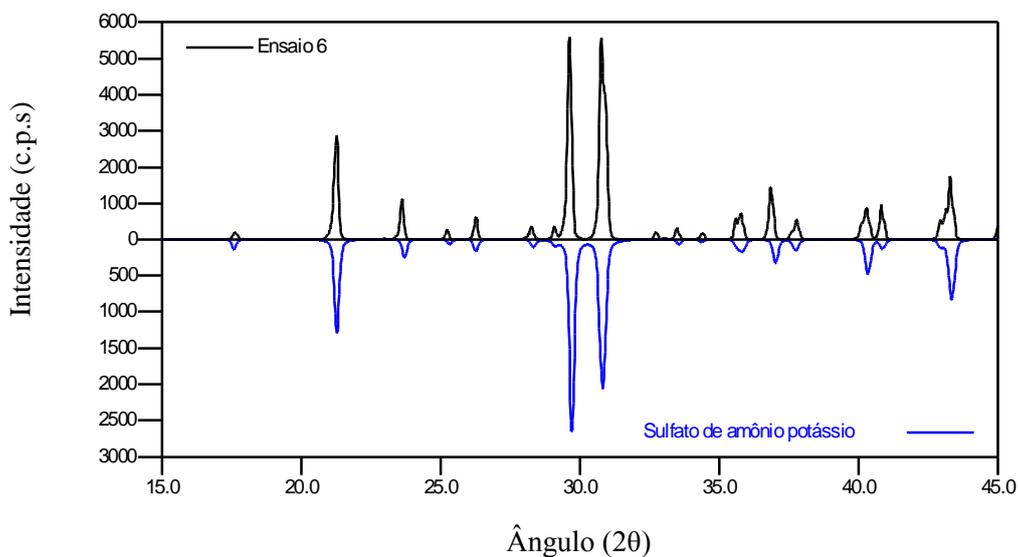


As Figuras 4.24 e 4.25 apresentam os difratogramas relacionados ao Ensaio 6. As fases sólidas que apresentam a maior probabilidade de existir são o sulfato de potássio (carta cristalográfica 44-1414) e o sulfato de amônio potássio (carta cristalográfica 87-2358).

**Figura 4.24:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 6, em que a massa de etanol utilizada era igual a 1,0 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (44-1414).

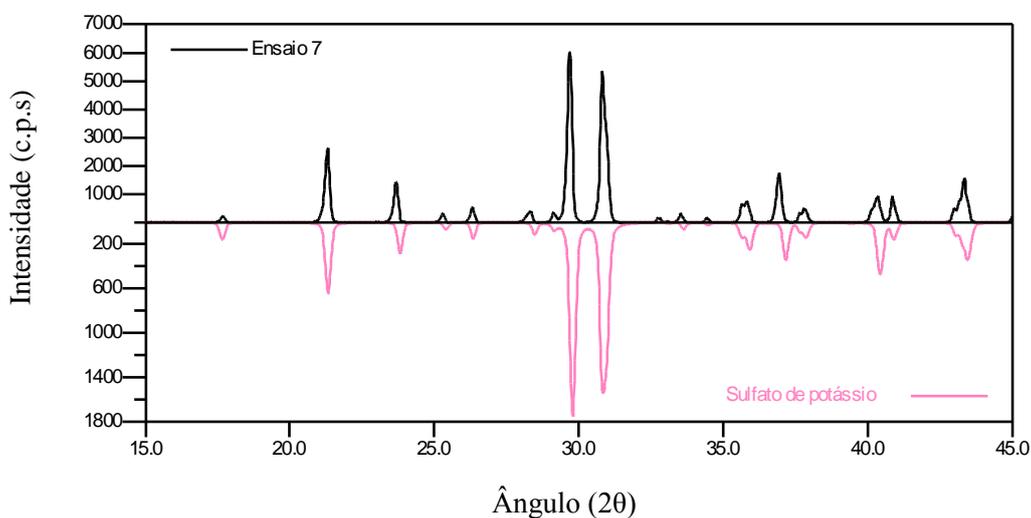


**Figura 4.25:** Difratograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 6, em que a massa de etanol utilizada era igual a 1,0 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (87-2358).

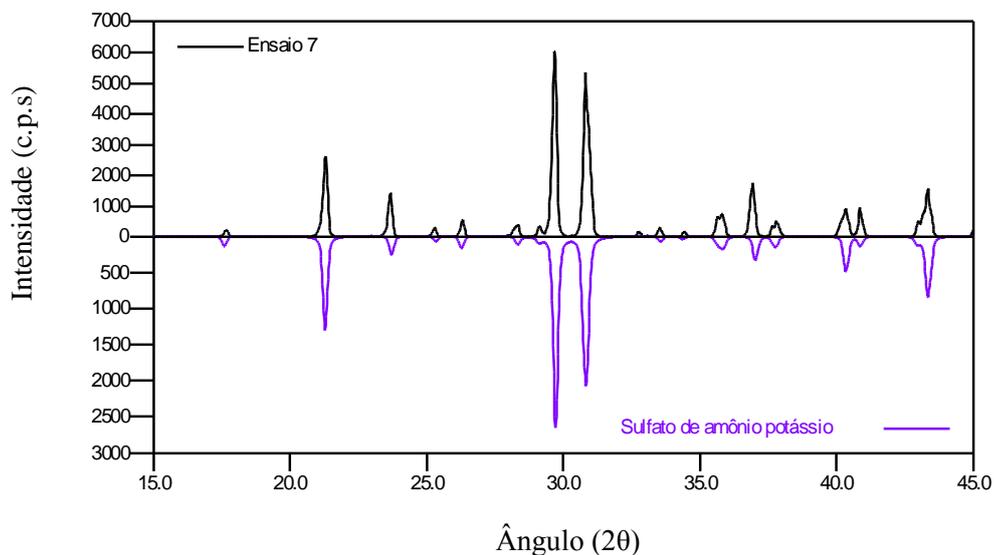


As Figuras 4.26 e 4.27 apresentam os difratogramas relacionados ao Ensaio 7. As fases sólidas que apresentam a maior probabilidade de existir são o sulfato de potássio (carta cristalográfica 44-1414) e o sulfato de amônio potássio (carta cristalográfica 87-2358).

**Figura 4.26:** Difratograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 7, em que a massa de etanol utilizada era igual a 2,0 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (44-1414).

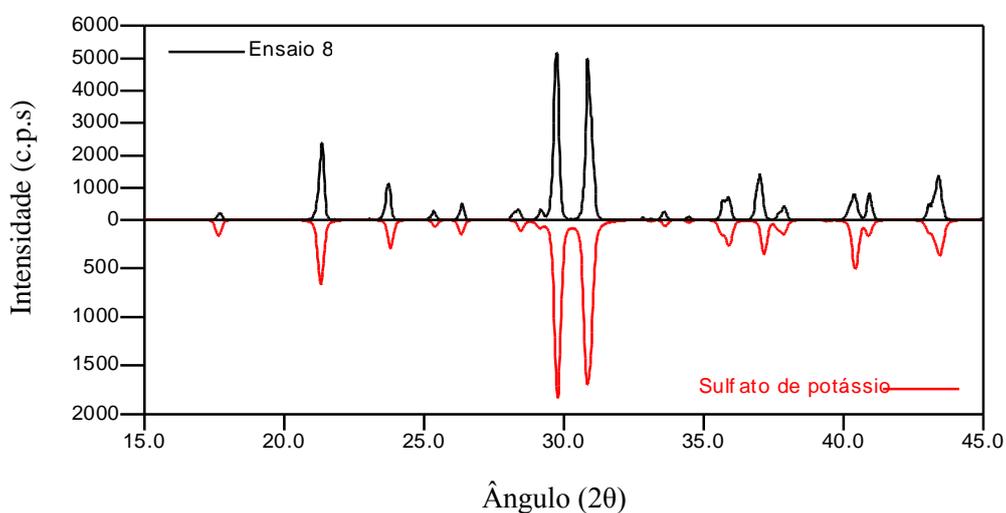


**Figura 4.27:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 7, em que a massa de etanol utilizada era igual a 2,0 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (87-2358).

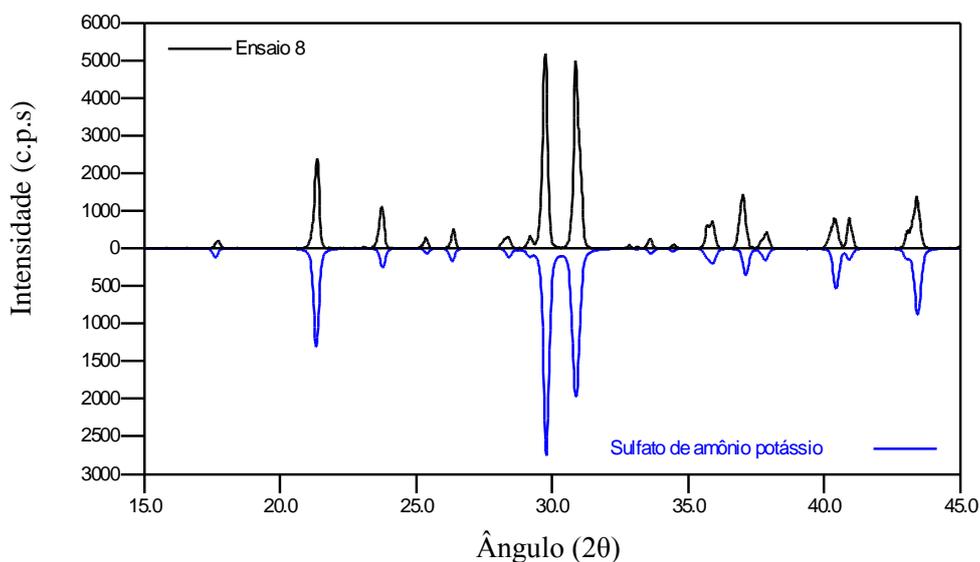


As Figuras 4.28 e 4.29 apresentam os difratogramas relacionados ao Ensaio 8. As fases sólidas que apresentam a maior probabilidade de existir são o sulfato de potássio (carta cristalográfica 44-1414) e o sulfato de amônio potássio (carta cristalográfica 87-2359).

**Figura 4.28:** Difratoograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 8, em que a massa de etanol utilizada era igual a 3,0 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (44-1414).



**Figura 4.29:** Difratograma do sal precipitado, relacionado ao Ensaio 8, em que a massa de etanol utilizada era igual a 3,0 vezes a massa de água, comparado com a carta cristalográfica (87-2359).



Os difratogramas apresentados nas Figuras 4.14 a 4.29 referentes aos sólidos obtidos nos Ensaio 1 a 8 do sistema água-cloreto de potássio-sulfato de amônio-etanol na temperatura de 25°C mostram que as fases sólidas predominantes são o sulfato de amônio potássio e o sulfato de potássio. A diferença entre o sulfato de amônio potássio presente nas cartas cristalográficas 87-2358 e 87-2359 está relacionada aos valores dos parâmetros de rede e nas cartas cristalográficas 83-681 e 44-1414 referente ao sulfato de potássio está relacionada aos valores dos parâmetros de rede. As análises dos íons da fase sólida precipitada por via úmida, espectrometria de absorção atômica, colorimetria e turbidimetria, presentes na Tabela 4.11, mostram que o sólido predominante foi o sulfato de potássio. A quantidade do íon potássio presente no sólido precipitado variou de 42,72% a 51,03% e a do íon sulfato variou de 46,03% a 54,45%. A análise química (Tabela 4.11) apresentou resultados mais confiáveis do que a análise dos difratogramas (Figuras 4.14 a 4.29), pois cada íon foi determinado separadamente e o limite de detecção dos métodos foi de 1%, além da solubilidade do sulfato de potássio ser menor do que a dos outros sais (cloreto de potássio, sulfato de amônio e cloreto de amônio) na solução. Sendo assim, o sulfato de potássio está em maior quantidade na fase sólida. A presença dos íons cloreto e amônio no sólido precipitado, apesar desses íons estarem presentes em menor quantidade, podem ter interferido na análise dos difratogramas.

Outro fator que pode ter interferido na análise dos difratogramas é a possibilidade de um determinado sólido ter precipitado em estruturas cristalinas diferentes (polimorfismo). Os diferentes polimorfos de uma substância são quimicamente idênticos, mas apresentam as propriedades físicas diferentes (MULLIN, 2001).

#### **4.1.4 Comparação entre os diferentes métodos experimentais para a determinação da solubilidade dos solutos a 25°C**

A solubilidade dos solutos nos sistemas binários água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio na temperatura de 25°C foi determinada pelos métodos da diferença de massa e método da curva de calibração (pelo índice de refração), descritos nos itens 3.2.1.2 e 3.2.1.3. A solubilidade determinada pelo método da diferença de massa apresentou menores desvios relativos médios para os sistemas água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio. O desvio relativo médio foi igual a 0,71% para o sistema água-cloreto de potássio e igual a 0,45% para o sistema água-sulfato de amônio. O método da curva de calibração apresentou desvio relativo médio igual a 3,20% para o sistema água-cloreto de potássio e igual a 1,02% para o sistema água-sulfato de amônio. Os experimentos levam várias fontes de erros possíveis, como os erros de amostragem e os erros do método analítico, ocasionando essa diferença nos valores do desvio relativo médio entre os métodos experimentais utilizados na determinação da solubilidade.

A curva de calibração apresenta a relação entre o índice de refração (média) e a fração mássica (média) na temperatura de 30°C. As figuras referentes às curvas de calibração (Figuras 4.1 e 4.2) apresentam o coeficiente de correlação muito próximo de 1, ou seja, o modelo linear explica bem as variações de  $y$ . O método da curva de calibração pode ser utilizado para sistemas simples (soluto-solvente ou soluto-solventes) ou complexos (solutos-solvente ou solutos-solventes), enquanto o método da diferença de massa é utilizado para sistemas simples (soluto-solvente ou soluto-solventes).

A solubilidade dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 25°C foi determinada pelos métodos experimentais, descritos nos itens 3.2.2.2 e 3.2.2.3. A solubilidade dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio pelo método sintético (método alternativo), adicionando uma quantidade de água conhecida em um intervalo de tempo até o desaparecimento do último cristal, que foi observado visualmente, essa metodologia pode subestimar a solubilidade dos solutos, como

foi notado no dado de solubilidade experimental determinado quando comparado ao método da curva de calibração.

Segundo Myerson (2001) o método experimental mais adequado para determinar a solubilidade é preparar o sistema e deixá-lo em agitação durante o período de 4 horas a 24 horas, seguido da filtração da solução e secagem do sólido. Em seguida faz-se a análise química da fase sólida. Esse procedimento foi utilizado na determinação da solubilidade experimental dos solutos no sistema quaternário, descrito no item 3.2.3.

## 4.2 MODELOS TERMODINÂMICOS

### 4.2.1 Estimação pelos modelos termodinâmicos da solubilidade (equilíbrio sólido-líquido) dos solutos nos sistemas binários a 25°C

Na temperatura de 25°C, o valor do produto de solubilidade (equação (2.13) e (2.14)) foi de 8,716 e da solubilidade experimental (média) do cloreto de potássio, calculada pelo método da diferença de massa por apresentar menor desvio relativo médio em relação ao método da curva de calibração (item 4.1.1), foi de 35,66 gramas em 100 gramas de água (molalidade igual a  $4,78 \text{ (mol KCl} \cdot \text{kgH}_2\text{O)}^{-1}$ ). Na Tabela 4.12 estão apresentados os valores estimados, pelos diferentes modelos termodinâmicos, da solubilidade do cloreto de potássio em água, o desvio relativo (calculado em relação ao valor observado experimentalmente) e a força iônica ( $I$ ) máxima admissível para cada modelo termodinâmico. Os modelos Pitzer e NRTL eletrólitos apresentaram o menor desvio relativo em relação aos outros modelos termodinâmicos, pois são modelos que consideram um método termodinâmico rigoroso para o cálculo do coeficiente de atividade. Os modelos aplicados (equação de Güntelberg, equação de Davies, Lei de Debye-Hückel estendida, Bromley e Meissner) apresentam limitações, pois não apresentam parâmetros energéticos de interação que englobam todas as interações presentes na solução, cátion-ânion, cátion-cátion, ânion-cátion, ânion-ânion, cátion-solvente, solvente-cátion, ânion-solvente e solvente-ânion. Esses modelos são de contribuição de longo alcance. A força iônica da solução apresenta maior valor em relação à força iônica máxima, apresentada nas Tabelas 3.1 e 4.12, referente aos seguintes modelos termodinâmicos, equação de Güntelberg, equação de Davies e da Lei de Debye-Hückel estendida.

**Tabela 4.12:** Valores estimados, pelos modelos termodinâmicos, da solubilidade a 25°C do cloreto de potássio em água, o desvio relativo ( $DR$ ), calculado em relação ao valor observado experimentalmente, e a força iônica ( $I$ ) máxima admissível para cada modelo termodinâmico.

Modelos	molalidade KCl (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )	$DR$ (%)	$I$
Güntelberg	4,26	10,84	0,05 – 0,10 (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ) <sup>j,k</sup>
Davies	0,79	83,41	0,50 (mol·dm <sup>-3</sup> ) <sup>h</sup>
Debye-Hückel estendida	5,37	12,33	0,10 (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ) <sup>g</sup>
Bromley	4,98	4,16	6,00 (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ) <sup>i</sup>
Meissner	5,08	6,27	20,00 (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ) <sup>i</sup>
Pitzer	4,78	0,01	6,00 (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ) <sup>i</sup>
NRTL eletrólitos	4,79	0,10	

<sup>g</sup> Obtido em Thomsen (1997); <sup>h</sup> Obtido em Letcher (2007); <sup>i</sup> Obtido em Thomsen (2009); <sup>j</sup> Obtido em Sørensen (1989); <sup>k</sup> Obtido em Zemaitis Jr et al. (1986).

Na temperatura de 25°C, o valor do produto de solubilidade foi de 2,306 e da solubilidade experimental (média) calculada do sulfato de amônio foi igual a 76,09 gramas em 100 gramas de água (molalidade igual a 5,76 (mol (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·(kgH<sub>2</sub>O)<sup>-1</sup>)). A solubilidade utilizada foi calculada pelo método da diferença de massa por apresentar menor desvio relativo médio em relação ao método da curva de calibração (item 4.1.1).

Na Tabela 4.13 estão apresentados os valores estimados, pelos modelos termodinâmicos, da solubilidade do sulfato de amônio em água e o desvio relativo (calculado em relação ao valor observado experimentalmente). O modelo NRTL eletrólitos apresentou o menor desvio relativo em relação aos outros modelos termodinâmicos. O valor calculado da força iônica da solução é igual a 17,27 (mol (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·(kgH<sub>2</sub>O)<sup>-1</sup>). A força iônica do sistema água-sulfato de amônio apresentou valor maior do que a do sistema água-cloreto de potássio. Os modelos de Bromley e Meissner apresentaram os maiores desvios em relação aos outros modelos termodinâmicos, sendo que esses modelos apresentam menor sensibilidade em relação à força iônica. A força iônica da solução foi menor do que a força iônica referente ao modelo de Meissner, mas esse modelo apresentou desvio relativo igual a 121,74%. A força iônica da solução apresenta maior valor em relação a força iônica máxima, apresentada nas Tabelas 3.1 e 4.12, referente aos seguintes modelos termodinâmicos, equação de Güntelberg, equação de Davies, Lei de Debye-Hückel estendida, modelo de Bromley e modelo de Pitzer.

**Tabela 4.13:** Valores estimados, pelos modelos termodinâmicos, da solubilidade a 25°C do sulfato de amônio em água e o desvio relativo ( $DR$ ), calculado em relação ao valor observado experimentalmente.

Modelos	molalidade $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ( $\text{mol sal} \cdot (\text{kgH}_2\text{O})^{-1}$ )	$DR$ (%)
Güntelberg	2,08	63,85
Davies	0,00001	100
Debye-Hückel estendida	5,08	11,79
Bromley	33,26	477,53
Meissner	12,77	121,74
Pitzer	5,16	10,45
NRTL eletrólitos	5,79	0,54

#### 4.2.2 Estimação pelos modelos termodinâmicos da solubilidade (equilíbrio sólido-líquido) dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 25°C

A solubilidade experimental dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio na temperatura de 25°C foi determinada pelo método da curva de calibração (pelo índice de refração). Os resultados da solubilidade experimental dos solutos foram confrontados com os previstos pelos modelos termodinâmicos: equação de Güntelberg, equação de Davies, lei de Debye-Hückel estendida, modelo de Bromley multicomponentes, modelo de Meissner multicomponentes, modelo de Pitzer e modelo NRTL eletrólitos. O valor do produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) do cloreto de potássio é igual a 8,716 e do sulfato de amônio é igual a 2,306, calculado pelas equações (2.13) e (2.14).

Na Tabela 4.14 estão apresentados os resultados da solubilidade experimental e da força iônica do sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio na temperatura de 25°C. O valor da força iônica depende da composição da solução. Cada linha da Tabela 4.14 apresenta os ensaios experimentais referentes ao sistema ternário segundo nomenclatura apresentada no item 3.2.2.2: Ensaio 1 (soluções 5% KCl), Ensaio 2 (10% KCl), Ensaio 3 (20%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), Ensaio 4 (15% KCl), Ensaio 5 (15%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), Ensaio 6 (10%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), Ensaio 7 (20% KCl) e Ensaio 8 (5%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). Os ensaios estão apresentados em ordem crescente de molalidade do cloreto de potássio.

**Tabela 4.14:** Resultados da solubilidade experimental (exp.) e da força iônica ( $I$ ) das soluções a 25°C.

Ensaio	molalidade KCl exp. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )	molalidade (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> exp. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )	$I$ (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )
1	0,71	4,89	15,37
2	1,49	2,12	7,84
3	1,98	1,89	7,65
4	2,37	1,55	7,03
5	2,42	1,33	6,43
6	3,16	0,84	5,68
7	3,35	1,28	7,18
8	3,73	0,40	4,92

A força iônica da solução variou de 4,92 a 15,37 (mol sal·(kgH<sub>2</sub>O)<sup>-1</sup>), ou seja, apresentou valores maiores em relação a força iônica referente à equação de Güntelberg, equação de Davies e lei de Debye-Hückel estendida. A força iônica máxima admissível para os modelos termodinâmicos de Pitzer e Bromley multicomponentes apresenta valor maior em relação à força iônica das soluções referentes aos Ensaio 6 e 8, sinalizando que apenas para esses dois ensaios se poderia esperar uma boa previsão da solubilidade. O modelo de Meissner multicomponentes apresenta o valor da força iônica máxima maior em relação à força iônica das soluções de todos os ensaios, ou seja, não seria a força iônica da solução uma possível explicação para previsões de solubilidade com alto desvio em relação a valores experimentais observados. A força iônica máxima admissível para cada modelo termodinâmico foi apresentada na Tabela 3.1.

A equação de Güntelberg, a equação de Davies e a lei de Debye-Hückel estendida não correlacionaram de forma satisfatória os dados experimentais da solubilidade dos solutos. As equações não apresentam parâmetros energéticos de interação ajustáveis entre os íons. Os desvios relativos médios entre os resultados da solubilidade experimental e daquelas calculadas pelas equação de Güntelberg, equação de Davies e lei de Debye-Hückel estendida são iguais, respectivamente, a 114,11%, 85,84% e 201,01% referente ao cloreto de potássio, e 144,11%, 95,89% e 300,55% referente ao sulfato de amônio.

O modelo de Bromley multicomponentes apresenta como parâmetro energético de interação o parâmetro de Bromley ( $B_{12}$ ), que representa a interação entre os íons (cátion-ânion) presentes na solução. O modelo não apresenta as interações energéticas entre cátion-cátion, ânion-cátion, ânion-ânion, cátion-solvente, solvente-cátion, ânion-solvente e solvente-

ânion, sendo um modelo de contribuição de longo alcance. O modelo de Bromley multicomponentes não apresenta a contribuição de curto alcance relacionada à interação solvente-íon e íon-solvente, que é importante em altas forças iônicas (THOMSEN, 2009).

Os parâmetros energéticos de interação de Bromley utilizados neste trabalho foram ajustados, conforme descrito no item 3.3. Os valores dos parâmetros ajustados são: 0,0184  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o cloreto de potássio ( $B_{\text{KCl}}$ ), 0,0096  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o sulfato de amônio ( $B_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$ ) e 0,2668  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o sulfato de potássio ( $B_{\text{K}_2\text{SO}_4}$ ) e o desvio padrão, apresentado na equação (3.1), entre os dados da solubilidade experimental e da estimada é igual a 79,91%. O desvio relativo médio entre os dados da solubilidade experimental e da estimada referente ao cloreto de potássio é igual a 21,27% e referente ao sulfato de amônio é igual a 34,17%. Da mesma forma que os três modelos anteriores, o modelo de Bromley multicomponentes também não correlacionou de forma satisfatória a solubilidade experimental dos solutos.

O modelo de Meissner multicomponentes apresenta como parâmetro energético de interação o parâmetro de Meissner ( $q_{12}$ ), que representa as interações energéticas entre os íons, cátion-ânion, presentes na solução. O modelo não apresenta as interações energéticas cátion-cátion, ânion-cátion, ânion-ânion, cátion-solvente, solvente-cátion, ânion-solvente e solvente-ânion, sendo um modelo de contribuição de longo alcance.

Os parâmetros energéticos de interação de Meissner utilizados neste trabalho foram ajustados, conforme descrito no item 3.3. O valor de ambos os parâmetros ajustados ( $q_{\text{KCl}}$  e  $q_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ ) foram iguais a zero. O desvio padrão, apresentado na equação (3.1), entre os dados da solubilidade experimental e da estimada é igual a 295,59%. O desvio relativo médio entre os dados da solubilidade experimental e da estimada referente ao cloreto de potássio é igual a 107,66% e referente ao sulfato de amônio é igual a 91,07%. Analogamente aos modelos anteriores, também o modelo de Meissner multicomponentes não correlacionou de forma satisfatória os dados experimentais da solubilidade dos solutos.

Devido aos parâmetros energéticos de interação entre as várias espécies químicas presentes nas soluções, os modelos de Bromley multicomponentes e Meissner multicomponentes estimaram a solubilidade dos solutos referentes aos sistemas binários como sendo a solubilidade dos solutos no sistema ternário.

Os desvios relativos médios entre os resultados da solubilidade experimental e da calculada pelos modelos de Pitzer e NRTL eletrólitos são iguais, respectivamente a 5,55% e 16,10% referente ao cloreto de potássio, e 28,76% e 39,31% referente ao sulfato de amônio.

O Apêndice C apresenta as tabelas referentes aos resultados da solubilidade dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio na temperatura de 25°C estimados pelos modelos termodinâmicos.

#### 4.2.2.1 Estimação da solubilidade dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 25°C pelo método alternativo

Para a estimação da solubilidade dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 25°C pelo método alternativo, descrito no item 3.2.2.3, o modelo de Bromley multicomponentes foi escolhido por apresentar poucos parâmetros energéticos de interação e por apresentar menor desvio relativo médio em relação ao modelo de Meissner multicomponentes.

A Tabela 4.15 apresenta a fração mássica de água calculada pelo modelo de Bromley multicomponentes utilizando os parâmetros energéticos de interação de Bromley obtidos na literatura. A quantidade de água necessária para saturar o sistema foi determinada pelo modelo de Bromley multicomponentes, desenvolvido na planilha do Microsoft Office Excel<sup>®</sup> 2010, utilizando o Solver<sup>®</sup> e o método numérico (gradiente reduzido generalizado não linear), considerando o índice de saturação do sulfato de potássio, equação (2.102), igual a 1.

**Tabela 4.15:** Solubilidade calculada dos solutos no sistema ternário água-sulfato de amônio-cloreto de potássio na temperatura de 25°C pelo modelo de Bromley multicomponentes, utilizando os parâmetros energéticos de interação de Bromley obtidos na literatura e o desvio relativo ( $DR$ ), sendo  $w$  a fração mássica.

$w$ KCl experimental	$w$ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> experimental	$w$ H <sub>2</sub> O calculada	$DR$ (%)
0,138	0,122	0,740	9,21

A fim de se obter um resultado com menor desvio relativo, o parâmetro de Bromley do sulfato de potássio ( $B_{K_2SO_4}$ ) foi ajustado, conforme descrito no item 3.4. O valor do parâmetro de Bromley do sulfato de potássio ( $B_{K_2SO_4}$ ) ajustado é igual a zero.

A quantidade de água utilizada para saturar o sistema foi determinada considerando o parâmetro de Bromley do sulfato de potássio igual a zero e o índice de saturação do sulfato de potássio igual a 1 ( $IS = 1$ ) utilizando o Solver<sup>®</sup> do Excel<sup>®</sup> 2010 e o método numérico

(gradiente reduzido generalizado não linear). A Tabela 4.16 apresenta a fração mássica de água calculada a 25°C pelo modelo de Bromley multicomponentes e o desvio relativo considerando o parâmetro de Bromley do sulfato de potássio igual a zero.

**Tabela 4.16:** Solubilidade calculada dos solutos no sistema ternário água-sulfato de amônio-cloreto de potássio na temperatura de 25°C pelo modelo de Bromley multicomponentes, considerando o parâmetro energético de interação de Bromley do sulfato de potássio igual a zero e o desvio relativo (*DR*), sendo *w* a fração mássica.

<i>w</i> KCl experimental	<i>w</i> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> experimental	<i>w</i> H <sub>2</sub> O calculada	<i>DR</i> (%)
0,100	0,089	0,811	0,46

#### 4.2.2.2 Comparação entre a estimação do ESL dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio pelos diferentes modelos termodinâmicos

O modelo de Pitzer apresentou o menor desvio relativo médio entre os dados experimentais de solubilidade, obtido pelo método da curva de calibração (pelo índice de refração), e calculada para o cloreto de potássio, igual a 5,55%, e para o sulfato de amônio, igual a 28,76%, quando comparado à equação de Güntelberg, à equação de Davies, à lei Debye-Hückel estendida, ao modelo de Meissner multicomponentes, ao modelo de Bromley multicomponentes e ao modelo NRTL eletrólitos. Nos modelos de Bromley e de Meissner multicomponentes foram ajustados os parâmetros de interação energética devido à alta força iônica da solução em relação à força iônica máxima desses modelos. Na equação de Güntelberg, na equação de Davies, na lei Debye-Hückel estendida, no modelo de Pitzer e no modelo NRTL eletrólitos, os parâmetros de interação energética não foram ajustados.

A quantidade de água utilizada para saturar o sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de potássio a 25°C, descrito no item 3.2.2.3, foi estimada pelo modelo de Bromley multicomponentes, apresentada nas Tabelas 4.15 e 4.16. A solubilidade experimental utilizada no desenvolvimento do processo foi determinada pelo método sintético (método alternativo), adicionando uma quantidade de água conhecida em um intervalo de tempo, essa metodologia foi considerada por apresentar uma medida rápida para ter um número viável para o desenvolvimento do processo, apesar dessa metodologia subestimar a

solubilidade, como foi notado no dado de solubilidade experimental determinado para o desenvolvimento do processo de produção de sulfato de potássio.

A solubilidade dos solutos no sistema ternário cloreto de potássio-sulfato de amônio-água a 25°C pelos métodos experimentais, descritos nos itens 3.2.2.2 e 3.2.2.3, utilizados foi comparada com a solubilidade estimada pelos modelos Pitzer e NRTL eletrólitos (sem ajustar os parâmetros energéticos de interação, utilizando o ASPEN PLUS<sup>®</sup>) e pelo modelo de Bromley multicomponentes (com os parâmetros energéticos de interação ajustados).

Os modelos Pitzer e NRTL eletrólitos preveem um ponto de transição (ponto invariante) onde está presente o sal sulfato de potássio, o que não se verifica nos dados de solubilidade experimental. O restante dos dados de solubilidade experimental tem um comportamento semelhante aos dados de solubilidade estimados pelo modelo de Pitzer, como se pode perceber na Figura 4.30.

O modelo de Bromley multicomponentes subestima os dados experimentais da solubilidade dos solutos no sistema ternário, com exceção do ponto referente ao Ensaio 8, apresentado na Tabela 4.14. O modelo de Bromley multicomponentes não prevê o ponto invariante, devido às suas limitações.

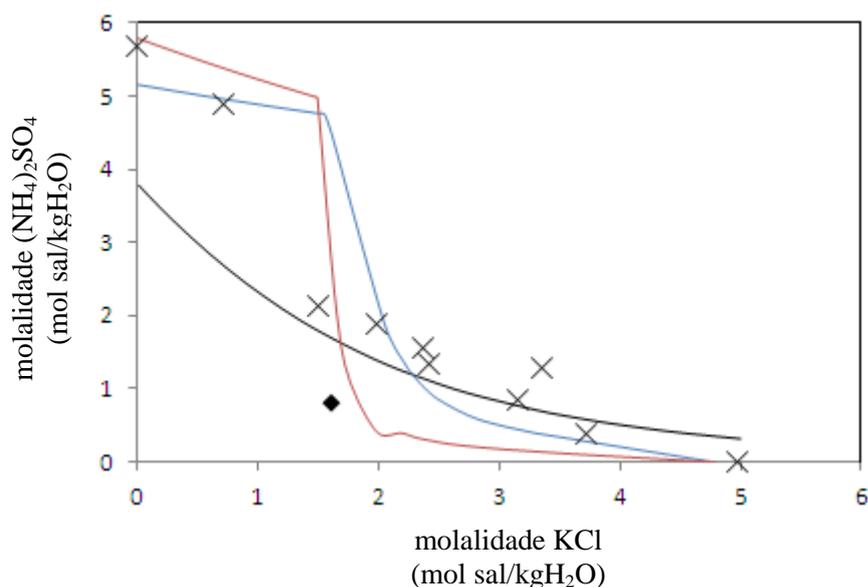
O dado de solubilidade dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 25°C utilizado no desenvolvimento do processo de produção de sulfato de potássio aproximou-se mais dos dados de solubilidade estimados pelo modelo NRTL eletrólitos, enquanto os dados de solubilidade experimentais obtido pelo método da curva de calibração se aproximaram mais dos dados de solubilidade estimados pelo modelo de Pitzer.

O difratograma referente à análise do sólido obtido da solução inicial contendo 10% de cloreto de potássio com adição de excesso de sulfato de amônio (Ensaio 2), presente na Figura 4.8, representa esse ponto invariante previsto pelos modelos Pitzer e NRTL eletrólitos, a fase sólida obtida pela análise do difratograma de raios X foi o sulfato de potássio. O trabalho de Goncharik, Pinaev e Aleksandrovich (1992) mostrou que à medida que aumenta a concentração inicial de sulfato de amônio na solução, a quantidade de sulfato de potássio na fase sólida aumenta.

Na Figura 4.30 estão apresentados os dados experimentais da solubilidade dos solutos obtidos pelos métodos experimentais, descritos nos itens 3.2.2.2 e 3.2.2.3, para o sistema cloreto de potássio-sulfato de amônio-água a 25°C e os calculados pelos modelos de Bromley multicomponentes, NRTL eletrólitos e pelo modelo de Pitzer. A molalidade experimental do sistema binário água-cloreto de potássio igual a 4,97 ( $\text{mol sal} \cdot (\text{kgH}_2\text{O})^{-1}$ ) e a do sistema

binário água-sulfato de amônio igual a  $5,68 \text{ (mol sal} \cdot \text{(kgH}_2\text{O)}^{-1})$ , foram também incluídas na Figura 4.30. A solubilidade experimental do soluto nos sistemas binários (água-sulfato de amônio e água-cloreto de potássio) foram determinada pelo método da curva de calibração (pelo índice de refração), descrito no item 3.2.1.2. A solubilidade do cloreto de potássio em água a  $25^\circ\text{C}$  estimada pelo modelo de Pitzer é igual a  $4,78 \text{ (mol sal} \cdot \text{(kgH}_2\text{O)}^{-1})$  e a solubilidade do sulfato de amônio em água a  $25^\circ\text{C}$  estimada pelo modelo de Pitzer é igual a  $5,16 \text{ (mol sal} \cdot \text{(kgH}_2\text{O)}^{-1})$ . A solubilidade do cloreto de potássio em água a  $25^\circ\text{C}$  estimada pelo modelo de NRTL eletrólitos é igual a  $4,79 \text{ (mol sal} \cdot \text{(kgH}_2\text{O)}^{-1})$  e a solubilidade do sulfato de amônio em água a  $25^\circ\text{C}$  estimada pelo modelo de NRTL eletrólitos é igual a  $5,79 \text{ (mol sal} \cdot \text{(kgH}_2\text{O)}^{-1})$ . A solubilidade do cloreto de potássio em água a  $25^\circ\text{C}$  estimada pelos modelos de Pitzer e NRTL eletrólitos está presente na Tabela 4.12 e a solubilidade do sulfato de amônio em água a  $25^\circ\text{C}$  estimada pelos modelos de Pitzer e NRTL eletrólitos está presente na Tabela 4.13. Os dados da solubilidade dos solutos calculados pela equação de Güntelberg, equação de Davies, lei de Debye-Hückel estendida e pelo modelo de Meissner multicomponentes não estão apresentados na Figura 4.30, pois esses modelos não estimaram de forma satisfatória os dados experimentais da solubilidade dos solutos.

**Figura 4.30:** Solubilidade dos solutos no sistema ternário cloreto de potássio-sulfato de amônio-água a  $25^\circ\text{C}$ : x, dados experimentais obtido pelo método da curva de calibração; ♦, dado experimental obtido para o desenvolvimento do processo; — modelo de Bromley multicomponentes; — modelo NRTL eletrólitos; e — modelo de Pitzer.



### 4.2.3 Estimação pelos modelos termodinâmicos da solubilidade (equilíbrio sólido-líquido) dos solutos no sistema quaternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio-etanol a 25°C

Os modelos termodinâmicos utilizados para correlacionar a solubilidade dos solutos no sistema quaternário foram o NRTL eletrólitos (ASPEN PLUS<sup>®</sup>) e o UNIQUAC-Debye-Hückel. O valor do produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) para o sulfato de potássio é igual a 0,023, calculado pelas equações (2.13) e (2.14) a 25°C. Os modelos foram utilizados sem ajustar os parâmetros energéticos de interação.

#### 4.2.3.1 NRTL eletrólitos

A Tabela 4.17 apresenta os resultados experimentais e os calculados pelo modelo NRTL eletrólitos (ASPEN PLUS<sup>®</sup>) para a quantidade de sulfato de potássio precipitado em relação à quantidade de etanol utilizado referente ao sistema quaternário água-sulfato de amônio-cloreto de potássio-etanol na temperatura de 25°C.

**Tabela 4.17:** Massa de sulfato de potássio precipitada experimental (exp.) e calculada (calc.) pelo modelo NRTL eletrólitos (ASPEN PLUS<sup>®</sup>) em relação à massa de etanol e o desvio relativo, sendo  $m$  a massa em gramas e  $w$  a fração mássica de etanol no solvente (água-etanol). Os ensaios referenciados nessa Tabela são os mesmos descritos pela Tabela 4.8.

Ensaio	$m$ K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> exp. (g)	$m$ K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> calc. (g)	$w$ etanol no solvente	Desvio relativo (%)
1	9,99	3,70	0,109	62,95
2	18,32	13,52	0,233	26,19
3	21,58	19,28	0,334	10,67
4	22,44	21,79	0,412	2,91
5	23,48	22,15	0,474	5,67
6	23,31	22,45	0,500	3,69
7	24,09	25,84	0,667	-7,28
8	24,76	26,15	0,750	-5,58

Nota-se que, para o Ensaio 1, que apresenta baixa fração de etanol no solvente misto (água-etanol), o modelo NRTL eletrólitos faz uma estimativa de massa precipitada de sulfato de potássio bastante distante do valor observado experimentalmente. Os parâmetros energéticos de interação foram obtidos do banco de dados do ASPEN PLUS<sup>®</sup>, não tendo sido aqui ajustados. O desvio médio entre a massa de sulfato de potássio precipitada e calculada é

igual a 329,01%. Os valores calculados pelo modelo foram inferiores aos valores observados experimentalmente, com exceção dos dois últimos pontos, que apresentaram valores maiores. O desvio relativo médio é igual a 15,62%, mas se o primeiro ponto for desconsiderado o desvio relativo médio torna-se igual a 8,86%.

#### 4.2.3.2 UNIQUAC-Debye-Hückel

Na Tabela 4.18 estão apresentados os resultados da molalidade do sulfato de potássio experimental e a calculada pelo modelo UNIQUAC-Debye-Hückel em relação à quantidade de etanol utilizado no sistema quaternário água-sulfato de amônio-cloreto de potássio-etanol na temperatura de 25°C. O modelo UNIQUAC-Debye-Hückel utilizado neste trabalho considera a água como o único solvente. Íons, não eletrólitos incluindo álcoois e gases dissolvidos são considerados solutos (THOMSEN, 2005).

**Tabela 4.18:** Resultados da molalidade experimental (exp.) e da calculada (calc.) do sulfato de potássio no sistema quaternário água-sulfato de amônio-cloreto de potássio-etanol utilizando o modelo UNIQUAC-Debye-Hückel na temperatura de 25°C, sendo  $w$  a fração mássica de etanol no solvente (água-etanol). Os ensaios referenciados nessa Tabela são os mesmos descritos pela Tabela 4.8.

Ensaio	$w$ etanol no solvente	molalidade $K_2SO_4$ calc. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )	molalidade $K_2SO_4$ exp. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )
1	0,109	3,76	0,71
2	0,233	1,94	0,34
3	0,334	1,12	0,17
4	0,412	0,72	0,002
5	0,474	0,55	0,11
6	0,500	0,49	0,13
7	0,667	0,20	0,09
8	0,750	0,13	0,06

O desvio médio entre os resultados experimentais e os calculados é igual a 139,58%. Percebe-se que o modelo UNIQUAC-Debye-Hückel não correlacionou de forma satisfatória os dados experimentais da solubilidade. O modelo apresenta todos os valores dos parâmetros energéticos de interação ajustáveis na literatura, portanto, esses parâmetros não foram ajustados com os dados experimentais obtidos neste trabalho. Os valores de molalidade calculados pelo modelo foram maiores do que os valores experimentais.

### 4.3 Desenvolvimento do Processo

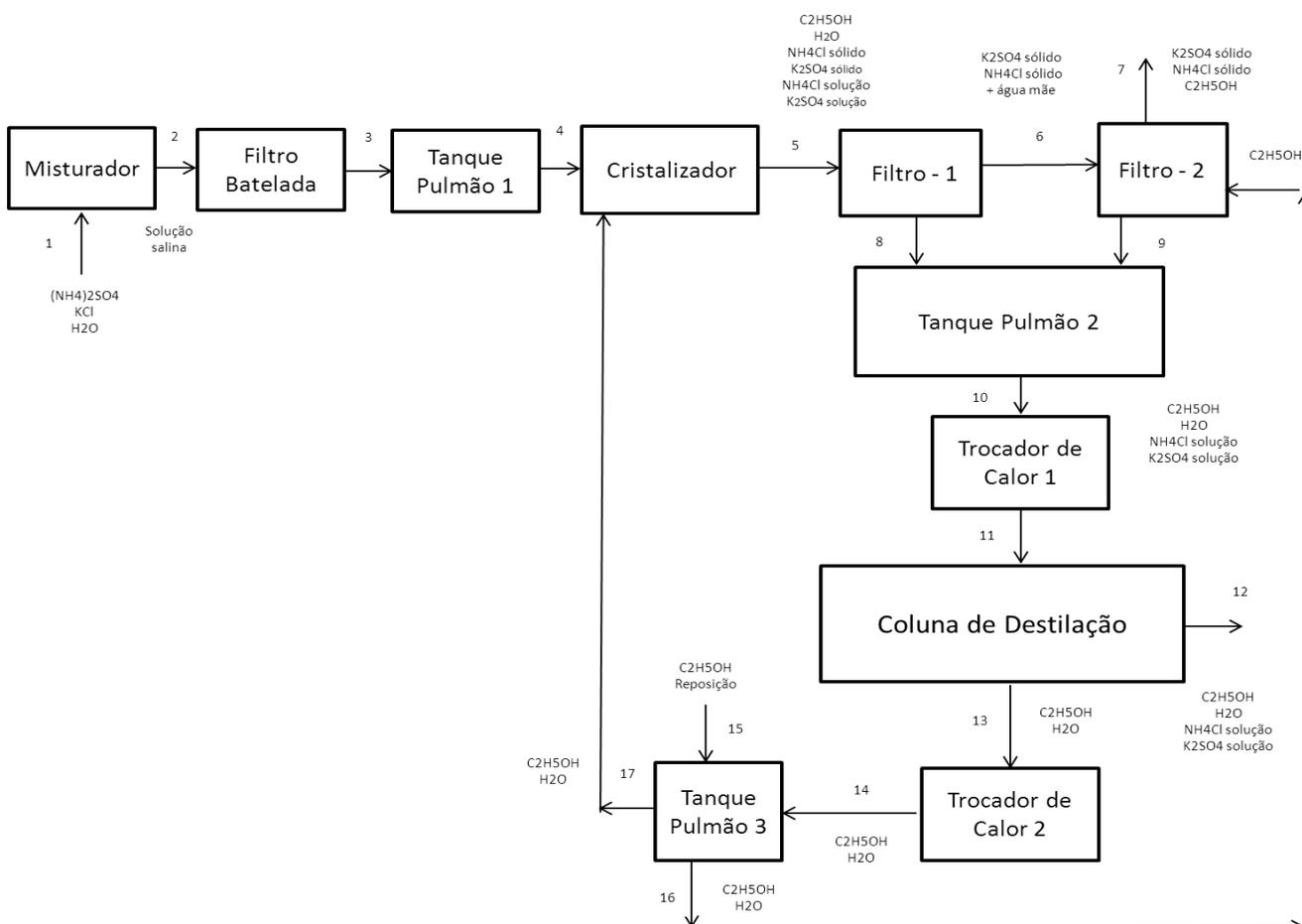
#### 4.3.1 Dimensionamento do processo e dos equipamentos em condição nominal

Na Figura 4.31 está apresentado o processo proposto para produção de sulfato de potássio. No processo, o sulfato de amônio, o cloreto de potássio e a água são enviados para o misturador 1 para serem misturados sob forte agitação para permitir um bom contato entre as partículas dos reagentes e para que os sais se dissolvam completamente na água, formando uma solução saturada. A solução saturada formada (corrente 2) é enviada para o filtro batelada, para reter as impurezas (alguns cristais não dissolvidos), sendo depois enviada para o tanque pulmão 1. A corrente 4, envia a solução do tanque pulmão 1 para o cristalizador (reator), onde é adicionado o etanol (corrente 17) na proporção 1:2 em relação à quantidade de água. A quantidade de etanol utilizada foi determinada através de ensaios experimentais, sendo essa quantidade necessária para diminuir o custo do etanol no processo de cristalização. O etanol tem a função de reduzir a solubilidade do sulfato de potássio no meio, precipitando-o. O sólido produzido é separado no filtro 1, separado e enviado para o filtro 2, onde será lavado com etanol (corrente 16) (massa de etanol igual a 0,5 vezes a massa de água inicial) para remover a água mãe retida e depois será seco. No filtro 1 a umidade do sólido é igual a 17% (equação (3.5) usando dados experimentais) e no filtro 2 a umidade do sólido é igual a 15% (equação (3.5) usando dados experimentais). A fase líquida proveniente dos filtros, contendo o etanol, o cloreto de amônio, o sulfato de potássio e a água, é enviada para o tanque pulmão 2. Essa solução é enviada para o trocador de calor 1, onde será aquecida até 60°C e depois enviada para a coluna de destilação pela corrente 11. O etanol é retirado pelo topo da coluna de destilação, onde a temperatura é igual a 77,5°C e a fração molar de etanol é igual a 0,860. No fundo da coluna de destilação a fração molar de etanol é igual a 0,010 e a temperatura é igual a 95,7°C. O destilado é enviado para o trocador de calor 2 (corrente 13), para diminuir sua temperatura até 25°C e depois enviado para o tanque pulmão 3 (corrente 14). No tanque pulmão 3, é adicionada uma determinada quantidade de etanol (corrente 15), para repor a quantidade perdida no processo. O tanque pulmão 3 envia o etanol, na temperatura de 25°C, para o cristalizador (corrente 17) e para o filtro 2 (corrente 16).

A reação,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2 \text{KCl} \xrightarrow{\text{água-etanol}} \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$ , que descreve o processo é realizada em uma única etapa no cristalizador produzindo 95 mil toneladas de sulfato de potássio por ano. O rendimento considerado da reação química é igual a 82% em

relação ao sulfato de potássio precipitado. O rendimento foi determinado através da razão da massa de sulfato de potássio presente no sólido precipitado e a massa teórica esperada de sulfato de potássio prevista pela estequiometria da reação química, utilizando as massas de cloreto de potássio e sulfato de amônio apresentadas na Tabela 4.8. A massa de sulfato de potássio foi obtida pela soma da quantidade dos íons potássio e sulfato presentes no sólido precipitado.

**Figura 4.31:** Diagrama de blocos do processo proposto.



**Fonte:** Acervo Pessoal

A solubilidade experimental dos solutos no sistema ternário sulfato de amônio-cloreto de potássio-água na temperatura de 25°C foi determinada em duplicata, descrito no item 3.2.2.3 e apresentados na Tabela 4.7. A corrente de entrada do reator (cristalizador) foi suposta estar saturada, a fim de minimizar os custos energéticos relacionados ao consumo de água no processo.

A relação água:etanol utilizada no processo de cristalização foi determinada através dos ensaios experimentais, apresentado no item 3.2.3 e na Tabela 4.9. A relação utilizada foi de 2:1 (mássica) e a densidade da solução líquida foi determinada pelo densímetro (Densito 30 PX Mettler Toledo, Japão, precisão  $\pm 0,001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) e seu valor é igual a  $0,9699 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Apêndice D). A densidade da solução líquida foi utilizada no cálculo do volume do reator (cristalizador).

Na Tabela 4.19 estão apresentados os valores das vazões e das frações mássicas das correntes do processo. Na Tabela 4.20 estão apresentados os valores das temperaturas e das capacidades caloríficas da solução para cada corrente do processo. A temperatura das correntes 12 e 13 foi determinada pelo modelo UNIQUAC, descrito no item 3.5 da Metodologia, desconsiderando a presença dos sais na coluna de destilação.

**Tabela 4.19:** Valores das vazões e das frações mássicas das correntes do processo referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio, sendo  $w$  a fração mássica, cp – cloreto de potássio, sa – sulfato de amônio, ag – água, et – etanol, sp – sulfato de potássio e ca – cloreto de amônio.

Correntes	Vazão (ton. $\cdot$ h <sup>-1</sup> )	$w_{cp}$	$w_{sa}$	$w_{ag}$	$w_{et}$	$w_{sp}$		$w_{ca}$	
						sólido	solução	sólido	solução
1	127,60	0,098	0,087	0,815	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	127,60	0,098	0,087	0,815	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3	127,60	0,098	0,087	0,815	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4	127,60	0,098	0,087	0,815	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	182,91	0,000	0,000	0,587	0,284	0,066	0,014	0,002	0,047
6	14,81	0,000	0,000	0,107	0,052	0,809	0,003	0,020	0,009
7	14,46	0,000	0,000	0,013	0,137	0,829	0,000	0,021	0,000
8	168,10	0,000	0,000	0,629	0,305	0,000	0,015	0,000	0,051
9	55,66	0,000	0,000	0,085	0,912	0,000	0,0007	0,000	0,0023
10	223,76	0,000	0,000	0,493	0,456	0,000	0,012	0,000	0,039
11	223,76	0,000	0,000	0,493	0,456	0,000	0,012	0,000	0,039
12	118,40	0,000	0,000	0,879	0,026	0,000	0,022	0,000	0,073
13	105,36	0,000	0,000	0,060	0,940	0,000	0,000	0,000	0,000
14	105,36	0,000	0,000	0,060	0,940	0,000	0,000	0,000	0,000
15	5,27	0,000	0,000	0,060	0,940	0,000	0,000	0,000	0,000
16	55,31	0,000	0,000	0,060	0,940	0,000	0,000	0,000	0,000
17	55,31	0,000	0,000	0,060	0,940	0,000	0,000	0,000	0,000

**Tabela 4.20:** Valores das temperaturas e das capacidades caloríficas da solução ( $C_P$ ) para cada corrente do processo.

Correntes	$T$ (°C)	$C_P$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
1	25,0	76,2
2	25,0	76,2
3	25,0	76,2
4	25,0	76,2
5	25,0	81,9
6	25,0	100,6
7	25,0	118,5
8	25,0	81,4
9	25,0	104,7
10	25,0	85,2
11	60,0	89,1
12	95,7	77,5
13	77,5	126,9
14	25,0	106,6
15	25,0	106,6
16	25,0	106,6
17	25,0	106,6

A Tabela 4.21 apresenta o valor da vazão de alimentação, vazão de destilado, vazão do fundo da coluna de destilação e o valor da razão de refluxo mínima. A Tabela 4.22 apresenta o valor da vazão de líquido da seção de retificação, vazão de vapor da seção de retificação, vazão de líquido da seção de esgotamento e a vazão de vapor da seção de esgotamento. A fração molar de etanol na alimentação é igual a 0,276, no destilado é igual a 0,860 e no fundo é igual a 0,010, desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio na corrente de alimentação da coluna de destilação, conforme descrito no item 3.6 da Metodologia.

A razão de refluxo calculada é igual a 2,95, o fator de qualidade foi calculado pela equação (2.110) e seu valor é igual a 1,06 (líquido sub-resfriado). O número de estágios teóricos calculados para a coluna de destilação utilizando o método de McCabe-Thiele é igual a 24. A eficiência da coluna calculada é igual a 0,483 (48%) e o número de estágios reais é igual a 47,62 ou 48 estágios. A temperatura média da coluna é igual à soma da temperatura do topo e do fundo dividido por dois, sendo o seu valor igual a 86,6°C.

**Tabela 4.21:** Valor da vazão de alimentação ( $F$ ), vazão de destilado ( $D$ ), vazão do fundo ( $W$ ) da coluna de destilação e a razão de refluxo mínima ( $R_{\text{mínima}}$ ), desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio, referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.

$F$ (ton. $\cdot$ h $^{-1}$ )	$D$ (ton. $\cdot$ h $^{-1}$ )	$W$ (ton. $\cdot$ h $^{-1}$ )	Razão de refluxo	$R_{\text{mínima}}$
205,44	105,22	100,22	1,35 $R_{\text{mínima}}$	2,185

**Tabela 4.22:** Valor da vazão de líquido da seção de retificação ( $L$ ), vazão de vapor da seção de retificação ( $V$ ), vazão de líquido da seção de esgotamento ( $\bar{L}$ ) e vazão de vapor da seção de esgotamento ( $\bar{V}$ ), desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio, referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.

$L$ (ton. $\cdot$ h $^{-1}$ )	$V$ (ton. $\cdot$ h $^{-1}$ )	$\bar{L}$ (ton. $\cdot$ h $^{-1}$ )	$\bar{V}$ (ton. $\cdot$ h $^{-1}$ )
310,40	415,62	515,84	415,62

O calor removido no condensador foi calculado pela equação (2.123) e seu valor é igual a  $q_c = -1,14 \cdot 10^5 \text{ MJ}\cdot\text{h}^{-1}$  e o calor fornecido no refeedor foi calculado pela equação (2.124) e seu valor é igual a  $q_r = 1,17 \cdot 10^5 \text{ MJ}\cdot\text{h}^{-1}$ . O fluido de serviço utilizado no condensador para remover o calor foi à água de processo proveniente da torre de resfriamento na temperatura de 30°C - 45°C e no refeedor o fluido de serviço utilizado foi o vapor de processo (Tabela 3.12).

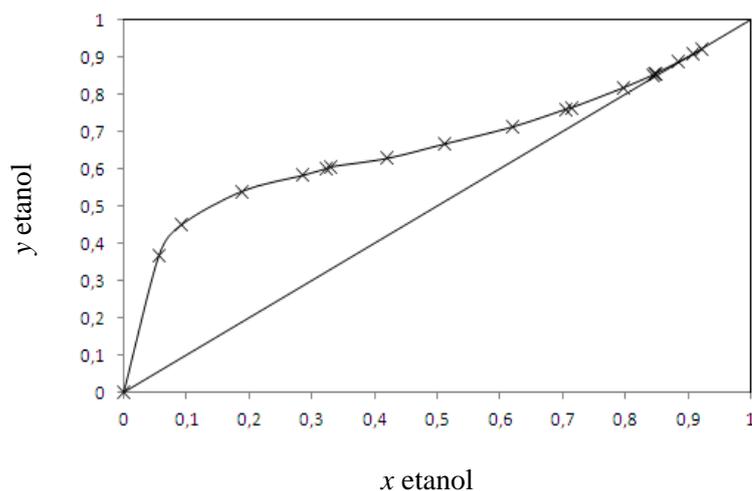
Na Tabela 4.23 estão apresentados os valores das temperaturas e das entalpias da fase líquida e da fase vapor da alimentação, topo, fundo e das correntes internas referentes à seção de retificação ( $L$  e  $V$ ) e de esgotamento ( $\bar{L}$  e  $\bar{V}$ ) da coluna de destilação nas correntes 11, 12 e 13.

**Tabela 4.23:** Valores das temperaturas e das entalpias da fase líquida ( $h$ ) e da fase vapor ( $H$ ) das correntes da coluna de destilação (correntes 11, 12 e 13), desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio, referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.

Correntes	$T$ (°C)	$h$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$H$ (J·mol <sup>-1</sup> )
11	60,0	- 10359,31	0
13	77,5	- 8082,18	0
$L_{13}$	77,5	- 8082,18	0
$V_{13}$	77,5	0	3444,87
12	95,7	- 10742,75	0
$\bar{L}_{12}$	95,7	- 10742,75	0
$\bar{V}_{12}$	95,7	0	2062,81

A Figura 4.32 apresenta a curva de equilíbrio do sistema água-etanol na pressão igual a 1 atm (KURIHARA; NAKAMICHI; KOJIMA, 1993). A partir dos dados de equilíbrio foi obtido o número de estágios teóricos da coluna de destilação pelo método de McCabe-Thiele. O desvio médio entre os dados experimentais e o ajuste para o sistema etanol-água é igual a  $\sigma = 0,59\%$ . O Apêndice E apresenta os dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor (KURIHARA; NAKAMICHI; KOJIMA, 1993).

**Figura 4.32:** Dados do equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água: x Dados experimentais (KURIHARA; NAKAMICHI; KOJIMA, 1993), e — modelo UNIQUAC, sendo  $x$  a fração molar da fase líquida e  $y$  a fração molar da fase vapor.



Na Tabela 4.24 estão apresentados os valores das entalpias utilizadas no cálculo do fator de qualidade da corrente de alimentação da coluna de destilação. Esses valores foram obtidos no diagrama entalpia-composição do sistema etanol-água (Apêndice A) (WANKAT, 2012).

A fração mássica do etanol na corrente de entrada da coluna de destilação é igual a 0,494, desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio. O valor do fator de qualidade é igual a 1,06.

**Tabela 4.24:** Entalpia do vapor saturado ( $H$ ), entalpia do líquido saturado ( $h$ ) e a entalpia da corrente de alimentação ( $h_F$ ) na temperatura igual a 60°C, desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio.

$H$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$h$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$h_F$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
87,06	14,25	9,90

Na Tabela 4.25 estão apresentados os valores das frações molares da fase líquida e da fase vapor utilizados no cálculo da volatilidade referente ao fundo da coluna de destilação na temperatura igual a 95,7°C, desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio. A fração molar da fase vapor e a temperatura foram calculadas pelo modelo UNIQUAC.

**Tabela 4.25:** Fração molar da fase líquida ( $x'$ ) (desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio), fração molar fase vapor ( $y$ ) e a volatilidade referente ao fundo da coluna de destilação ( $\alpha_{\text{etanol,água}}$ ), calculado pelo modelo UNIQUAC.

Componentes	$x'$	$y$	$\alpha_{\text{etanol,água}}$
etanol	0,010	0,152	17,70
água	0,990	0,848	

Na Tabela 4.26 estão apresentados os valores das frações molares da fase líquida e da fase vapor utilizados no cálculo da volatilidade referente ao topo da coluna de destilação na temperatura igual a 77,5°C, desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio. A fração molar da fase vapor e a temperatura foram calculadas pelo modelo UNIQUAC.

**Tabela 4.26:** Fração molar da fase líquida ( $x'$ ), fração molar da fase vapor ( $y$ ) e a volatilidade ( $\alpha_{\text{etanol,água}}$ ) referente ao topo da coluna de destilação, calculado pelo modelo UNIQUAC.

Componentes	$x'$	$y$	$\alpha_{\text{etanol,água}}$
etanol	0,860	0,862	1,01
água	0,140	0,138	

A volatilidade relativa média calculada pela equação (3.13) é igual a 4,238. Na Tabela 4.27 estão apresentados os valores da viscosidade dos componentes puros da corrente de alimentação da coluna de destilação referente à temperatura média, desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio. A temperatura média da coluna de destilação é igual a 359,75 K. A viscosidade dos componentes puros foi calculada pela equação (2.126) e a da solução pela equação (2.127). A viscosidade da solução é igual a 0,347 cP.

**Tabela 4.27:** Valores das viscosidades ( $\mu$ ) dos componentes puros e das frações molares ( $x'$ ) da corrente de alimentação da coluna de destilação, desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio.

Componentes	$\mu$ (cP)	$x'$
etanol	0,381	0,276
água	0,335	0,724

A eficiência calculada pela correlação de O'Connell (equação 2.125) é igual a 48,30% (48%). O calor removido no cristalizador foi calculado pela equação (2.108) e é igual a  $Q = -4,60 \cdot 10^3 \text{ MJ} \cdot \text{h}^{-1}$ , considerando o calor de cristalização igual a  $\Delta h_c = -87,923 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001). O fluido de serviço utilizado no processo de cristalização foi à água fria na temperatura entre 10°C e 45°C, apresentado na Tabela 3.12 (TURTON et al., 2012). O calor de reação calculado é igual a  $-22,57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , sendo a reação exotérmica.

O valor da entalpia de vaporização do fluido de serviço utilizado no trocador de calor 1 foi obtido na tabela das propriedades termodinâmicas do vapor de água (VAN WYLEN; SONNTAG, 1976) na temperatura de 120°C e seu valor é igual a 39618 ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), considerando que o fluido de serviço entra como vapor saturado e sai como líquido saturado. No condensador o fluido de processo entra na temperatura de 77,5°C como vapor saturado e

sai como líquido saturado, sendo a entalpia de vaporização calculada pela equação (2.121) e seu valor é igual a 11521,94 (J·mol<sup>-1</sup>).

A capacidade calorífica do fluido de serviço foi considerada a capacidade calorífica média (trocador de calor 1, trocador de calor 2 e condensador), ou seja, a média do valor referente a capacidade calorífica de entrada e de saída. A entalpia de vaporização foi calculada desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio (condensador e refeedor). O fluido de serviço utilizado no trocador de calor 1 foi vapor saturado a 5 bar, no trocador de calor 2 foi água fria e no condensador foi água de resfriamento.

O valor da entalpia da fase líquida do fluido de serviço (água fria) do trocador de calor 2 foi obtida na tabela das propriedades termodinâmicas do vapor de água (VAN WYLEN; SONNTAG, 1976) na temperatura de 15°C e seu valor é igual a 1133,00 J·mol<sup>-1</sup>. A entalpia foi utilizada no cálculo da vazão do fluido de serviço.

No refeedor o fluido de processo entra como líquido saturado e sai como vapor saturado na temperatura de 95,7°C. A entalpia de vaporização foi calculada pela equação (2.121) e seu valor é igual a 12254,31 J·mol<sup>-1</sup>.

Na Tabela 4.28 estão apresentados os valores da área, volume, altura e diâmetro do cristalizador e da coluna de destilação. Na Tabela 4.29 estão apresentados os valores da área do trocador de calor 1, trocador de calor 2, refeedor e condensador.

**Tabela 4.28:** Valores da área, volume, altura e do diâmetro do cristalizador e da coluna de destilação referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.

	Cristalizador	Coluna de destilação
Área (m <sup>2</sup> )	3,67	40,24
Volume (m <sup>3</sup> )	15,84	1241,80
Altura (m)	4,32	30,86
Diâmetro(m)	2,16	7,15

**Tabela 4.29:** Valores da área do trocador de calor 1, trocador de calor 2, refeedor e do condensador referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.

	Trocador de calor 1	Trocador de calor 2	Refeedor	Condensador
Área (m <sup>2</sup> )	34,47	354,18	947,25	1160,14

### 4.3.2 Análise econômica do processo em condição nominal

Na Tabela 4.30 estão apresentados os custos das utilidades por ano do cristalizador, trocador de calor 1, trocador de calor 2, condensador e do refeedor e o custo do etanol de reposição no tanque pulmão 3. A conversão dos custos norte-americanos para custos brasileiros foi feita utilizando o índice *Big Mac* de Dezembro de 2015, cujo valor é igual a 2,82 (*BIG MAC INDEX CONVERTER*, 2015).

**Tabela 4.30:** Custos das utilidades por ano do processo e o preço do etanol de reposição referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.

Equipamentos	R\$.ano <sup>-1</sup> Água fria	R\$.ano <sup>-1</sup> Água de resfriamento	R\$.ano <sup>-1</sup> Vapor	R\$.ano <sup>-1</sup> Etanol de reposição
Cristalizador	640.034,15			
Trocador de calor 1			10.839.244,24	
Trocador de calor 2	2.133.000,74			
Condensador		1.265.327,01		
Refeedor			48.964.930,96	
Tanque pulmão 3				110.677.237

A Tabela 4.31 apresenta o *Bare module cost* referentes aos equipamentos principais do processo para o ano base (2001) e para o ano de 2015. O *Bare module cost* do cristalizador, trocador de calor 1, trocador de calor 2, condensador e refeedor foram calculados considerando a condição base. A condição base considera o aço carbono como material de construção de cada equipamento e a pressão ambiente. O fator referente ao material,  $F_m$ , e o fator relacionado à pressão,  $F_p$ , apresentam valor de 1,00. O *Bare module cost* da coluna de destilação e dos pratos foram calculados considerando a condição não base. A condição não base considera o material de construção e a pressão diferentes da condição base. O fator referente ao material,  $F_m$ , e o fator relacionado à pressão,  $F_p$ , apresentam valor diferente de

1,00. Para a coluna de destilação,  $F_m$  é igual a 3,11 e  $F_p$  é igual a 1,785. O fator de quantidade dos pratos,  $F_q$ , considerando o número de pratos,  $N$ , maior do que 20, é igual a 1,00. O valor do fator referente ao material,  $F_{BM}$ , dos pratos é igual a 1,83, sendo aço inoxidável o material de construção.

**Tabela 4.31:** *Bare module cost* ( $C_{BM}$ ) do processo para o ano de 2001 e 2015 referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.

Equipamentos	$C_{BM}$ (2001) R\$	$C_{BM}$ (2015) R\$
Coluna de destilação	28.527.158,45	40.104.550,92
Refervedor	1.239.254,36	1.742.190,32
Condensador	1.491.930,22	2.097.411,55
Cristalizador	602.996,07	847.714,53
Trocador de calor 1	186.871,34	262.710,75
Trocador de calor 2	540.860,67	760.362,25
Pratos da coluna de destilação	13.238.410,50	18.611.054,76

A análise econômica realizada para a planta química de processamento sólido- fluido, utilizando a planilha do Microsoft Office Excel<sup>®</sup> 97-2003 (*Cost and Evaluation*) (PETERS; TIMMERHAUS, 1991), determinou que o investimento capital fixo é igual a R\$ 303,32 milhões e o capital de giro é igual a R\$ 53,15 milhões. O investimento capital total calculado é igual a R\$ 356,47 milhões. O valor anual dos produtos é igual a R\$ 195,44 milhões e o custo anual das matérias-primas é igual a R\$ 156,71 milhões. Nota-se, portanto, que o lucro bruto é positivo, ou seja, o custo anual total relacionado às matérias-primas foi menor do que o valor anual dos produtos, mas insuficiente para cobrir os custos de produção. Ressalte-se que, dentro do custo de produção, especificamente os custos da destilação para recuperação do etanol inviabilizam o processo.

O custo total das utilidades é igual a R\$ 63,84 milhões por ano. A capacidade da planta é igual a 95 milhões  $\text{kg}\cdot\text{ano}^{-1}$ .

O número de operadores por turno ( $N_{OL}$ ) é igual a 17, o número de etapas do processo que não envolve o manuseio das partículas sólidas é igual a 4 e o número de etapas do processo que envolve o manuseio das partículas sólidas é igual a 3.

As Tabelas 4.32 e 4.33 apresentam os valores dos custos diretos e indiretos da planta química de processamento fluido-sólido. O cálculo foi baseado em (PETERS; TIMMERHAUS, 1991).

**Tabela 4.32:** Custos diretos da planta química de processamento fluido-sólido referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.

Projeto	Fração relacionada ao custo dos equipamentos	Valores calculados (milhões de R\$)
Custo dos equipamentos adquiridos		64,43
Fração dos equipamentos adquiridos	0,10	6,44
Subtotal dos equipamentos adquiridos		70,87
Instalação dos equipamentos adquiridos	0,39	27,64
Instrumentação e Controle (instalados)	0,26	18,43
Tubos (instalados)	0,31	21,97
Sistema elétrico (instalação)	0,10	7,09
Edifícios (incluindo serviços)	0,29	20,55
Melhorias	0,12	8,50
Facilidades de serviços (instalados)	0,55	38,98
Soma dos custos diretos	2,02	214,02

**Tabela 4.33:** Custos indiretos da planta química de processamento fluido-sólido referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.

Projeto	Fração relacionada ao custo dos equipamentos	Valores calculados (milhões de R\$)
Engenharia e supervisão	0,32	22,68
Despesas de construção	0,34	24,09
Despesas permitidas	0,04	2,83
Contrato de remuneração	0,19	13,46
Contingências	0,37	26,22
Soma dos custos indiretos	1,26	89,29

O imposto de renda é um imposto cobrado sobre o lucro tributável, sendo um percentual igual a 15% no Brasil (PORTAL TRIBUTÁRIO, 2015) e a inflação para o ano de 2014 é igual a 7,14% (TRADING ECONOMICS, 2015). O fluxo de caixa foi obtido pela diferença entre as receitas, custos e a depreciação referente ao processo. O tempo de vida do processo é igual a 10 anos. Através do fluxo de caixa foi calculado o tempo de recuperação do investimento (*payback period*) não considerando o valor do dinheiro no tempo. O valor presente líquido (VPL) foi calculado considerando o valor do dinheiro no tempo (*time value of money*) relacionado ao fluxo de caixa descontado no final de cada ano (*annual end of year*) utilizando o fator discreto de pagamento referente ao valor presente com a taxa de interesse efetiva igual a 12% e depreciação linear.

Na Tabela 4.34 estão apresentados o valor do *payback period* e do valor presente líquido (VPL).

**Tabela 4.34:** *Payback period* e valor presente líquido (VPL) referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra e venda como o de importação pelo Brasil.

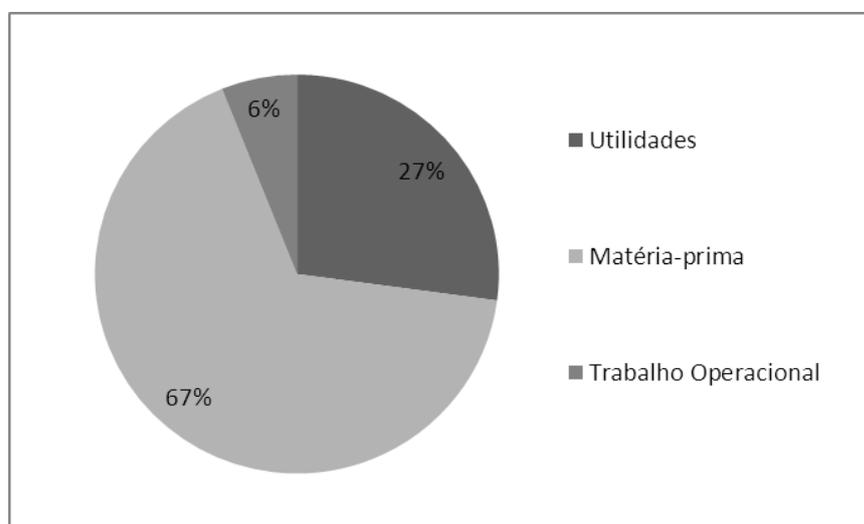
<i>Payback period</i> (anos)	Valor presente líquido (milhões de reais)
-0,9	-2.305,67

Percebe-se, pela análise econômica do processo feita, considerando-se ou não o valor do dinheiro no tempo, que o processo de produção de sulfato de potássio é inviável economicamente, pois apresenta o tempo de retorno do investimento inicial maior do que 10 anos. O *payback period* apresentou valor negativo significando que necessita de um tempo maior do que 10 anos para que os fluxos de caixa futuros acumulados se igualem ao investimento inicial.

O valor presente líquido calculado apresentou valor negativo, significando que o fluxo de caixa de saídas é maior do que o fluxo de caixa de entradas, gerando prejuízo, ou seja, sai mais dinheiro no projeto do que entra.

A Figura 4.33 apresenta a relação dos custos das utilidades, matéria-prima e do trabalho operacional do processo anual, sendo o maior custo relacionado às matérias-primas utilizadas na produção do sulfato de potássio.

**Figura 4.33:** Porcentagem dos custos das utilidades, matéria-prima e do trabalho operacional referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.



### **4.3.3 Análise de sensibilidade**

#### **4.3.3.1 Análise de sensibilidade considerando a variação da capacidade de produção da planta**

Foi realizada a análise de sensibilidade da viabilidade econômica do processo frente a variação na capacidade de produção da planta. Nessa nova situação, a capacidade da planta foi arbitrada em 55 mil toneladas por ano, valor um pouco superior à quantidade importada de sulfato de potássio, com teor de óxido de potássio ( $K_2O$ ) não superior a 52% (massa) (ALICEWEB, 2015), pelo Brasil (45,341 mil toneladas, Tabela 1.1) no período de Janeiro de 2014 a Dezembro de 2014.

Na Tabela 4.35 estão apresentados os valores das vazões mássicas e das frações mássicas das correntes do processo. Os valores das temperaturas e das capacidades caloríficas da solução para cada corrente do processo são os mesmos da Tabela 4.20.

**Tabela 4.35:** Valores das vazões e das frações mássicas para cada corrente do processo referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio, sendo  $w$  a fração mássica, cp – cloreto de potássio, sa – sulfato de amônio, ag – água, et – etanol, sp – sulfato de potássio e ca – cloreto de amônio.

Correntes	Vazão (ton. $\cdot$ h <sup>-1</sup> )	$w_{cp}$	$w_{sa}$	$w_{ag}$	$w_{et}$	$w_{sp}$		$w_{ca}$	
						sólido	solução	sólido	solução
1	73,87	0,098	0,087	0,815	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	73,87	0,098	0,087	0,815	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3	73,87	0,098	0,087	0,815	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4	73,87	0,098	0,087	0,815	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	105,90	0,000	0,000	0,587	0,284	0,066	0,014	0,002	0,047
6	8,58	0,000	0,000	0,106	0,052	0,810	0,003	0,020	0,009
7	8,37	0,000	0,000	0,013	0,137	0,829	0,000	0,021	0,000
8	97,32	0,000	0,000	0,629	0,305	0,000	0,015	0,000	0,051
9	32,23	0,000	0,000	0,0843	0,913	0,000	0,0007	0,000	0,002
10	129,55	0,000	0,000	0,494	0,455	0,000	0,012	0,000	0,039
11	129,55	0,000	0,000	0,494	0,455	0,000	0,012	0,000	0,039
12	68,55	0,000	0,000	0,879	0,026	0,000	0,022	0,000	0,073
13	60,99	0,000	0,000	0,060	0,940	0,000	0,000	0,000	0,000
14	60,99	0,000	0,000	0,060	0,940	0,000	0,000	0,000	0,000
15	3,05	0,000	0,000	0,060	0,940	0,000	0,000	0,000	0,000
16	32,02	0,000	0,000	0,060	0,940	0,000	0,000	0,000	0,000
17	32,02	0,000	0,000	0,060	0,940	0,000	0,000	0,000	0,000

A Tabela 4.36 apresenta o valor da vazão de alimentação, vazão de destilado, vazão do fundo da coluna de destilação e o valor da razão de refluxo mínima. A Tabela 4.37 apresenta o valor da vazão de líquido da seção de retificação, vazão de vapor da seção de retificação, vazão de líquido da seção de esgotamento e a vazão de vapor da seção de esgotamento.

A razão de refluxo, o fator de qualidade e o número de estágios teóricos para essa nova capacidade de produção foi igual àqueles obtidos para o processo com capacidade igual a 95 mil toneladas por ano.

**Tabela 4.36:** Valor da vazão de alimentação ( $F$ ), vazão de destilado ( $D$ ), vazão do fundo ( $W$ ) da coluna de destilação e da razão de refluxo mínima, desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio, referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.

$F$ (ton. $\cdot$ h $^{-1}$ )	$D$ (ton. $\cdot$ h $^{-1}$ )	$W$ (ton. $\cdot$ h $^{-1}$ )	razão de refluxo	$R_{\text{mínima}}$
118,94	60,92	58,02	1,35 $R_{\text{mínima}}$	2,1852

**Tabela 4.37:** Valor da vazão de líquido da seção de retificação ( $L$ ), vazão de vapor da seção de retificação ( $V$ ), vazão de líquido da seção de esgotamento ( $\bar{L}$ ) e da vazão de vapor da seção de esgotamento ( $\bar{V}$ ), desconsiderando a presença dos sais cloreto de amônio e sulfato de potássio, referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.

$L$ (ton. $\cdot$ h $^{-1}$ )	$V$ (ton. $\cdot$ h $^{-1}$ )	$\bar{L}$ (ton. $\cdot$ h $^{-1}$ )	$\bar{V}$ (ton. $\cdot$ h $^{-1}$ )
179,71	240,62	298,65	240,62

O calor removido no condensador é igual a  $q_c = -6,59 \cdot 10^4 \text{ MJ}\cdot\text{h}^{-1}$  e o calor fornecido no refeedor é igual a  $q_r = 6,80 \cdot 10^4 \text{ MJ}\cdot\text{h}^{-1}$ . O fluido de serviço utilizado no condensador para remover o calor foi à água de processo proveniente da torre de resfriamento na temperatura de 30°C - 45°C e no refeedor o fluido de serviço utilizado foi o vapor de processo (Tabela 3.12).

Os valores das temperaturas e das entalpias da fase líquida e da fase vapor da alimentação, topo, fundo e das correntes internas referentes à seção de retificação ( $L$  e  $V$ ) e de esgotamento ( $\bar{L}$  e  $\bar{V}$ ) da coluna de destilação nas correntes 11, 12 e 13 são os mesmos apresentados na Tabela 4.23.

O calor removido no cristalizador é igual a  $Q = -2,66 \cdot 10^3 \text{ MJ}\cdot\text{h}^{-1}$ . O fluido de serviço utilizado no processo de cristalização foi à água fria (Tabela 3.12).

Na Tabela 4.38 estão apresentados os valores da área, volume, altura e do diâmetro do cristalizador e da coluna de destilação. Na Tabela 4.39 estão apresentados os valores da área do trocador de calor 1, trocador de calor 2, refeedor e condensador.

**Tabela 4.38:** Valores da área, volume, altura e do diâmetro do cristalizador e da coluna de destilação referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.

	Cristalizador	Coluna de destilação
Área (m <sup>2</sup> )	2,55	23,97
Volume (m <sup>3</sup> )	9,17	739,80
Altura (m)	3,60	30,86
Diâmetro(m)	1,80	5,52

**Tabela 4.39:** Valores da área do trocador de calor 1, trocador de calor 2, refeedor e condensador referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.

	Trocador de calor 1	Trocador de calor 2	Refeedor	Condensador
Área (m <sup>2</sup> )	19,96	205,05	548,40	671,66

Na Tabela 4.40 estão apresentados os custos das utilidades por ano do cristalizador, trocador de calor 1, trocador de calor 2, condensador e refeedor e o custo do etanol de reposição no tanque pulmão 3. A conversão dos custos norte-americanos para custos brasileiros foi feita utilizando o índice *Big Mac* de Dezembro de 2015, cujo valor é igual a 2,82 (*BIG MAC INDEX CONVERTER*, 2015).

**Tabela 4.40:** Custos das utilidades por ano do processo e o preço do etanol de reposição no processo referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.

Equipamentos	R\$.ano <sup>-1</sup> Água fria	R\$.ano <sup>-1</sup> Água de resfriamento	R\$.ano <sup>-1</sup> Vapor	R\$.ano <sup>-1</sup> Etanol de reposição
Cristalizador	370.546,31			
Trocador de calor 1			6.275.142,08	
Trocador de calor 2	1.234.895,16			
Condensador		732.557,74		
Refeedor			28.348.117,76	
Tanque pulmão 3				64.076.262,8

A Tabela 4.41 apresenta o *Bare module cost* referentes aos equipamentos principais do processo para o ano base (2001) e para o ano de 2015. O *Bare module cost* do cristalizador, trocador de calor 1, trocador de calor 2, condensador e refeedor foram calculados considerando a condição base. O *Bare module cost* da coluna de destilação e dos pratos foram calculados considerando a condição não base.

O valor de  $F_m$  para a coluna de destilação é igual a 3,11 e o valor de  $F_p$  é igual a 1,49. O fator de quantidade dos pratos,  $F_q$ , considerando o número de pratos,  $N$ , maior do que 20, é igual a 1,00 e o valor de  $F_{BM}$  é igual a 1,83, considerando aço inoxidável como o material de construção.

**Tabela 4.41:** *Bare module cost* ( $C_{BM}$ ) do processo para o ano de 2001 e 2015 referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.

Equipamentos	$C_{BM}$ (2001) R\$	$C_{BM}$ (2015) R\$
Coluna de destilação	14.049.644,61	19.751.518,14
Refeedor	781.831,25	1.099.127,74
Condensador	925.204,63	1.300.687,42
Cristalizador	437.404,00	614.918,98
Trocador de calor 1	185.171,39	260.320,90
Trocador de calor 2	359.275,11	505.082,45
Pratos da coluna de destilação	5.694.999,44	8.006.244,13

A análise econômica realizada para a planta química de processamento sólido-fluido, utilizando a planilha do Microsoft Office Excel<sup>®</sup> 97 - 2003 (*Cost and Evaluation*) (PETERS; TIMMERHAUS, 1991) determinou que o investimento capital fixo é igual a R\$ 148,48 milhões e o capital de giro é igual a R\$ 26,02 milhões. O investimento capital total calculado é igual a R\$ 174,50 milhões. O valor anual dos produtos é igual a R\$ 113,15 milhões e o custo anual das matérias-primas é igual a R\$ 90,73 milhões. Também, analogamente ao processo com capacidade anual de 95 mil toneladas, para uma capacidade produtiva de 55 mil toneladas anuais de sulfato de potássio, o lucro bruto é positivo, ou seja, o custo anual total relacionado às matérias-primas foi menor do que o valor anual dos produtos, mas insuficiente para cobrir os custos de produção. Ressalta-se, mais uma vez, que os custos da destilação para recuperação do etanol inviabilizam o processo.

O custo total das utilidades é igual a R\$ 36,96 milhões por ano. A capacidade da planta é igual a 55 milhões  $\text{kg}\cdot\text{ano}^{-1}$ .

O número de operadores por turno ( $N_{OL}$ ) é igual a 17, considerando 3 turnos de 8 horas por dia e o custo de cada operador foi considerado igual a R\$ 12,5 por hora.

Nas Tabelas 4.42 e 4.43 estão apresentados os valores dos custos diretos e indiretos referente à planta química de processamento fluido-sólido. O cálculo foi baseado em Peters e Timmerhaus (1991).

**Tabela 4.42:** Valores dos custos diretos da planta química de processamento fluido-sólido referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.

Projeto	Fração relacionada ao custo dos equipamentos	Valores calculados (milhões de R\$)
Custo dos equipamentos adquiridos		31,54
Fração dos equipamentos adquiridos	0,10	3,15
Subtotal dos equipamentos adquiridos		34,69
Instalação dos equipamentos adquiridos	0,39	13,53
Instrumentação e Controle (instalados)	0,26	9,02
Tubos (instalados)	0,31	10,75
Sistema elétrico (instalação)	0,10	3,47
Edifícios (incluindo serviços)	0,29	10,06
Melhorias	0,12	4,16
Facilidades de serviços (instalados)	0,55	19,08
Soma dos custos diretos	2,02	104,77

**Tabela 4.43:** Valores dos custos indiretos da planta química de processamento fluido-sólido referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.

Projeto	Fração relacionada ao custo dos equipamentos	Valores calculados (milhões de R\$)
Engenharia e supervisão	0,32	11,10
Despesas de construção	0,34	11,79
Despesas permitidas	0,04	1,39
Contrato de remuneração	0,19	6,59
Contingências	0,37	12,83
Soma dos custos indiretos	1,26	43,71

Na Tabela 4.44 estão apresentados o valor do *payback period* desconsiderando o valor do dinheiro no tempo e do valor presente líquido (VPL) considerando o valor do dinheiro no tempo (*time value of money*) relacionado ao fluxo de caixa descontado no final de cada ano (*annual end of year*) utilizando o método de depreciação linear e fator discreto de pagamento referente ao valor presente com a taxa de interesse efetiva igual a 12%.

**Tabela 4.44:** *Payback period* e valor presente líquido (VPL) referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra e venda como o de importação pelo Brasil.

<i>Payback period</i> (anos)	Valor presente líquido (milhões de reais)
-0,7	-1.381,03

Ainda com a capacidade de 55 mil toneladas anuais de sulfato de potássio, o processo de produção de sulfato de potássio é inviável economicamente, pois apresenta o tempo de retorno do investimento inicial maior do que 10 anos, o valor presente líquido negativo, significando que o fluxo de caixa de saídas é maior do que o fluxo de caixa de entradas, gerando prejuízo, ou seja, sai mais dinheiro no projeto do que entra.

O processo de produção de sulfato de potássio com capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio mostrou resultados menos negativos para o *payback period* e para o valor presente líquido em relação ao processo com capacidade igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.

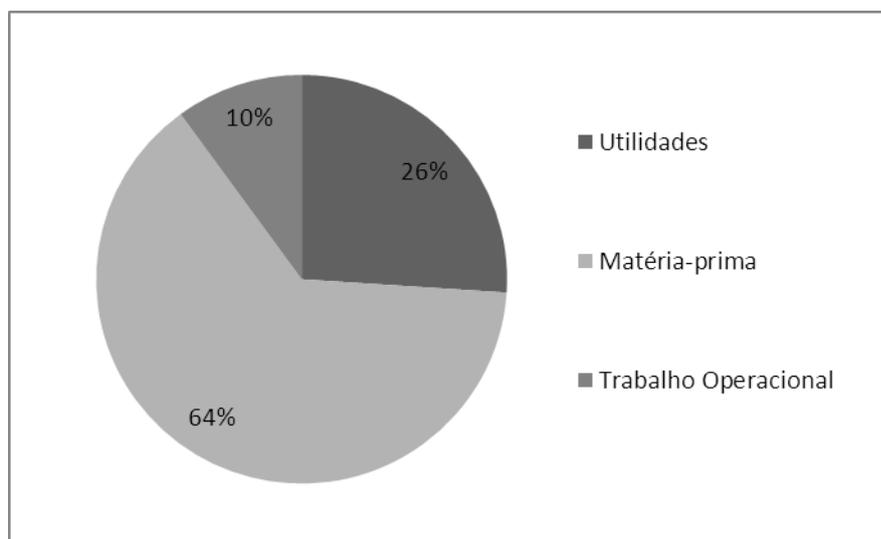
A Tabela 4.45 apresenta a comparação das análises de rentabilidade para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.

**Tabela 4.45:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra e venda como o de importação pelo Brasil.

Capacidade mil toneladas	<i>Payback period</i> (anos)	Valor presente líquido (milhões de reais)
95	-0,9	-2.305,67
55	-0,7	-1.381,03

A Figura 4.34 apresenta, para a capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio a relação dos custos das utilidades, matérias-primas e do trabalho operacional referente ao processo (anual), sendo o maior custo relacionado às matérias-primas utilizadas na produção do sulfato de potássio.

**Figura 4.34:** Porcentagem dos custos das utilidades, matérias-primas e do trabalho operacional referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.



#### **4.3.3.2 Análise de sensibilidade da viabilidade econômica considerando os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os preços de exportação pelo Brasil**

Neste item apresenta-se a análise de sensibilidade a viabilidade econômica do processo frente a variações nos preços de matérias-primas e produtos. Tanto no item 4.3.2 (Análise econômica do processo em condição nominal) quanto no item 4.3.3.1 (Análise de sensibilidade da viabilidade econômica considerando a variação da capacidade de produção da planta) consideravam-se os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os aqueles de importação pelo Brasil. Neste item, consideram-se os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os aqueles de exportação pelo Brasil (Tabela 3.11). A análise é feita tanto para uma planta com capacidade produtiva de 95 mil toneladas anuais quanto para uma planta com capacidade de 55 mil toneladas anuais.

Na Tabela 4.46 estão apresentados o valor do *payback period* e do valor presente líquido para as condições descritas.

**Tabela 4.46:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente líquido para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os preços de exportação pelo Brasil.

Capacidade anual de produção mil toneladas	<i>Payback period</i> (anos)	Valor presente líquido (milhões de reais)
95	-2,4	-954,65
55	-1,7	-598,86

O *payback period* e o valor presente líquido presentes na Tabela 4.46 apresentaram valores negativos, significando que o processo ainda se mostrou ser inviável economicamente. O tempo de recuperação do investimento (*payback period*) é maior do que 10 anos e o valor presente líquido apresentou valor negativo, significando que o fluxo de caixa de saídas é maior do que o fluxo de caixa de entradas, gerando prejuízo, ou seja, sai mais dinheiro no projeto do que entra. O processo de produção de sulfato de potássio com capacidade igual a 55 mil toneladas por ano mostrou melhores resultados econômicos em relação ao processo com capacidade igual a 95 mil toneladas por ano. O lucro bruto para o processo com capacidade igual a 95 mil toneladas por ano apresenta margem de R\$ 430,53 milhões de reais por ano e para o processo com capacidade igual a 55 mil toneladas por ano apresenta margem de R\$ 249,25 milhões de reais por ano.

#### **4.3.3.3 Análise de sensibilidade da viabilidade econômica considerando os preços de compra e venda como os maiores preços para os produtos (preço de exportação) e os menores preços para as matérias primas (preço de importação)**

Assim como no item anterior, neste item apresenta-se a análise de sensibilidade a viabilidade econômica do processo frente a variações nos preços de matérias-primas e produtos. Entretanto, no presente item consideram-se os preços de importação pelo Brasil (Tabela 3.11) para as matérias-primas e os preços de exportação pelo Brasil (Tabela 3.11) para os produtos. Novamente, a análise é feita tanto para uma planta com capacidade produtiva de 95 mil toneladas anuais quanto para uma planta com capacidade de 55 mil toneladas anuais.

Na Tabela 4.47 estão apresentados o valor do *payback period* e do valor presente líquido para os processos de produção de sulfato de potássio igual a 95 (primeira linha da Tabela 4.47) e 55 mil toneladas por ano (segunda linha da Tabela 4.47), com as considerações mencionadas para os preços de matérias-primas e produtos.

**Tabela 4.47:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente líquido para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra de matérias-primas como os preços de importação pelo Brasil e os preços de venda de produtos como os preços de exportação pelo Brasil.

Capacidade anual de produção mil toneladas	<i>Payback period</i> (anos)	Valor presente líquido (milhões de reais)
95	2,7	386,56
55	2,9	185,41

Os resultados presentes na Tabela 4.47 mostram, se forem considerados os preços de compra e venda como o de exportação para os produtos (maiores preços) e de importação para as matérias-primas (menores preços), que o processo torna-se viável economicamente, sendo o fluxo de caixa de saídas menor do que o fluxo de caixa de entradas, ou seja, os custos de produção tornam-se menores do que as receitas obtidas, gerando lucro ao projeto.

O *payback period* mostrou que o processo com capacidade igual a 95 mil toneladas de sulfato de potássio por ano tem uma viabilidade econômica sutilmente inferior (tempo de retorno do investimento de 2,7 anos, quando comparado ao 2,9 anos do processo com capacidade anual de produção igual a 55 mil toneladas). Entretanto, o valor presente líquido do processo com capacidade igual a 95 mil toneladas de sulfato de potássio por ano é 52,04% maior, o que leva à conclusão de que o processo com capacidade de produção de sulfato de potássio igual a 95 mil toneladas por ano é mais promissor economicamente. O lucro bruto para o processo com capacidade igual a 95 mil toneladas por ano apresenta margem de R\$ 583,62 milhões de reais por ano e para o processo com capacidade igual a 55 mil toneladas por ano apresenta margem de R\$ 337,88 milhões de reais por ano.

#### 4.3.3.4 Utilização da lenha como combustível para gerar vapor

Em todas as análises econômicas feitas até aqui, o lucro bruto do processo sempre se mostrou positivo, ou seja, o custo anual total relacionado às matérias-primas foi sempre menor do que o valor anual dos produtos, mas insuficiente para cobrir os custos de produção, sendo os maiores custos relacionados a recuperação do etanol na coluna de destilação. Diante disso, este item destina-se a avaliar a sensibilidade da viabilidade econômica frente a variação do preço da utilidade vapor, que é utilizado no refeedor da coluna de destilação e no trocador de calor 1. Sabe-se que o vapor gerado pela queima da lenha apresenta menor custo do que o vapor utilizado (obtido na Tabela 8.3 do livro *Analysis, synthesis, and design of chemical processes*. 3 ed., Prentice Hall (TURTON, R. et al., 2012), conforme descrito no item 3.7) em todas as análises econômicas feitas anteriormente. Mais uma vez, a análise é feita tanto para uma planta com capacidade produtiva de 95 mil toneladas anuais quanto para uma planta com capacidade de 55 mil toneladas anuais.

O preço da lenha em tora para o ano de 2008 foi igual a R\$ 32,75 por tonelada de vapor (EVARISTO; FIGUEIREDO, 2008) e o poder calorífico da lenha varia entre 2400 a 3700 kcal·kg<sup>-1</sup> (MESNY, 1967<sup>25</sup> apud DO NASCIMENTO, 2007). O poder calorífico médio foi utilizado neste trabalho e é igual a 3050 kcal·kg<sup>-1</sup>. O preço do vapor proveniente da lenha em tora é igual a 0,0025647 R\$/MJ (2008). O índice da revista *Chemical Engineering* para o ano de 2008 é igual a 575,4 (CHEMICAL ENGINEERING). O preço do vapor proveniente da lenha em tora atualizado pelo índice da revista *Chemical Engineering* para Agosto de 2015 é igual a 0,00246883 R\$/MJ.

Na Tabela 4.48 estão apresentados o valor do *payback period* e do valor presente líquido para os processos de produção de sulfato de potássio igual a 95 e 55 mil toneladas de sulfato de potássio por ano, considerando os preços de compra de matéria-prima e venda de produtos como os preços de importação pelo Brasil (apresentados na Tabela 3.11).

---

<sup>25</sup> MESNY, M. **Caldera de vapor, descripción, teoría, manejo y mantenimiento**. 3.ed. Buenos Aires: Librería y Editorial Aesina, 1967, 269 p.

**Tabela 4.48:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente líquido para os processos com capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra de matéria-prima e venda de produtos como os preços de importação pelo Brasil e utilização de lenha em tora como combustível para gerar a utilidade vapor.

Capacidade anual de produção mil toneladas	<i>Payback period</i> (anos)	Valor presente líquido (milhões de reais)
95	-1,2	-1.769,14
55	-1,0	-1.070,40

Os resultados presentes na Tabela 4.48 mostram que o processo é inviável economicamente referente ao tempo de vida do projeto (10 anos). O tempo de recuperação do investimento (*payback period*) é maior do que 10 anos e o valor presente líquido apresentou valor negativo.

O lucro bruto do processo é positivo, margem de R\$ 38,73 milhões por ano (capacidade igual a 95 mil toneladas de sulfato de potássio por ano) e R\$ 22,42 milhões por ano (capacidade igual a 55 mil toneladas de sulfato de potássio por ano). O lucro bruto tem que cobrir os custos de produção. O custo do vapor utilizado no trocador de calor 1 e no refulvedor da coluna de destilação para recuperar o etanol é alto, inviabilizando a análise econômica do processo. O custo total das utilidades é igual a R\$ 36,96 milhões por ano para a capacidade da planta igual a 55 milhões kg·ano<sup>-1</sup> e o custo total das utilidades é igual a R\$ 63,84 milhões por ano para a capacidade da planta igual a 95 milhões kg·ano<sup>-1</sup>.

Avaliou-se a utilização de lenha em tora para gerar vapor, pois assim o vapor apresenta menor custo, diminuindo o custo total das utilidades do processo, mas mesmo assim o processo é inviável economicamente. O custo total das utilidades é igual a R\$ 6,84 milhões por ano para a capacidade da planta igual a 95 milhões kg·ano<sup>-1</sup>. O custo total das utilidades é igual a R\$ 3,96 milhões por ano para a capacidade da planta igual a 55 milhões kg·ano<sup>-1</sup>. A utilização da lenha em tora para gerar vapor diminui o custo total das utilidades para o processo de produção com capacidade da planta igual a 95 milhões kg·ano<sup>-1</sup> em R\$ 57,00 milhões por ano e para o processo de produção com capacidade da planta igual a 55 milhões kg·ano<sup>-1</sup> em R\$ 33,00 milhões por ano.

O custo apenas do vapor, gerado pela queima da lenha em tora, atualizado para o ano de 2015 para o processo com capacidade da planta igual a 95 milhões kg·ano<sup>-1</sup> é igual a R\$ 508.285,16 por ano para o trocador de calor 1 e R\$ 2.296.114,69 por ano para o refeedor da coluna de destilação. Já para o processo com capacidade produtiva de 55 mil toneladas anuais de sulfato de potássio há um custo desse mesmo vapor de R\$ 294.260,51 por ano no trocador 1 e de R\$ 1.329.329,53 por ano no refeedor da coluna de destilação. Nota-se, ao comparar esses valores com os presentes nas Tabelas 4.30 e 4.40, que esses custos são menores do que os custos com vapor quando se utilizava o vapor obtido na Tabela 8.3 do livro *Analysis, synthesis, and design of chemical processes*. 3 ed., Prentice Hall (TURTON, R. et al., 2012), conforme descrito no item 3.7.

A lenha em tora como combustível para gerar a utilidade vapor pode ser utilizada para a análise de sensibilidade da viabilidade econômica considerando os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os preços de exportação, apresentada no item 4.3.3.2 e Tabela 4.46. Os processos de produção de sulfato de potássio igual a 95 e 55 mil toneladas por ano apresentaram *payback period* e valor presente líquido negativo, sendo inviável economicamente. O processo de produção de sulfato de potássio igual a 55 mil toneladas por ano apresentou valores menos negativos.

Na Tabela 4.49 estão apresentados o valor do *payback period* e do valor presente líquido utilizando lenha em tora como combustível para gerar a utilidade vapor para os processos de produção de sulfato de potássio igual a 95 (primeira linha da Tabela 4.49) e 55 mil toneladas por ano (segunda linha da Tabela 4.49), considerando os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os preços de exportação.

**Tabela 4.49:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente líquido para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os preços de exportação e lenha em tora como combustível para gerar a utilidade vapor.

Capacidade anual de produção mil toneladas	<i>Payback period</i> (anos)	Valor presente líquido (milhões de reais)
95	-9,0	-430,15
55	-4,4	-292,88

Se utilizar lenha em tora como combustível para gerar a utilidade vapor para a análise de sensibilidade da viabilidade econômica considerando os preços de compra e venda como os maiores preços para os produtos (preço de exportação) e os menores preços para as matérias primas (preço de importação), apresentada no item 4.3.3.3 e Tabela 4.47, o processo de produção tornaria mais viável economicamente para os processos de produção de sulfato de potássio igual a 95 e 55 mil toneladas de sulfato de potássio por ano.

Na Tabela 4.50 estão apresentados o valor do *payback period* e do valor presente líquido para os processos de produção de sulfato de potássio igual a 95 (primeira linha da Tabela 4.50) e 55 mil toneladas por ano (segunda linha da Tabela 4.50), considerando os preços de compra e venda como os maiores preços para os produtos (preço de exportação) e os menores preços para as matérias primas (preço de importação) e lenha em tora como combustível para gerar a utilidade vapor. O valor presente líquido teria um aumento de R\$ 457,28 milhões de reais por ano para o processo de produção de sulfato de potássio igual a 95 mil toneladas por ano e de R\$ 266,18 milhões de reais por ano para o processo de produção de sulfato de potássio igual a 55 mil toneladas por ano quando se compara com os valores presentes na Tabela 4.47.

**Tabela 4.50:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente líquido para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra de matérias-primas como os preços de importação pelo Brasil e os preços de venda de produtos como os preços de exportação pelo Brasil e lenha em tora como combustível para gerar a utilidade vapor.

Capacidade anual de produção mil toneladas	<i>Payback period</i> (anos)	Valor presente líquido (milhões de reais)
95	1,6	843,84
55	1,5	451,59

#### 4.3.3.5 Mudança da razão de refluxo na coluna de destilação

Este item destina-se a avaliar a sensibilidade da viabilidade econômica em relação a mudança da razão de refluxo na coluna de destilação. A razão de refluxo na coluna de destilação havia sido considerada igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima. Essa razão de

refluxo representa a condição de operação de uma coluna de destilação comercial para o sistema etanol-água (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011). Ao diminuir a razão de refluxo, a vazão de líquido interna é menor e, portanto, a vazão de vapor interna também é menor (menor consumo de energia no refeedor) e conseqüentemente o diâmetro da coluna de destilação diminui, mas o número de pratos e a altura da coluna é maior. A análise dos custos na recuperação do etanol na coluna de destilação foi realizado considerando a razão de refluxo igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima. Geralmente a razão de refluxo ótima, que leva ao menor custo total, situa-se no intervalo  $1,20 R_{\text{mínima}} - 1,50 R_{\text{mínima}}$  (TREYBAL, 1980<sup>26</sup> apud BENÍTEZ, 2009). Se fosse utilizada a razão de refluxo maior do que  $1,35 R_{\text{mínima}}$ , a vazão de líquido interna seria maior e, portanto, a vazão de vapor interna também seria maior e conseqüentemente o consumo de energia no condensador e no refeedor aumentaria (com aumento do diâmetro da coluna, embora o número de pratos necessários diminua). Como os custos de utilidade já se mostram altos a uma razão de refluxo igual a  $1,35 R_{\text{mínima}}$ , valores maiores para esse parâmetro não foram avaliados.

Na Tabela 4.51 estão apresentados os valores da área, volume, altura e do diâmetro da coluna de destilação considerando a razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima. O número de estágios teóricos calculados para a coluna de destilação utilizando o método de McCabe-Thiele foi igual a 29. A eficiência da coluna calculada foi igual a 48% e o número de estágios reais foi igual a 58 estágios.

**Tabela 4.51:** Valores da área, volume, altura e do diâmetro da coluna de destilação referente à capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio, considerando a razão de refluxo igual a  $1,20 R_{\text{mínima}}$ .

Capacidade anual de produção mil toneladas	Área (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Altura (m)	Diâmetro (m)
95	38,12	1417,13	37,17	6,97
55	22,07	820,46	37,17	5,30

O custo total das utilidades do processo de produção de sulfato de potássio igual a 95 mil toneladas por ano considerando a razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima foi igual a R\$ 59,80 milhões por ano (custo do vapor obtido

<sup>26</sup> TREYBAL, R. E. **Mass Transfer Operations**. 3<sup>th</sup> ed., MacGraw-Hill, New York, 1980.

na Tabela 8.3 do livro *Analysis, synthesis, and design of chemical processes*. 3 ed., Prentice Hall (TURTON, R. et al., 2012). Esse valor apresentou redução de R\$ 4,04 milhões por ano em relação àquele que utilizava razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima. Para o processo de produção de sulfato de potássio igual a 55 mil toneladas por ano o custo total das utilidades foi igual a R\$ 34,62 milhões por ano (custo do vapor obtido na Tabela 8.3 do livro *Analysis, synthesis, and design of chemical processes*. 3 ed., Prentice Hall (TURTON, R. et al., 2012). A redução dos custos das utilidades para essa capacidade de produção foi de R\$ 2,34 milhões por ano em relação àquele que utilizava razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima. Na Tabela 4.52 estão apresentados o valor do *payback period* e do valor presente líquido para os processos de produção de sulfato de potássio igual a 95 e 55 mil toneladas por ano, considerando os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os preços de importação.

**Tabela 4.52:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente líquido para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os preços de importação e utilizando razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima.

Capacidade anual de produção mil toneladas	<i>Payback period</i> (anos)	Valor presente líquido (milhões de reais)
95	-1,0	-2.374,60
55	-0,8	-1.398,30

Na Tabela 4.53 estão apresentados o valor do *payback period* e do valor presente líquido para os processos de produção de sulfato de potássio igual a 95 e 55 mil toneladas por ano, considerando os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os preços de exportação com razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima.

**Tabela 4.53:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente líquido para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os preços de exportação e utilizando a razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima.

Capacidade anual de produção mil toneladas	<i>Payback period</i> (anos)	Valor presente líquido (milhões de reais)
95	-2,6	-1.023,56
55	-1,8	-616,13

Na Tabela 4.54 estão apresentados o valor do *payback period* e do valor presente líquido para os processos de produção de sulfato de potássio igual a 95 e 55 mil toneladas por ano com razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima, considerando os preços de compra de matérias-primas como os preços de importação pelo Brasil e os preços de venda de produtos como os preços de exportação pelo Brasil.

**Tabela 4.54:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente líquido para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra de matérias-primas como os preços de importação pelo Brasil e os preços de venda de produtos como os preços de exportação pelo Brasil e utilizando a razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima.

Capacidade anual de produção mil toneladas	<i>Payback period</i> (anos)	Valor presente líquido (milhões de reais)
95	3,1	324,82
55	3,1	169,71

O processo de produção de sulfato de potássio foi viável economicamente considerando os preços de compra de matérias-primas como os preços de importação pelo Brasil e os preços de venda de produtos como os preços de exportação pelo Brasil para os processo de produção igual a 95 e 55 mil toneladas de sulfato de potássio por ano (Tabela 4.54), pois apresentou valores positivos para o *payback period* e para o valor presente líquido, mas apresentou menor valor presente líquido e maior *payback period* para o processo com capacidade produtiva igual a 55 e 95 mil toneladas em relação ao cálculo do processo

considerando a razão de refluxo igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima. Isso pode ser explicado pelo aumento do *Bare module cost* dos pratos e da coluna de destilação (Tabelas 4.55 e 4.56), pois a coluna apresenta maior altura e número de pratos em relação ao cálculo do *Bare module cost* da coluna utilizando a razão de refluxo igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima. A redução no valor presente líquido foi de R\$ 61,74 milhões por ano para a capacidade de produção igual a 95 mil toneladas e igual a R\$ 15,70 milhões por ano para a capacidade de produção igual a 55 mil toneladas. Essa análise também pode ser feita em relação ao cálculo do *payback period* e do valor presente líquido utilizando os preços de compra de matéria-prima e venda de produtos como o de importação (Tabela 4.52) e os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os preços de exportação (Tabela 4.53). O *payback period* e o valor presente líquido apresentaram valores mais negativos utilizando a razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima e para esses dois últimos casos o processo de produção foi inviável economicamente.

**Tabela 4.55:** *Bare module cost* ( $C_{BM}$ ) do processo para o ano de 2001 e 2015 referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando a razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima.

Equipamentos	$C_{BM}$ (2001) R\$	$C_{BM}$ (2015) R\$
Coluna de destilação	32.553.028,33	45.764.270,03
Refervedor	1.156.115,29	1.625.310,31
Condensador	1.391.836,01	1.956.695,35
Cristalizador	602.996,07	847.714,53
Trocador de calor 1	186.871,34	262.710,75
Trocador de calor 2	540.860,67	760.362,25
Pratos da coluna de destilação	14.696.021,22	20.660.218,67

**Tabela 4.56:** *Bare module cost* ( $C_{BM}$ ) do processo para o ano de 2001 e 2015 referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando a razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima.

Equipamentos	$C_{BM}$ (2001) R\$	$C_{BM}$ (2015) R\$
Coluna de destilação	15.360.894,67	21.594.922,74
Refervedor	729.383,20	1.025.394,30
Condensador	1.196.382,20	1.681.919,04
Cristalizador	437.404,00	614.918,98
Trocador de calor 1	185.171,39	260.320,90
Trocador de calor 2	359.275,11	505.082,45
Pratos da coluna de destilação	6.112.475,06	8.593.147,05

Avaliou-se a utilização de lenha em tora para gerar a utilidade vapor e a razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima para o desenvolvimento do processo de produção de sulfato de potássio com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano. O custo total das utilidades para o processo com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano utilizando lenha apresentou redução de R\$ 0,29 e R\$ 0,17 milhões por ano em relação àquele que utilizava razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima.

Na Tabela 4.57 estão apresentados o valor do *payback period* e do valor presente líquido para os processos de produção de sulfato de potássio igual a 95 e 55 mil toneladas por ano, considerando os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os preços de importação.

**Tabela 4.57:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente líquido para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os preços de importação, razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima e utilizando lenha em tora como combustível para gerar a utilidade vapor.

Capacidade anual de produção mil toneladas	<i>Payback period</i> (anos)	Valor presente líquido (milhões de reais)
95	-1,3	-1.873,38
55	-1,0	-1.108,13

Na Tabela 4.58 estão apresentados o valor do *payback period* e do valor presente líquido para os processos de produção de sulfato de potássio igual a 95 e 55 mil toneladas por ano, considerando os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os preços de exportação.

**Tabela 4.58:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente líquido para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra de matérias-primas e venda de produtos como os preços de exportação, razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima e utilizando lenha em tora como combustível para gerar a utilidade vapor.

Capacidade anual de produção mil toneladas	<i>Payback period</i> (anos)	Valor presente líquido (milhões de reais)
95	-8,0	-529,04
55	-4,3	-328,67

Na Tabela 4.59 estão apresentados o valor do *payback period* e do valor presente líquido para os processos de produção de sulfato de potássio igual a 95 e 55 mil toneladas por ano, considerando os preços de compra de matérias-primas como os preços de importação pelo Brasil e os preços de venda de produtos como os preços de exportação pelo Brasil.

**Tabela 4.59:** Comparação entre o *payback period* e o valor presente líquido para os processos com capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio considerando os preços de compra de matérias-primas como os preços de importação pelo Brasil e os preços de venda de produtos como os preços de exportação pelo Brasil, razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima e utilizando lenha em tora como combustível para gerar a utilidade vapor.

Capacidade anual de produção mil toneladas	<i>Payback period</i> (anos)	Valor presente líquido (milhões de reais)
95	1,8	752,26
55	1,7	418,43

A Tabela 4.59 mostra que o processo de produção de sulfato de potássio utilizando lenha como combustível para gerar a utilidade vapor e razão de refluxo igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima foi viável economicamente, sendo que o valor presente líquido foi menor e o *payback period* foi maior para as duas capacidades de produção em relação ao processo em que a razão de refluxo foi igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima e que também utilizava lenha. A redução no valor presente líquido foi de R\$ 91,58 milhões por ano para a capacidade de produção igual a 95 mil toneladas e igual a R\$ 33,16 milhões por ano para a capacidade de produção igual a 55 mil toneladas. Os resultados presentes nas Tabelas 4.57 e 4.58 também apresentam redução no valor presente líquido em relação aos resultados presentes nas Tabelas 4.48 e 4.49, mas para esses dois últimos casos (Tabela 4.57 e Tabela 4.58) o processo de produção foi inviável economicamente.

A redução no valor presente líquido pode ser explicado pelo aumento do *Bare module cost* dos pratos e da coluna de destilação (Tabelas 4.55 e 4.56).

O preço do sulfato de potássio (preço de importação) utilizado neste trabalho foi obtido no site Alibaba (2015) e seu valor é igual a R\$ 1,832 por quilograma. No site Aliceweb (2015) o preço do sulfato de potássio é igual a R\$ 1,942 por quilograma, R\$ 0,11/ quilograma maior em comparação ao obtido no site Alibaba (2015). Se fosse utilizado o preço do sulfato de potássio obtido no site Aliceweb (2015), o lucro bruto do processo seria maior, mas o processo não se tornaria economicamente viável para a capacidade de produção igual a 95 ou 55 mil toneladas de sulfato de potássio por ano, razão de refluxo igual a 1,35 ou 1,20 vezes a razão de refluxo mínima e utilizando o vapor obtido no livro do Turton et al., 2012 ou gerado a partir da lenha.

Devido aos elevados custos para recuperar o etanol na coluna de destilação, custos diretos, indiretos e da utilidade vapor, a pervaporação (processo de separação por membrana) é um processo alternativo para a separação do etanol da água mãe. Esse processo de separação apresenta alta eficiência de separação e menor custo energético quando comparado a destilação convencional (O'BRIEN; ROTH; MCALOON, 2000; SHAO; HUANG, 2007<sup>27</sup> apud YWU-JANG FU et al., 2014; VANE, 2005<sup>28</sup> apud YWU-JANG FU et al., 2014). O

---

<sup>27</sup> SHAO, P.; HUANG, R. Y. M. Polymeric membrane pervaporation. **J. Membr. Sci.**, 287, 162–179, 2007.

<sup>28</sup> VANE, L. M. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, 80, 603–629, 2005.

etanol também pode ser recuperado pelos seguintes processos de separação, extração por solvente (MINIER; GOMA, 1982<sup>29</sup> apud O'BRIEN; ROTH; MCALOON, 2000; KOLLERUP; DAUGULIS, 1986<sup>30</sup> apud O'BRIEN; ROTH; MCALOON, 2000; CHANG et al., 1992<sup>31</sup> apud O'BRIEN; ROTH; MCALOON, 2000) ou *stripping* de dióxido de carbono (TAYLOR, F. et al., 1995<sup>32</sup> apud O'BRIEN; ROTH; MCALOON, 2000). Outra opção seria diminuir a quantidade de etanol utilizada no desenvolvimento do processo, pois diminuiria os custos energéticos na recuperação pela destilação, mas aumentaria os custos referentes às matérias-primas se for considerada a mesma capacidade de produção de sulfato de potássio, sendo que quantidades menores de etanol na precipitação diminui o rendimento da reação.

Uma rota alternativa para a produção de sulfato de potássio no Brasil que poderia ser utilizada é a partir da reação do cloreto de potássio com o sulfato de magnésio na temperatura de 25°C. O sulfato de magnésio pode ser obtido pelas reações do magnésio metálico, óxido de magnésio ou hidróxido de magnésio com o ácido sulfúrico. A solubilidade do sulfato de magnésio heptahidratado é igual a 26,8 gramas em 100 gramas de solução saturada e a do sulfato de amônio é igual a 43,4 gramas em 100 gramas de solução saturada (SEIDELL, 1919). A utilização de sulfato de magnésio heptahidratado diminuiria a quantidade de sulfato de potássio precipitado, pois apresenta menor solubilidade em relação ao sulfato de amônio, ou seja, a solução apresentaria menor quantidade de íons sulfato para reagir com os íons potássio. Essa rota produz cloreto de magnésio que apresenta maior solubilidade do que o cloreto de amônio em água. A solubilidade do cloreto de magnésio é igual a 56,7 gramas em 100 gramas de água enquanto a do cloreto de amônio é igual a 39,3 gramas em 100 gramas de água (SEIDELL, 1919). A maior solubilidade do cloreto de magnésio em água diminuiria a sua presença na fase sólida. Outra análise que pode ser feita é em relação ao preço de compra do sulfato de magnésio heptahidratado e de venda do produto cloreto de magnésio

---

<sup>29</sup> MINIER, M.; GOMA, G. Ethanol production by extractive fermentation. **Biotech Bioeng.** 24, 1565, 1982.

<sup>30</sup> KOLLERUP, F.; DAUGULIS, A. J. Ethanol production by extractive fermentation—solvent identification and prototype Development. **Can. J. Chem. Eng.** 64, 598, 1986.

<sup>31</sup> CHANG, H. N. et al. Extractive ethanol production in a membrane cell recycle reactor. **J. Biotechnol.**, 24, 329, 1992.

<sup>32</sup> TAYLOR, F. et al. Continuous fermentation and stripping of ethanol. **Biotechnol. Prog.**, 11, 693, 1995.

hexahidratado com preço equivalente ao de importação. O preço do sulfato de magnésio heptahidratado é igual a R\$ 0,33/quilograma (ALIBABA, 2016) e do cloreto de magnésio hexahidratado é igual a R\$ 0,37/quilograma (ALIBABA, 2016), ou seja, o lucro bruto do processo seria maior.

#### **4.3.3.6 Mudança na relação água:etanol no cristalizador**

Devido à inviabilidade econômica do processo de produção de sulfato de potássio para a capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano, considerando todos os diferentes preços de matérias-primas e produtos, como detalhado nos itens anteriores, seja com razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,35 ou 1,20 vezes a razão de refluxo mínima, seja com o preço do vapor utilizado obtido do livro do Turton et al. (2012) ou através da queima da lenha e utilizando a relação etanol:água no cristalizador igual a 1:2, analisa-se aqui a influência da modificação da relação água:etanol no cristalizador para 1:0,305. A relação água:etanol igual a 1:0,305 foi utilizada pois os ensaios experimentais realizados demonstraram que a quantidade de sólido precipitada com essa relação (Tabela 4.9) não é muito inferior em comparação àquela obtida com relação água:etanol igual a 2:1, utilizada no desenvolvimento do processo. O rendimento considerado da reação química é igual a 70% em relação ao sulfato de potássio precipitado. O rendimento foi determinado através da razão da massa de sulfato de potássio presente no sólido precipitado e a massa teórica esperada de sulfato de potássio prevista pela estequiometria da reação química, utilizando as massas de cloreto de potássio e sulfato de amônio apresentadas na Tabela 4.8. A massa de sulfato de potássio foi obtida pela soma da quantidade dos íons potássio e sulfato presentes no sólido precipitado.

O processo foi desenvolvido considerando os preços de compra de matéria-prima e venda de produtos como os preços de importação, exportação e os preços de compra de matérias-primas como os preços de importação pelo Brasil e os preços de venda de produtos como os preços de exportação, o preço do vapor utilizado obtido do livro do Turton et al. (2012), através da lenha em tora e razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima. Os preços de importação e exportação do etanol utilizados estão presentes na Tabela 3.11. A razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima não foi analisada pelo aumento no *Bare module cost* total e

consequentemente diminuição no valor presente líquido e aumento no *payback period* para o processo considerando a relação água:etanol igual a 2:1, como apresentado no item 4.3.3.5.

A Tabela 4.60 apresenta o *Bare module cost* referentes aos equipamentos principais do processo para o ano de 2015, considerando a capacidade igual a 95 e 55 mil toneladas.

**Tabela 4.60:** *Bare module cost* ( $C_{BM}$ ) do processo para o ano de 2015 referente à capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio utilizando a relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305.

Equipamentos	$C_{BM}$ (2015)	
	Capacidade produtiva de 95 mil (toneladas em R\$)	Capacidade produtiva de 55 mil (toneladas em R\$)
Coluna de destilação	37.065.377,42	18.336.889,31
Refervedor	1.648.527,20	1.040.036,76
Condensador	1.984.651,12	1.252.089,31
Cristalizador	846.392,33	613.973,32
Trocador de calor 1	264.083,99	260.462,94
Trocador de calor 2	731.955,02	486.211,39
Pratos da coluna de destilação	16.914.081,24	7.348.232,76

Nas Tabelas 4.61 e 4.62 estão apresentados os custos das utilidades por ano do cristalizador, trocador de calor 1, trocador de calor 2, condensador e do refervedor e o custo do etanol de reposição no tanque pulmão 3 para a capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.

**Tabela 4.61:** Custos das utilidades por ano do processo e o preço do etanol de reposição referente à capacidade de produção igual a 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio utilizando a relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305.

Equipamentos	R\$.ano <sup>-1</sup>	R\$.ano <sup>-1</sup>	R\$.ano <sup>-1</sup>	R\$.ano <sup>-1</sup>
	Água fria	Água de resfriamento	Vapor	Etanol de reposição
Cristalizador	630.492,20			
Trocador de calor 1			11.817.175,08	
Trocador de calor 2	2.018.326,98			
Condensador		1.197.300,87		
Refervedor			46.116.200,60	
Tanque pulmão 3				108.902.734,00

**Tabela 4.62:** Custos das utilidades por ano do processo e o preço do etanol de reposição referente à capacidade de produção igual a 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio utilizando a relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305.

Equipamentos	R\$.ano <sup>-1</sup>	R\$.ano <sup>-1</sup>	R\$.ano <sup>-1</sup>	R\$.ano <sup>-1</sup>
	Água fria	Água de resfriamento	Vapor	Etanol de reposição
Cristalizador	365.018,65			
Trocador de calor 1			6.841.856,16	
Trocador de calor 2	1.168.505,09			
Condensador		693.174,19		
Refervedor			26.698.852,98	
Tanque pulmão 3				63.229.496,94

A Tabela 4.63 apresenta os resultados dos casos estudados no desenvolvimento do processo de produção de sulfato de potássio para a capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano com uma relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305 e razão de refluxo igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima, considerando os preços de compra de matéria-prima e venda de produtos como os preços de importação, exportação ou preços de compra de matérias-primas como os preços de importação pelo Brasil e os preços de venda de produtos como os preços de exportação, preço do vapor utilizado obtido do livro do Turton et al. (2012) ou através da queima da lenha em tora.

**Tabela 4.63:** Resultados dos casos estudados no desenvolvimento do processo de produção de sulfato de potássio para a capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano utilizando a relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305 e razão de refluxo igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima.

Capacidade anual de produção (mil toneladas)	Lucro Bruto (milhões reais/ano)	Custo total das utilidades (milhões reais/ano)	Valor presente líquido (milhões reais)	<i>Payback period</i> (anos)
Preço de importação – Preço do vapor obtido do livro do Turton et al. (2012)				
95	32,29	61,78	-2.292,65	-0,8
55	18,55	35,77	-1.384,61	-0,6
Preço de importação – Lenha como combustível				
95	32,29	6,56	-1.772,89	-1,1
55	18,55	3,80	-1.083,70	-0,9
Preço de exportação – Preço do vapor obtido do livro do Turton et al. (2012)				
95	420,42	61,78	-1.074,99	-1,8
55	243,26	35,77	-679,70	-1,3
Preço de exportação – Lenha como combustível				
95	420,42	6,56	-561,37	-4,3
55	243,26	3,80	-380,21	-2,6
Preço de importação e exportação – Preço do vapor obtido do livro do Turton et al. (2012)				
95	600,23	61,78	500,75	2,2
55	347,36	35,77	242,06	2,4
Preço de importação e exportação – Lenha como combustível				
95	600,23	6,56	943,01	1,4
55	347,36	3,80	499,29	1,3

A Tabela 4.63 mostra que o processo é inviável economicamente quando se utiliza os preços de compra de matéria-prima e venda de produtos como os preços de importação e exportação, o preço do vapor obtido do livro do Turton et al. (2012) ou através da queima da lenha em tora, pois apresenta o valor presente líquido e o *payback period* negativos para a capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano. O valor presente líquido apresenta valores menos negativos quando se utiliza lenha em tora como combustível. O valor presente líquido apresentou valores positivos quando foi utilizado os preços de compra de matérias-primas como os preços de importação pelo Brasil e os preços de venda de produtos como os preços de exportação pelo Brasil, tornando o processo viável economicamente. Tanto o *payback period* diminui ainda mais quanto o valor presente líquido aumenta ainda mais quando, com a consideração de compra de matérias-primas com os preços de importação pelo Brasil e venda de produtos a preço de exportação pelo Brasil, considera lenha em tora como combustível para gerar a utilidade vapor.

O custo total das utilidades considerando lenha em tora como combustível para o processo de produção igual a 95 mil toneladas foi igual a R\$ 6,56 milhões por ano, sendo o custo da utilidade vapor no trocador de calor 1 igual a R\$ 554.143,32 milhões por ano e no refeedor igual a R\$ 2.162.529,05 milhões por ano. Para a capacidade igual a 55 mil toneladas por ano, o custo total das utilidades foi igual a R\$ 3,80 milhões por ano, sendo o custo da utilidade vapor no trocador de calor 1 igual a R\$ 320.835,47 milhões por ano e no refeedor igual a R\$ 1.251.990,50 milhões por ano.

A Tabela 4.64 apresenta a variação no lucro bruto do processo desenvolvido considerando a relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305 em relação ao processo que considerou a relação água:etanol no cristalizador igual a 2:1 e razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,35 ou 1,20 vezes a razão de refluxo mínima para a capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano. O lucro bruto aumentou quando foi considerado os preços de compra de matérias-primas como os preços de importação pelo Brasil e os preços de venda de produtos como os preços de exportação pelo Brasil.

**Tabela 4.64:** Variação no lucro bruto do processo desenvolvido considerando a relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305 em relação ao processo que considerou a relação água:etanol no cristalizador igual a 2:1 para a capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano.

Capacidade anual de produção (mil toneladas)	Redução no lucro bruto (milhões reais/ano)	Aumento no lucro bruto (milhões reais/ano)
Preço de importação		
95	6,44	-----
55	3,87	-----
Preço de exportação		
95	10,11	-----
55	5,99	-----
Preço de importação e exportação		
95	-----	16,61
55	-----	9,48

A Tabela 4.65 apresenta a variação no custo total das utilidades do processo desenvolvido considerando a relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305 em relação ao processo que considerou a relação água:etanol no cristalizador igual a 2:1 e razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,35 ou 1,20 vezes a razão de refluxo mínima para a capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano. A maior redução e aumento no

custo total das utilidades ocorreu quando foi utilizado o preço do vapor obtido no livro do Turton et al. (2012) e razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,35 e 1,20 vezes a razão de refluxo mínima.

**Tabela 4.65:** Variação no custo total das utilidades do processo desenvolvido considerando a relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305 em relação ao processo que considerou a relação água:etanol no cristalizador igual a 2:1 para a capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano.

Capacidade anual de produção (mil toneladas)	Redução no custo total das utilidades (milhões reais/ano)	Aumento no custo total das utilidades (milhões reais/ano)
Preço do vapor obtido do livro do Turton et al. (2012) – Razão de refluxo = 1,35R <sub>mínima</sub>		
95	2,06	-----
55	1,19	-----
Lenha como combustível – Razão de refluxo = 1,35R <sub>mínima</sub>		
95	0,28	-----
55	0,16	-----
Preço do vapor obtido do livro do Turton et al. (2012) – Razão de refluxo = 1,20R <sub>mínima</sub>		
95	-----	1,98
55	-----	1,15
Lenha como combustível – Razão de refluxo = 1,20R <sub>mínima</sub>		
95	-----	0,01
55	-----	0,01

A Tabela 4.66 apresenta o aumento no valor presente líquido do processo desenvolvido considerando a relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305 e os preços de compra de matérias-primas como os preços de importação pelo Brasil e os preços de venda de produtos como os preços de exportação em relação ao processo que considerou a relação água:etanol no cristalizador igual a 2:1 e razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,35 ou 1,20 vezes a razão de refluxo mínima para a capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano. O maior aumento no valor presente líquido ocorreu quando foi considerado lenha em tora como combustível para gerar a utilidade vapor e razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima.

**Tabela 4.66:** Aumento no valor presente líquido do processo desenvolvido considerando a relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305 em relação ao processo que considerou a relação água:etanol no cristalizador igual a 2:1 para a capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano.

Capacidade anual de produção (mil toneladas)	Aumento no valor presente líquido (milhões reais)
Preço de importação e exportação – Preço do vapor obtido do livro do Turton et al. (2012) – Razão de refluxo = $1,35R_{\text{mínima}}$	
95	114,19
55	56,65
Preço de importação e exportação – Lenha como combustível – Razão de refluxo = $1,35R_{\text{mínima}}$	
95	99,17
55	47,70
Preço de importação e exportação – Preço do vapor obtido do livro do Turton et al. (2012) – Razão de refluxo = $1,20R_{\text{mínima}}$	
95	175,93
55	72,35
Preço de importação e exportação – Lenha como combustível – Razão de refluxo = $1,20R_{\text{mínima}}$	
95	190,75
55	80,86

#### 4.3.3.7 Cenários de casos

A Tabela 4.67 apresenta uma síntese dos resultados obtidos para os cenários de casos estudados no desenvolvimento do processo de produção de sulfato de potássio para a capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano, considerando os preços de compra de matéria-prima e venda de produtos como os preços de importação, exportação ou preços de compra de matérias-primas como os preços de importação pelo Brasil e os preços de venda de produtos como os preços de exportação, razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,35 ou 1,20 vezes a razão de refluxo mínima, preço do vapor utilizado obtido do livro do Turton et al. (2012) ou através da queima da lenha em tora.

**Tabela 4.67:** Cenários de casos estudados no desenvolvimento do processo de produção de sulfato de potássio para a capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano.

Capacidade anual de produção (mil toneladas)	Lucro Bruto (milhões reais/ano)	Custo total das utilidades (milhões reais/ano)	Valor presente líquido (milhões reais)
Preço de importação – Preço do vapor obtido do livro do Turton et al. (2012) – Razão de refluxo = $1,35R_{\text{mínima}}$ – Relação água:etanol no cristalizador igual a 2:1			
95	38,73	63,84	-2.305,67
55	22,42	36,96	-1.381,03
Preço de importação – Lenha como combustível – Razão de refluxo = $1,35R_{\text{mínima}}$ – Relação água:etanol no cristalizador igual a 2:1			
95	38,73	6,84	-1.769,14
55	22,42	3,96	-1.070,40
Preço de importação – Preço do vapor obtido do livro do Turton et al. (2012) – Razão de refluxo = $1,20R_{\text{mínima}}$ – Relação água:etanol no cristalizador igual a 2:1			
95	38,73	59,80	-2.374,60
55	22,42	34,62	-1.398,30
Preço de importação – Lenha como combustível – Razão de refluxo = $1,20R_{\text{mínima}}$ – Relação água:etanol no cristalizador igual a 2:1			
95	38,73	6,55	-1.873,38
55	22,42	3,79	-1.108,13
Preço de exportação – Preço do vapor obtido do livro do Turton et al. (2012) – Razão de refluxo = $1,35R_{\text{mínima}}$ – Relação água:etanol no cristalizador igual a 2:1			
95	430,53	63,84	-954,65
55	249,25	36,96	-598,86
Preço de exportação – Lenha como combustível – Razão de refluxo = $1,35R_{\text{mínima}}$ – Relação água:etanol no cristalizador igual a 2:1			
95	430,53	6,84	-430,15
55	249,25	3,96	-292,88
Preço de exportação – Preço do vapor obtido do livro do Turton et al. (2012) – Razão de refluxo = $1,20R_{\text{mínima}}$ – Relação água:etanol no cristalizador igual a 2:1			
95	430,53	59,80	-1.023,56
55	249,25	34,62	-616,13
Preço de exportação – Lenha como combustível – Razão de refluxo = $1,20R_{\text{mínima}}$ – Relação água:etanol no cristalizador igual a 2:1			
95	430,53	6,55	-529,04
55	249,25	3,79	-328,67
Preço de importação e exportação – Preço do vapor obtido do livro do Turton et al. (2012) – Razão de refluxo = $1,35R_{\text{mínima}}$ – Relação água:etanol no cristalizador igual a 2:1			
95	583,62	63,84	386,56
55	337,88	36,96	185,41
Preço de importação e exportação – Lenha como combustível – Razão de refluxo = $1,35R_{\text{mínima}}$ – Relação água:etanol no cristalizador igual a 2:1			
95	583,62	6,84	843,84
55	337,88	3,96	451,59
Preço de importação e exportação – Preço do vapor obtido do livro do Turton et al. (2012) – Razão de refluxo = $1,20R_{\text{mínima}}$ – Relação água:etanol no cristalizador igual a 2:1			
95	583,62	59,80	324,82
55	337,88	34,62	169,71
Preço de importação e exportação – Lenha como combustível – Razão de refluxo = $1,20R_{\text{mínima}}$ – Relação água:etanol no cristalizador igual a 2:1			
95	583,62	6,55	752,26
55	337,88	3,79	418,43

Continuação da Tabela 4.67.

Preço de importação – Preço do vapor obtido do livro do Turton et al. (2012) – Razão de refluxo = $1,35R_{\text{mínima}}$ – Relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305			
95	32,29	61,78	-2.292,65
55	18,55	35,77	-1.384,61
Preço de importação – Lenha como combustível – Razão de refluxo = $1,35R_{\text{mínima}}$ – Relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305			
95	32,29	6,56	-1.772,89
55	18,55	3,80	-1.083,70
Preço de exportação – Preço do vapor obtido do livro do Turton et al. (2012) – Razão de refluxo = $1,35R_{\text{mínima}}$ – Relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305			
95	420,42	61,78	-1.074,99
55	243,26	35,77	-679,70
Preço de exportação – Lenha como combustível – Razão de refluxo = $1,35R_{\text{mínima}}$ – Relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305			
95	420,42	6,56	-561,37
55	243,26	3,80	-380,21
Preço de importação e exportação – Preço do vapor obtido do livro do Turton et al. (2012) – Razão de refluxo = $1,35R_{\text{mínima}}$ – Relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305			
95	600,23	61,78	500,75
55	347,36	35,77	242,06
Preço de importação e exportação – Lenha como combustível – Razão de refluxo = $1,35R_{\text{mínima}}$ – Relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305			
95	600,23	6,56	943,01
55	347,36	3,80	499,29

No desenvolvimento do processo de produção de sulfato de potássio igual a 95 e 55 mil toneladas por ano, o lucro bruto do processo foi positivo e maior para a capacidade igual a 95 mil toneladas por ano para todos os casos, mas o valor presente líquido apresentou valor negativo quando foram considerados os preços de compra de matéria-prima e venda de produtos como os preços de importação, exportação e o preço do vapor utilizado obtido do livro do Turton et al. (2012) ou através da queima da lenha em tora. Nesses casos os custos de produção foram maiores, sendo os maiores custos relacionados a recuperação do etanol na coluna de destilação.

A utilização da lenha em tora como combustível para gerar a utilidade vapor diminuiu o custo total das utilidades para o processo de produção com capacidade da planta igual a 95 milhões  $\text{kg}\cdot\text{ano}^{-1}$  em R\$ 57,00 milhões por ano e para o processo de produção com capacidade da planta igual a 55 milhões  $\text{kg}\cdot\text{ano}^{-1}$  em R\$ 33,00 milhões por ano, considerando a razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima, mas o processo foi inviável economicamente.

Como quando se utilizou razão de refluxo igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima se observou um elevado custo da utilidade vapor na recuperação do etanol na coluna de destilação, foi realizada a análise do custo da utilidade vapor considerando a razão de refluxo igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima. Ao diminuir a razão de refluxo, a vazão de líquido interna é menor e, portanto, a vazão de vapor interna também é menor (menor consumo de energia no refervedor). Essa análise foi feita considerando o preço do vapor obtido do livro do Turton et al. (2012) e através da queima lenha em tora como combustível.

O custo total das utilidades do processo de produção de sulfato de potássio igual a 95 mil toneladas por ano apresentou redução de R\$ 4,04 milhões por ano e para o processo de produção de sulfato de potássio igual a 55 mil toneladas por ano, o custo total das utilidades apresentou redução de R\$ 2,34 milhões por ano em relação a razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima. A mudança na razão de refluxo da coluna de destilação diminuiu os custos das utilidades, mas aumentou o *Bare module cost* da coluna de destilação e dos pratos devido ao aumento da altura e do número de pratos. O *Bare module cost* total apresentou aumento de 10,37% e de 7,99% para o processo de produção de sulfato de potássio igual a 95 e 55 mil toneladas por ano respectivamente. O valor presente líquido apresentou valor mais negativo utilizando a razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima. A utilização de lenha faz com que o valor presente líquido torne-se menos negativo em relação ao processo que utiliza o preço do vapor obtido do livro do Turton et al. (2012), mas mais negativo em relação ao processo que utiliza lenha e razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima.

A variação dos preços das matérias-primas e de venda dos produtos (preço de exportação) aumentou o lucro bruto do processo em relação ao lucro bruto utilizando o preço de importação, sendo igual a R\$ 430,53 milhões por ano para a capacidade de produção igual a 95 mil toneladas e igual a R\$ 249,25 milhões por ano para a capacidade de produção igual a 55 mil toneladas, considerando a razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima. Os custos das matérias-primas para o processo com capacidade igual a 95 mil toneladas aumentaram 49,41% e o valor anual dos produtos aumentou 73,60% em comparação ao processo que utiliza os preços das matérias-primas e da venda do produto como de importação. Esse mesmo aumento obteve o processo com capacidade igual a 55 mil toneladas por ano. Os custos de produção foram maiores do que o lucro bruto, inviabilizando o processo. Diante do alto custo do vapor obtido no livro do Turton et al. (2012), utilizou-se lenha em tora para gerar a utilidade vapor, mas o processo foi inviável economicamente,

apresentando valor presente líquido negativo. O processo também foi inviável economicamente quando a razão de refluxo foi considerada 1,20 vezes a razão de refluxo mínima, pois aumentou o *Bare module cost* da coluna de destilação e dos pratos.

O processo considerando os preços de compra de matérias-primas como os preços de importação e os preços de venda de produtos como os preços de exportação é viável economicamente, apresentando valor presente líquido positivo. O lucro bruto para o processo com capacidade igual a 95 mil toneladas por ano apresenta margem de R\$ 583,62 milhões de reais por ano, sendo 93,36% e 26,23% maior do que o lucro bruto considerando os preços de compra de matérias-primas e os preços de venda de produtos como os preços de importação e exportação, considerando a razão de refluxo igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima. O processo com capacidade igual a 55 mil toneladas por ano apresenta margem de R\$ 337,88 milhões de reais por ano, sendo 93,36% e 26,23% maior do que o lucro bruto considerando os preços de compra de matérias-primas e os preços de venda de produtos como os preços de importação e exportação. A utilização da lenha em tora como combustível para gerar a utilidade vapor diminui o custo total das utilidades para o processo de produção com capacidade da planta igual a 95 e 55 milhões kg-ano<sup>-1</sup>, tornando o processo mais viável economicamente. O valor presente líquido obtido considerando a razão de refluxo igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima é menor em relação ao processo que utiliza a razão de refluxo igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima, devido ao maior valor do *Bare module cost* total. O processo mais viável economicamente utilizando os preços de compra de matérias-primas como os preços de importação e os preços de venda de produtos como os de exportação foi considerando a lenha como combustível para gerar a utilidade vapor e razão de refluxo igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima, pois apresentou maior valor presente líquido para a capacidade produtiva de 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio.

O processo de produção de sulfato de potássio considerando a relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305 e razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima apresentou aumento no lucro bruto quando foi considerado os preços de compra de matérias-primas como os preços de importação pelo Brasil e os preços de venda de produtos como os preços de exportação pelo Brasil. Apresentou a maior redução e aumento no custo total das utilidades quando foi utilizado o preço do vapor obtido no livro do Turton et al. (2012) e razão de refluxo na coluna de destilação igual a 1,35 e 1,20 vezes a razão de refluxo mínima. O maior aumento no valor presente líquido ocorreu quando foi considerado lenha em tora como combustível para gerar a utilidade vapor e razão de refluxo na coluna de

destilação igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima em relação ao processo que considerou a relação água:etanol no cristalizador igual a 2:1 para a capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano, considerando os preços de compra de matérias-primas como os preços de importação pelo Brasil e os preços de venda de produtos como os preços de exportação pelo Brasil.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foi desenvolvido um processo de produção de sulfato de potássio na temperatura de 25°C utilizando etanol como antissolvente, através da reação química  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2 \text{KCl} \xrightarrow{\text{água-etanol}} \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$  em meio aquoso-alcoólico. O desenvolvimento desse processo se dá pela aplicação de princípios de Engenharia Química, balanço de massa, balanço de energia, cristalização, determinação da solubilidade experimental, estimativa da solubilidade utilizando os modelos termodinâmicos e pela aplicação de princípios de Engenharia Econômica, através da análise econômica do processo. Esse processo foi integrado a um sistema de separação e reuso do antissolvente, a fim de tornar o processo viável.

A solubilidade foi medida experimentalmente pelo método sintético na temperatura de 25°C, para os sistemas cloreto de potássio-água, sulfato de amônio-água, cloreto de potássio-sulfato de amônio-água e cloreto de potássio-sulfato de amônio-água-etanol. Os resultados foram confrontados com aqueles previstos pelos modelos termodinâmicos.

O modelo de Pitzer apresentou menor desvio relativo (0,01%) para o sistema binário água-cloreto de potássio e para o sistema binário água-sulfato de amônio o modelo NRTL eletrólitos apresentou menor desvio relativo (0,54%). Já para o sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio o modelo de Pitzer apresentou o menor desvio relativo médio entre os valores da solubilidade experimental e da estimada referente ao cloreto de potássio de 5,55% e de 28,76% para o sulfato de amônio.

Na previsão do equilíbrio sólido-líquido (ESL) a 25°C do sistema quaternário cloreto de potássio-sulfato de amônio-água-etanol o modelo NRTL eletrólitos apresentou um desvio relativo médio para o sulfato de potássio igual a 15,62%.

A análise econômica do processo foi feita considerando-se ou não o valor do dinheiro no tempo e considerando os preços de compra e venda como o de importação e de exportação, o processo de produção de sulfato de potássio é inviável economicamente para os processos com capacidade de produção igual a 95 e 55 mil toneladas por ano de sulfato de potássio, pois os custos de produção são maiores do que o lucro bruto, principalmente os custos relacionados à recuperação do etanol na destilação. Se considerar os preços de compra e venda como o de importação para os reagentes e de exportação para os produtos, a análise

econômica do processo de produção de sulfato de potássio torna-se viável economicamente. Esses resultados foram obtidos utilizando o vapor obtido no livro do Turton et al. (2012).

A análise econômica do processo de produção de sulfato de potássio utilizando a lenha como combustível para gerar a utilidade vapor foi inviável economicamente quando considerados os preços de compra e venda como o de importação e exportação (para a capacidade de produção igual a 55 e 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio). Para os preços de compra de matérias-primas como os preços de importação pelo Brasil e os preços de venda de produtos como os preços de exportação pelo Brasil, a análise econômica do processo de produção de sulfato de potássio tornou-se mais viável economicamente para a capacidade de produção igual a 55 e 95 mil toneladas por ano, pois apresentou menor custo total das utilidades devido ao menor preço do vapor obtido pela queima da lenha.

A análise econômica do processo de produção de sulfato de potássio realizada considerando a razão de refluxo igual a 1,20 vezes a razão de refluxo mínima na coluna de destilação foi inviável economicamente quando considerados os preços de compra e venda como o de importação e exportação para a capacidade de produção igual a 55 e 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio, utilizando o vapor obtido no livro do Turton et al. (2012) e a lenha em tora. Para os preços de compra de matérias-primas como os preços de importação pelo Brasil e os preços de venda de produtos como os preços de exportação pelo Brasil, a análise econômica do processo de produção de sulfato de potássio tornou-se viável economicamente para a capacidade de produção igual a 55 e 95 mil toneladas por ano, mas com *payback period* e valor presente líquido menor em relação ao processo utilizando a razão de refluxo igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima, o vapor obtido no livro do Turton et al. (2012) e lenha em tora pelo aumento do *Bare module cost* total.

A análise econômica do processo de produção de sulfato de potássio realizada considerando a relação água:etanol no cristalizador igual a 1:0,305 e razão de refluxo igual a 1,35 vezes a razão de refluxo mínima na coluna de destilação foi inviável economicamente quando considerados os preços de compra e venda como o de importação e exportação para a capacidade de produção igual a 55 e 95 mil toneladas por ano de sulfato de potássio, utilizando o vapor obtido no livro do Turton et al. (2012) e a lenha em tora. Para os preços de compra de matérias-primas como os preços de importação pelo Brasil e os preços de venda de produtos como os preços de exportação pelo Brasil, a análise econômica do processo de produção de sulfato de potássio tornou-se viável economicamente para a capacidade de

produção igual a 55 e 95 mil toneladas por ano, utilizando o vapor obtido no livro do Turton et al. (2012) e a lenha em tora.

O processo de produção de sulfato de potássio apresenta lucro bruto positivo para todos os casos estudados.

### **5.1 Contribuições da tese**

Dentre as principais contribuições apresentadas pela tese “Produção de Sulfato de Potássio a partir de cloreto de potássio e sulfato de amônio: Estudos de Equilíbrio Sólido-Líquido e Desenvolvimento de Processo” pode-se citar a síntese de sulfato de potássio a partir de uma nova rota de produção a 25°C utilizando etanol como antissolvente. Para o desenvolvimento do processo foi estudado a solubilidade dos solutos no sistema quaternário contendo água-etanol-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 25°C variando a concentração de etanol, devido à falta de dados experimentais para esse sistema na literatura. Os dados experimentais de solubilidade foram confrontados com aqueles previstos por diferentes modelos termodinâmicos adequados de serem utilizados em sistemas contendo eletrólitos.

O sulfato de potássio pode ser utilizado como um componente alternativo para a produção de fertilizantes contendo potássio, pois os fertilizantes que contêm cloreto de potássio fornecem os íons cloreto em grandes quantidades para o solo, mas muitas plantas são sensíveis ao íon cloreto. O desenvolvimento do processo proposto ainda é importante devido à dependência do Brasil em relação à importação de sulfato de potássio. A partir dos dados de solubilidade obtidos experimentalmente, foi desenvolvido o processo de produção de sulfato de potássio integrado a um sistema de separação e reuso do antissolvente. O desenvolvimento do processo se deu pela aplicação do balanço de massa, balanço de energia, cristalização, determinação da solubilidade experimental e pela aplicação de princípios de Engenharia Econômica, através da análise econômica.

### **5.2 Sugestões para trabalhos futuros**

Sugere-se como continuidade do trabalho:

(i) a simulação do processo de produção de sulfato de potássio no simulador ASPEN PLUS<sup>®</sup> utilizando o modelo NRTL eletrólitos na determinação dos dados de equilíbrio

líquido-vapor para o sistema água-etanol-cloreto de amônio-sulfato de potássio na determinação do número de estágios teóricos da coluna de destilação, a fim de comparar os resultados do balanço de massa, dimensionamento dos equipamentos e da análise econômica.

(ii) o ajuste dos parâmetros energéticos dos modelos Pitzer e NRTL eletrólitos para o sistema ternário e o ajuste dos parâmetros energéticos dos modelos NRTL eletrólitos e UNIQUAC-Debye-Hückel para o sistema quaternário.

(iii) o desenvolvimento do processo de sulfato de potássio utilizando uma capacidade menor do que 55 mil toneladas por ano, a fim de analisar o comportamento dos parâmetros econômicos de rentabilidade.

(iv) a determinação da solubilidade dos solutos no sistema quaternário (água-cloreto de potássio-sulfato de amônio-etanol) utilizando uma temperatura diferente de 25°C.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, M. M.; SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 7<sup>th</sup> edição, Mc Graw Hill, 2005.

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. **AIChE J.**, 21, 116-128, 1975, apud THOMSEN, K.; ILIUTA, M. C.; RASMUSSEN, P. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapor-liquid-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part B. Alcohol (ethanol, propanols, butanols)-water-salt systems. **Chemical Engineering Sciences**, 59, 3631-3647, 2004.

ALIBABA. Disponível em: <http://portuguese.alibaba.com/products>, acesso em: 21/08/2015 e 20/04/2016.

August Holz; Irvington, N. J. **Method of converting potassium chloride into potassium sulphate**. US 1,922,682, Serial number 557,200, 15 August 1931, 15 August 1933.

BAASEL, W. D. **Preliminary chemical engineering plant design**. American Elsevier Publishing Co., Inc., 1976.

BARBA, D.; BRANDANI, V.; di GIACOMO, G. Hyperazeotropic ethanol salted-out by extractive distillation. Theoretical evaluation and experimental Check. **Chemical Engineering Science**, vol. 40, n° 12, 2287-2292, 1985.

BELL, D. A. et al. Potassium sulfate and potassium sulfate fertilizers manufactured from potassium chloride. **Potash Technol.**, 583, 1983, apud ABU-EISHAH, S. I.; BANIKANANEH, A. A.; ALLAWZI, M. A.  $K_2SO_4$  production via the double decomposition reaction of KCl and phosphogypsum. **Chemical Engineering Journal**, 76, 197-207, 2000.

BENÍTEZ, J. **Principles and modern applications of mass transfer operations**. 2<sup>th</sup> ed., John Willey & Sons, Inc., 2009.

*BIG MAC INDEX CONVERTER*. Disponível em <http://www.bigmacindexconverter.com/>, acesso em: 03/06/2015.

BOGG, T. G.; HARDING, M. J; SKINNER, D. N., **J. Photogr. Sci.**, 24, 81, 1976, apud MYERSON, A. S. **Handbook of Industrial Crystallization**. B H, 2<sup>o</sup> edição, Elsevier Science & Technology Books , 2001.

BOLLAS, G. M.; CHEN, C.-C. Refined electrolyte-NRTL model: Activity coefficient expressions for application to multi-electrolyte systems. **AIChE J.**, vol. 54, 6, 1608 – 1624, 2008.

BORGES, P. S. da SILVA, Estratégia de concorrências: um modelo determinístico. Dissertação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: Decisoft, 1992, apud CASAROTTO FILHO, N.; FÁVERO, J. S.; CASTRO, J. E. E. **Gerência de projetos / Engenharia simultânea**. 1<sup>o</sup> edição, 2006, editora Atlas.

BOUKHALFA, N.; MÉNIAI, A. H. Activity coefficients for salts in water-methanol mixed solvent solutions. **Desalination**, 206, 380-393, 2007.

BRASIL, Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Portal da Secretaria de Comércio Exterior (ALICEWEB). Disponível em: <http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/>. Acessado em Novembro 2015.

BROMLEY, L. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. **AIChE Journal**, 19, 313-320, 1973.

C. F. Ritchie.; G. E. Warren. Process for the manufacture of potassium sulfate, **U.S.Patent**, nº 1,936,070, 21 November 1933.

C. Holdengraber.; K. Tivon.; S. Lampert. **Process for producing potassium sulfate from potash and sodium sulfate**. U.S.Patent, nº 6,143,271, 7 November 2000.

CALDAS, J. N. et al. **Internos de torres - Pratos e recheios**. EdUERJ, 2003.

CALLISTER Jr., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: GEN – LTC, 2012. 817 p.

CASAROTTO FILHO, N.; FÁVERO, J. S.; CASTRO, J. E. E. **Gerência de projetos / Engenharia simultânea**. 1º edição, 2006, editora Atlas.

CHANG, H. N. et al. Extractive ethanol production in a membrane cell recycle reactor. **J. Biotechnol.**, 24, 329, 1992 apud O'BRIEN, D. J.; ROTH, L. H.; MCALOON, A. J. Ethanol production by continuous fermentation–pervaporation: a preliminary economic analysis. **Journal of Membrane Science**, 166, 105–111, 2000.

Chemical Engineering-Essentials for the CPI professional. December 2015, In <http://www.chemengonline.com/>, acessado em 2015.

CHEN, C.-C. et al. Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems, Part I: Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems. **AIChE J.**, vol. 28, 4, 588 – 596, 1982.

CHEN, C.-C.; EVANS, L. B. A Local composition model for excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. **AIChE J.**, vol. 32, 3, 444 – 454, 1986.

CHEN, C.-C.; SONG, Y. Generalized electrolyte-NRTL model for mixed solvent electrolyte systems. **AIChE J.**, vol. 50, 8, 1928 – 1941, 2004.

CLEMENTE, A. et al. **Projetos empresariais e públicos**. 2º edição, 2002, editora Atlas.

CRESTANI, C. E. **Integração do Processo de Cristalização de Frutose por Adição de Antissolvente**. 2012. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de São Carlos, SP, 2012.

DAVIES, C. W. **Ion Association**. Butterworths, London, 1962, apud MULLIN, J. W. **Crystallization**. 4th ed., Great Britain: Butterworth-Heinemann Ltd, 2001.

Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br>>. Acessado em Abril 2015.

DOHERTY, M. F.; MALONE, M. F. **Conceptual design of distillation systems**. McGraw-Hill chemical engineering series, 1 edition, 2001.

DOS REIS, P. R. A. **Modelo de ordem reduzida de uma coluna de destilação extrativa salina em estado estacionário**. Agosto de 1996. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

DOUGLAS, J. M. **Conceptual design of chemical processes**. McGraw-Hill chemical engineering series, 1988.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica**. 2008. 144 f. Dissertação (Mestrado em tecnologia de processos químicos e bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2008.

ETTOUNEY, R. S. Double decomposition process analysis. **Chemical Engineering and Process**, 45, 198 – 203, 2006.

EVARISTO, K. S.; FIGUEIREDO, R. S. Custo do vapor em agroindústria. In: SOBER – XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, 2008, Rio Branco – Acre, 2008, 16 p.

FERNÁNDEZ-LOZANO, J. A.; WINT, A. Production of glaserite and potassium sulphate from gypsum and sylvinit catalysed by ammonia. **Chemical Engineering Journal**, 67, 1-7, 1997.

FERREIRA, R. G. **Engenharia econômica e avaliação de projetos de investimento – Critérios de avaliação, financiamentos e benefícios fiscais e análise de sensibilidade e risco**. 1º edição, 2009, editora Atlas.

FREILICH, M. B; PETERSEN, R. L. **Potassium Compounds**. In: **KIRK-OTHMER-Encyclopedia of Chemical Technology, Pigments to Powders, Handling**. 4th edition, New York, John Wiley, 1995, volume 19.

FURTER, W. F. Salt Effect in Distillation: A Literature Review II. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 55, 229-239, 1977, apud HASHEMI, N. et al. Application of a New Gibbs Energy Equation to Model a Distillation Tower for Production of Pure Ethanol. **Chemical & Engineering Technology**, 34, Nº. 10, 1715–1722, 2011.

FURTER, W. F.; COOK, R. A. Salt Effect in Distillation: A Literature Review. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 10, 23-26, 1967, apud DOS REIS, P. R. A. **Modelo de ordem reduzida de uma coluna de destilação extrativa salina em estado estacionário**. Agosto de 1996. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

G. E. Atwood.; D. J. Bourne.; F. E. Lamb. **Method of producing ammonium sulfate, potassium sulfate and magnesium oxide from Langbeinite**. U.S.Patent, nº 3,436,175, 1 April 1969.

GLABISZ, U. B.; KIC, B.; GRZMIL, B. U. Manufacture of low chloride multicomponent fertilizers based on conversion in aqueous solution. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 40, 1393-1397, 1992.

GONCHARIK, I. I.; PINAEV, G. F.; ALEKSANDROVICH, KH. M. Graphical calculations of the production of chlorine-free potash fertilizers from potassium chloride and ammonium sulfate. **Neorganicheskie Materialy**, vol. 28, nº 6, 1258-1262, 1992.

GONCHARIK, I. I.; PINAEV, G. F.; ALEKSANDROVICH, KH. M. Graphical calculations of the preparation of chlorine-free potash fertilizers from potassium chloride and ammonium sulfate in presence of acetone. **Zhurnal Prikladnoi Khimii**, vol. 66, n° 3, 481-485, 1993.

HASHEMI, N. et al. Application of a New Gibbs Energy Equation to Model a Distillation Tower for Production of Pure Ethanol. **Chemical & Engineering Technology**. 34, N°. 10, 1715–1722, 2011.

HASHEMI, N. et al. Modelling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of pure ethanol with a new energy model. In: 20<sup>th</sup> European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE, 2010.

HEFTER, G. T.; TOMKINS, R. P. T. **The Experimental Determination of Solubilities**, Wiley Series in Solution Chemistry Vol. 6, JHON WILEY & SONS, 2003.

HILL, A. E.; LOUCKS, C. H. The reciprocal Salt-pair  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2 \text{KCl} \leftrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$  in water and in Ammonia-Water at 25°C. **Journal of the American Chemical Society**, 59, 2094-2098, 1937.

HOLLAND, C. D. **Fundamentals of Multicomponent Distillation**. McGraw-Hill Book Company, 1981.

Igor D. Sokolov. et al. **Method the producing potassium sulfate**. US 4,215,100, 18 May 1978, 29 July 1980.

ILIUTA, M. C.; THOMSEN, K.; RASMUSSEN, P. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapour–liquid–solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part A. Methanol–water–salt systems. **Chemical Engineering Science**, 55, 2673–2686, 2000.

INVEST & EXPORT BRASIL. **O mercado brasileiro para sulfato de potássio originário do Chile**, acessado em 2015,

<http://www.investexportbrasil.gov.br/sites/default/files/publicacoes/PSCI/PSCICHileSulfato.pdf>.

IPT. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A (São Paulo, SP). Rodolfo Marcato. **Processo de produção de fosfato monopotássico a partir do cloreto de potássio e fosfato de monoamônio em meio alcoólico**. BR n. PI 9103904 A, 06 Setembro 1991, 06 Abril 1993.

KIEPE, J.; NOLL, O.; GMEHLING, J. Modified LIQUAC and Modified LIFAC – A Further Development of Electrolyte Models for the Reliable Prediction of Phase Equilibria with Strong Electrolytes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45, 2361-2373, 2006.

KIKIC, I.; FERMEGLIA, M. UNIFAC prediction of vapor-liquid equilibria in mixed solvent-salt systems. **Chemical Engineering Science**, 46, 2775-2780, 1991.

KIM, Y. P.; SEINFELD, J. H.; SAXENA, P. Atmospheric Gas-Aerosol Equilibrium I. Thermodynamic Model. **Aerosol Science and Technology** 19, 157-181, 1993.

KIM, Y. P.; SEINFELD, J. H. Atmospheric Gas-Aerosol Equilibrium: III. Thermodynamics of crustal elements  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{Mg}^{2+}$ . **Aerosol Science and Technology**, 22, 93-110, 1995.

KIPERSTOK, A.; SHARRATT, P. N. Controle de poluição industrial usando programação matemática. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997, Foz do Iguaçu, ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997, 2418-2428.

KISTER, H. Z. **Distillation Design**. Mc Graw-Hill, Inc., 1992.

KOLLERUP, F.; DAUGULIS, A. J. Ethanol production by extractive fermentation–solvent identification and prototype Development. **Can. J. Chem. Eng.** 64, 598, 1986 apud O'BRIEN, D. J.; ROTH, L. H.; MCALOON, A. J. Ethanol production by continuous fermentation–pervaporation: a preliminary economic analysis. **Journal of Membrane Science**, 166, 105–111, 2000.

**KOREA THERMOPHYSICAL PROPERTIES DATA BANK (KDB)**. Banco de dados, disponível em: <http://www.thermo.com/kdb/>, acesso em: 19 de julho de 2015.

KRULL, O. **Das Kali II**, 8, 315, 1928, apud FREILICH, M. B; PETERSEN, R. L. **Potassium Compounds**. In: **KIRK-OTHMER-Encyclopedia of Chemical Technology, Pigments to Powders, Handling**. 4th edition, New York, John Wiley, 1995, volume 19.

KULAIF, Y. **Perfil do Potássio**. Produto 52 – Agrominerais, Relatório técnico 52, Agosto de 2009.

KURIHARA, K.; NAKAMICHI, M.; KOJIMA, K. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Methanol + Ethanol + Water and the three constituent binary systems. **J. Chem. Eng. Data**, 38, 446-449, 1993.

KWONG, W. H. **Síntese e otimização de processos químicos - Análise econômica**. São Carlos, SP: EdUFSCAR, Série Apontamentos, 2005.

LETCHER, T. M. **Developments and Applications in Solubility**. RSC Publishing, The Royal Society of Chemistry, 2007.

LI, J.; POLKA, H-M.; GMEHLING, J. A  $g^E$  model for single and mixed solvent electrolyte systems. 1. Model and results for strong electrolytes. **Fluid Phase Equilibria**, 94, 89- 114, 1994.

LI, M. et al. Solubilities of NaCl, KCl, LiCl, and LiBr in methanol, ethanol, acetone, and mixed solvents and correlation using the LIQUAC Model. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 49, 4981–4988, 2010.

LIGERO, E. L.; RAVAGNANI, T. M. K. Dehydration of ethanol with salt extractive distillation a comparative analysis between processes with salt recovery. **Chemical Engineering and Processing**, 42, 543-552, 2003.

LLANO-RESTREPO, M.; AGUILAR-ARIAS, J. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol. **Computers and Chemical Engineering**, 27, 527-549, 2003.

MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineer's Handbook**. 8 edition, McGraw-Hill 2008.

MARCINIUK, L. L. **Síntese de titanatos alcalinos e avaliação na transesterificação catalítica**. 2012. 97 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal de São Carlos, SP, 2012.

MAURER, G.; PRAUSNITZ, J. M. On the derivation and extension of the UNIQUAC equation. **Fluid Phase Equilibria**, 2, 91–99, 1978, apud THOMSEN, K.; ILIUTA, M. C.; RASMUSSEN, P. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapor-liquid-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part B. Alcohol (ethanol, propanols, butanols)-water-salt systems. **Chemical Engineering Sciences**, 59, 3631-3647, 2004.

MEISSNER, H. P.; KUSIK, C. L. Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Multicomponent Aqueous Solutions. **AIChE J.**, 18, 294, 1972, apud ZEMAITIS Jr, J. F. et al. **Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics: Theory & Application**. American Institute of Chemical Engineers, Inc.: New York, 1986.

MENZIES, A. W. C. **J. Am. Chem. Soc.**, 58, 934, 1936, apud HEFTER, G. T.; TOMKINS, R. P. T. **The Experimental Determination of Solubilities**. Wiley Series in Solution Chemistry Vol. 6, JOHN WILEY & SONS, 2003.

MERSMANN, A. **Crystallization Technology Handbook**. 2<sup>o</sup> edition, 2001, Marcel Dekker, inc., New York.

MESNY, M. **Caldera de vapor, descripción, teoría, manejo y mantenimiento**. 3.ed. Buenos Aires: Librería y Editorial Aesina, 1967, 269 p., apud DO NASCIMENTO, M. D. **Otimização do uso de lenha e cavaco de madeira para produção de energia em agroindústria Seropédica**. 2007. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrônômicas) –

Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2007.

MIERS, H. A.; ISAAC, F. The spontaneous crystallization of binary mixtures. **Proceedings of the Royal Society**, A79, 322-351, 1907, apud JONES, A. G. Crystallization process systems. 2002, Butterworth-Heinemann.

MINIER, M.; GOMA, G. Ethanol production by extractive fermentation. **Biotech Bioeng.** 24, 1565, 1982 apud O'BRIEN, D. J.; ROTH, L. H.; MCALOON, A. J. Ethanol production by continuous fermentation–pervaporation: a preliminary economic analysis. **Journal of Membrane Science**, 166, 105–111, 2000.

MULLIN, J. W. **Crystallization**. 4th ed., Great Britain: Butterworth-Heinemann Ltd, 2001.

MYERSON, A. S. **Handbook of Industrial Crystallization**. B H, 2º edição, Elsevier Science & Technology Books , 2001.

NANCOLLAS, G. H. **Interactions in Electrolyte Solutions**. Elsevier, Amsterdam, 1966, apud MULLIN, J. W. **Crystallization**. 4th ed., Great Britain: Butterworth-Heinemann Ltd, 2001.

NASCIMENTO, M.; MONTE, M. B. de M.; LOUREIRO, F. E. L. **Potássio**, In: **Rocha e Minerais Industriais**, CETEM - Centro de Tecnologia Mineral – Ministério da Ciência e Tecnologia, Coordenação de Processos Minerais, 2005, 173 – 199, capítulo 8.

NICOLAISEN, H.; RASMUSSEN, P.; SØRENSEN, J. M. Correlation and Prediction of mineral solubilities in the Reciprocal Salt System ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ )- $\text{H}_2\text{O}$  at 0-100°C. **Chemical Engineering Science**, vol. 48, Nº 18, 3149-3158, 1993.

NÝVLT, J.; HOSTOMSKÝ, J.; GIULIETTI, M. **Cristalização**. São Carlos, SP: EdUFSCAR, 2001.

O'BRIEN, D. J.; ROTH, L. H.; MCALOON, A. J. Ethanol production by continuous fermentation–pervaporation: a preliminary economic analysis. **Journal of Membrane Science**, 166, 105–111, 2000.

O'GRADY, D. et al. The effect of mixing on the metastable zone width and nucleation kinetics in the anti-solvent crystallization of benzoic acid. **ICHEME A**, 85, 945-952, 2007, apud SANGWAL, K. On the interpretation of metastable zone width in anti-solvent crystallization. **Cryst. Res. Technol.**, 45, n° 9, 909-919, 2010.

PADILHA, A. F.; FILHO, F. A., **Técnicas de Análise Microestrutural**, hemus editora limitada, 1985, p. 45-46, 53.

PATEL, D. P.; SAFYA, V. Potassium sulfate from phosphogypsum. **Fertilizer News**, 35, 214, 1992, apud ABU-EISHAH, S. I.; BANI-KANANEH, A. A.; ALLAWZI, M. A., K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> production via the double decomposition reaction of KCl and phosphogypsum. **Chemical Engineering Journal**, 76, 197-207, 2000.

PAZUKI, G. R.; ARABGOL, F. A new model for predicting the thermodynamic phase behavior of electrolyte in aqueous solutions. **Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, 29, 125-132, 2005.

PEREDA, S.; THOMSEN, K.; RASMUSSEN, P. Vapor-liquid-solid equilibria of sulfur dioxide in aqueous electrolyte solutions. **Chemical Engineering Science**, 55, 2663-2671, 2000.

PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D. **Plant Design and economics for chemical engineers**. Editora McGraw-Hill International editions, 4 edition, 1991.

**Phosphorus Potassium**. 122, Nov./Dec., 36-39, 1982, apud SCHULTZ, H. **Potassium Compounds**. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Electronic Release, Ullmann's electronic DVD/Online Update, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.

PITZER, K. S.; MAYORGA, G. Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent. **The Journal of Physical Chemistry**, 77, 2300-2308, 1973.

PITZER, K. S.; MAYORGA, G. Thermodynamics of Electrolytes. III. Activity and Osmotic Coefficients for 2-2 Electrolytes. **Journal of Solution Chemistry**, 3, 539-546, 1974.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. 5 edition, McGraw-Hill, 2004.

POLKA, H-M.; LI, J.; GMEHLING, J. A  $g^E$  model for single and mixed solvent electrolyte systems. 2. Results and comparison with other models. **Fluid Phase Equilibria**, 94, 115-127, 1994.

PORTAL TRIBUTÁRIO. [http://www.portaltributario.com.br/guia/lucro\\_real.html](http://www.portaltributario.com.br/guia/lucro_real.html), acesso em Novembro, 2015.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3<sup>rd</sup> edition, Prentice Hall, NJ, 1999.

R. E. Worthington. et al. **Process for producing  $K_3H(SO_4)_2$  crystals and potassium sulfate crystals**. U.S.Patent, n° 4,554,151, 19 November 1985.

R. Phinney. **Method of producing potassium sulfate**. U.S.Patent, n° 6,315,976 B1, 13 November 2001.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. **AIChE J.**, 14, No. 1, 135, 1968, apud ZEMAITIS Jr, J. F. et al. **Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics: Theory & Application**. American Institute of Chemical Engineers, Inc.: New York, 1986.

RICHARDSON, J. R.; HARKER, J. H.; BACKHURST, J. R. **Coulson and Richardson's Chemical Engineering**. 5<sup>th</sup> ed. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2002, Chapter 11, Volume 2.

SAMPAIO, J. A.; da SILVA, F. A. N. G. **Determinação das densidades de sólidos e de polpa**. In: **Tratamentos de Minérios: Práticas Laboratoriais**. Rio de Janeiro, CETEM – Centro de Tecnologia Mineral – Ministério da Ciência e Tecnologia, Coordenação de Processos Mineraiis – COPM, 2007, 37 – 51, capítulo 2.

SANDER, B. **Extended UNIFAC/UNIQUAC models for gas solubility calculations and electrolyte solutions**. 1984. Ph.D. Thesis - Technical University of Denmark, 1984, apud THOMSEN, K.; ILIUTA, M. C.; RASMUSSEN, P. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapor-liquid-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part B. Alcohol (ethanol, propanols, butanols)-water-salt systems. **Chemical Engineering Sciences**, 59, 3631-3647, 2004.

SANDER, B.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Calculation of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation. **Chemical Engineering Science**, 41, 1171-1183, 1986, apud THOMSEN, K.; ILIUTA, M. C.; RASMUSSEN, P. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapor-liquid-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part B. Alcohol (ethanol, propanols, butanols)-water-salt systems. **Chemical Engineering Sciences**, 59, 3631-3647, 2004.

SAUCHELLI, V. **Manual our Fertilizer Manufacture**, 3th edition, Industry Publications, Inc.; Cadwell, New Jersey, 1963, chapter IX – **Potassic materials in fertilizers**.

SCHERZBERG, H.; SCHMITZ, R. Potassium Sulphate Duisburg's alternative to Mannheim. **aus Phosphorus & Potassium**. N°. 192, S.35-40, July-August 1994.

SCHERZBERG, H.; SCHMITZ, R.; WÖHLK. W. Messo pilots new potassium sulphate process. **aus Phosphorus & Potassium**, N°. 178, 2-8, March-april 1992.

SCHLAGER, N.; WEISBLATT, J.; NEWTON, D. E. **Chemical compounds**. Thomson Gale, a part of the Thomson Corporation, 2006.

SCHROER, J. W. et al. Development of software tools for crystallization system synthesis. In: European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 11, 523-528, 2001.

SCHULTZ, H. **Potassium Compounds**. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Wiley-VCH Weinheim, Electronic Release, Ullmanns electronic DVD/Online Update, 2012.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation process principles: chemical and biochemical operations**. 3<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., 2011.

SEARLS, J. P. **Eng. Mining J.** 195, 53-55, 1994, apud FREILICH, M. B; PETERSEN, R. L. **Potassium Compounds**. In: **KIRK-OTHMER-Encyclopedia of Chemical Technology, Pigments to Powders, Handling**. 4th edition, New York, John Wiley, 1995, volume 19.

SEIDELL, A. **Solubilities of inorganic and organic compounds – A compilation of quantitative solubility data from the periodical literature**. 2<sup>o</sup>edition, D. Van Nostrand Company, 1919.

SHAO, P.; HUANG, R. Y. M. Polymeric membrane pervaporation. **J. Membr. Sci.**, 287, 162–179, 2007 apud YWU-JANG FU et al. Hydrophobic composite membranes for separating of water–alcohol mixture by pervaporation at high temperature. **Chemical Engineering Science**, 111, 203–210, 2014.

SINNOTT, R. K. **Coulson and Richardson's Chemical Engineering**. 4<sup>th</sup> ed. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005, Volume 6.

SMITH, R. **Chemical process design and integration**. John Wiley & Sons Ltd, 2005.

SØRENSEN, J. M. **Short Course on Aqueous Electrolyte Solutions**. The Technical University of Denmark, Instituttet for Kemiteknik, 1 - 160, 1989, notes.

TAYLOR, F. et al. Continuous fermentation and stripping of ethanol. **Biotechnol. Prog.**, 11, 693, 1995 apud O'BRIEN, D. J.; ROTH, L. H.; MCALOON, A. J. Ethanol production by continuous fermentation–pervaporation: a preliminary economic analysis. **Journal of Membrane Science**, 166, 105–111, 2000.

THOMSEN, K. **Aqueous electrolytes: model parameters and process simulation**. 1997. 130 f. Ph.D. Thesis - Department of Chemical Engineering Technical University of Denmark DK-2800 Lyngby, Denmark, 1997.

THOMSEN, K.; RASMUSSEN, P. Modeling of vapor-liquid-solid equilibrium in gas-aqueous electrolyte systems. **Chemical Engineering Science**, 54, 1787-1802, 1999.

THOMSEN, K.; ILIUTA, M. C.; RASMUSSEN, P. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapor-liquid-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part B. Alcohol (ethanol, propanols, butanols)-water-salt systems. **Chemical Engineering Science**, 59, 3631-3647, 2004.

THOMSEN, K. Modeling electrolyte solutions with the extended universal quasichemical (UNIQUAC) model. **Pure Appl. Chem.**, N° 3, vol. 77, 531-542, 2005.

THOMSEN, K. **Electrolyte Solutions: Thermodynamics, Crystallization, Separation methods**. DTU Chemical Engineering, Technical University of Denmark, 1 -111, 2009, Electrolyte notes.

To Sincat Societa Industriale Contanese. G. Cevidalli; J. Marchi; P. Saccardo. U.S Pat. 2,902,344, September 1959, apud FREILICH, M. B; PETERSEN, R. L. **Potassium Compounds**. In: **KIRK-OTHMER-Encyclopedia of Chemical Technology, Pigments to Powders, Handling**. 4th edition, New York, John Wiley, 1995, volume 19.

TRADING ECONOMICS. <http://pt.tradingeconomics.com/brazil/inflation-cpi>, acesso em: 17 Abril, 2015.

TREYBAL, R. E. **Mass Transfer Operations**. 3<sup>th</sup> ed., MacGraw – Hill, New York, 1980, apud BENÍTEZ, J. **Principles and modern applications of mass transfer operations**. 2<sup>th</sup> ed., John Willey & Sons, Inc., 2009.

TURTON, R. et al. **Analysis, synthesis, and design of chemical processes**. 4 ed., Prentice Hall, 2012.

VAN WYLEN, G. J.; SONNTAG, R. E. **Fundamentos da termodinâmica clássica**. Editora Edgard Blücher Ltda, 2 edition, 1976.

VANE, L. M. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, 80, 603–629, 2005 apud YWU-JANG FU et al. Hydrophobic composite membranes for separating of water–alcohol mixture by pervaporation at high temperature. **Chemical Engineering Science**, 111, 203–210, 2014.

WALAS, S. M. **Chemical process equipment: Selection and Design**. Butterworth-Heinemann, 1990.

WANG, J. et al. Modeling the crystallization of magnesium ammonium phosphate for phosphorus recovery. **Chemosphere**, 65, 1182-1187, 2006.

WANG, Y. et. al. Phase Diagrams of Ammonium Sulfate + Ethanol/1-Propanol/2-Propanol + Water Aqueous Two-Phase Systems at 298.15 K and Correlation. **Journal of Chemical Engineering Data**, 55, 876–881, 2010.

WANKAT, P. C. **Separation Process Engineering**. 3 edition, Prentice-Hall, Pearson Education, Inc., 2012.

WEY, J. S. **In Preparation and properties of solid state materials**, vol. 6, capítulo 2, Wilcox, W. R., ed. Marcel Dekker, New York, 1981, apud MYERSON, A. S. **Handbook of Industrial Crystallization**. B H, 2<sup>o</sup> edição, Elsevier Science & Technology Books , 2001.

WEY, J. S.; SCHAD, M. J., **J. Imaging Sci.**, 30, 193, 1986, apud MYERSON, A. S. **Handbook of Industrial Crystallization**. B H, 2º edição, Elsevier Science & Technology Books , 2001.

WIBOWO, C.; NG, K. M. Visualization of high-dimensional phase diagrams of molecular and ionic mixtures. **AIChE Journal**, nº 5, 48, 991-1000, 2002.

WIBOWO, C.; SAMANT, K. D.; NG, K. M. High-dimensional solid-liquid phase diagrams involving compounds and polymorphs. **AIChE Journal**, nº 10, 48, 2179-2192, 2002.

WIBOWO, C. et al. A novel software tool for crystallization process development. In: European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 14, 1153-1158, 2004.

YAN, W. et al. Prediction of vapor–liquid equilibria in mixed-solvent electrolyte systems using the group contribution concept. **Fluid Phase Equilibria**, 162, 97–113, 1999.

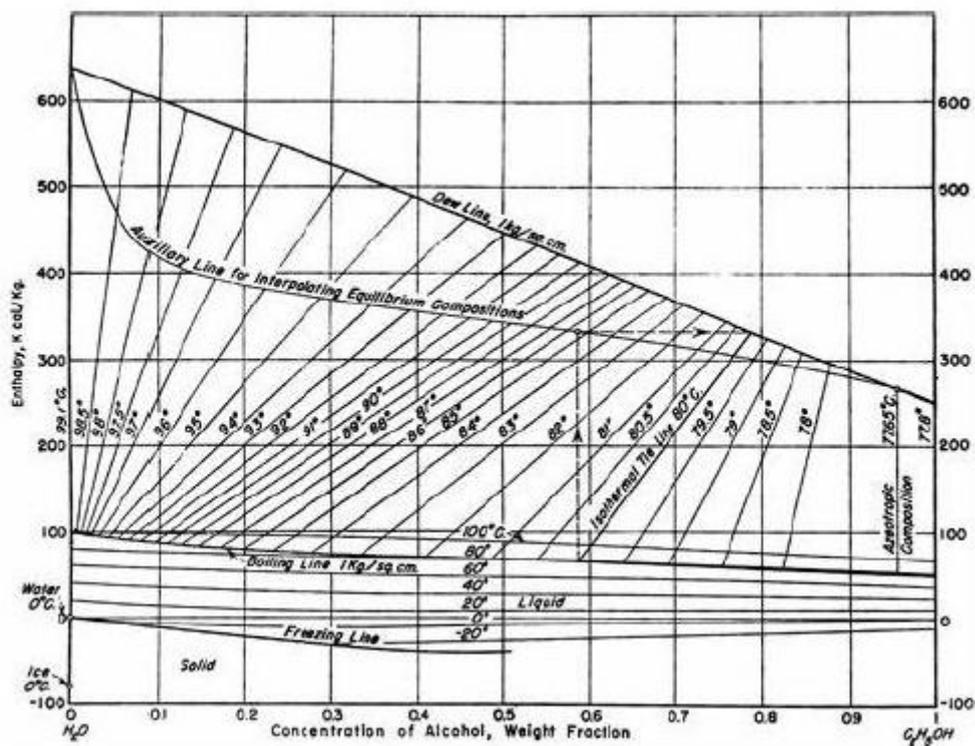
ZEMAITIS Jr, J. F. et al. **Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics: Theory & Application**. American Institute of Chemical Engineers, Inc.: New York, 1986.

## APÊNDICE A

### A.1 Diagramas e gráficos utilizados no desenvolvimento do processo

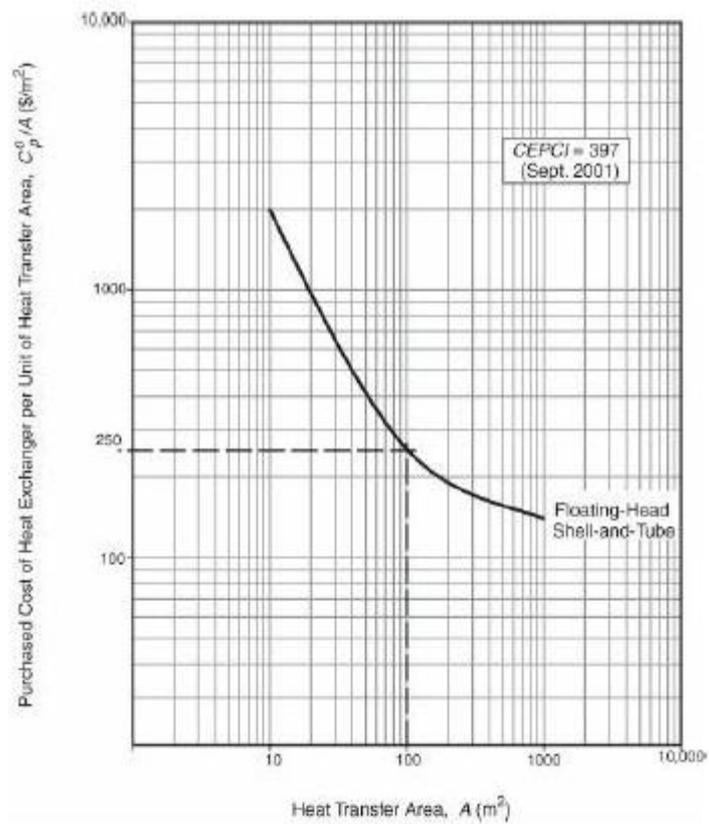
**Figura A.1:** Diagrama entalpia-composição para o sistema etanol-água na pressão de 1  $\text{kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

(Bosnjakovic, Technische Thermodynamik, T. Steinkopff, Leipzig, 1935)



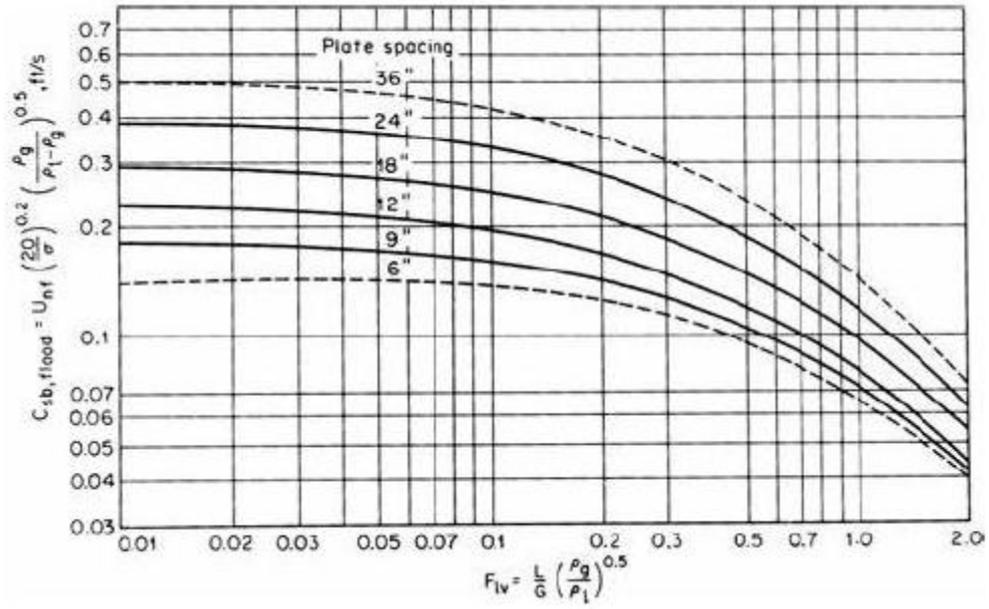
**Fonte:** Extraído de Wankat (2012).

**Figura A.2:** Preço de compra para o trocador de calor do tipo casco e tubo em relação à área.



**Fonte:** Extraído de Turton et al. (2012).

**Figura A.3:** Constante de Souders-Brown ( $C_{sb}$ ) de inundação.



**Fonte:** Extraído de Wankat (2012).

## APÊNDICE B

### B.1 Determinação do desvio padrão médio (curva de calibração) dos sistemas binários

A Tabela B.1 apresenta o desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema água-cloreto de potássio na temperatura de 303,15 K.

**Tabela B.1:** Desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema água-cloreto de potássio na temperatura de 303,15 K, sendo  $w$  a fração mássica do cloreto de potássio,  $IR$  o índice de refração médio e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.

$w$ KCl	IR	$\sigma_{\text{médio}}$ (%)
0,0000	1,3320	0,01
0,0291	1,3359	0,00
0,0566	1,3396	0,00
0,0991	1,3452	0,00
0,1379	1,3513	0,00
0,1736	1,3554	0,05
0,2063	1,3599	0,03
0,2366	1,3641	0,02
0,2647	1,3681	0,00

A Tabela B.2 apresenta o desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema água-sulfato de amônio na temperatura de 303,15 K.

**Tabela B.2:** Desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema água-sulfato de amônio na temperatura de 303,15 K, sendo  $w$  a fração mássica do sulfato de amônio, IR o índice de refração médio e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.

$w$ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	IR	$\sigma_{\text{médio}}$ (%)
0,0000	1,3321	0,01
0,0476	1,3401	0,00
0,0909	1,3467	0,00
0,1304	1,3529	0,00
0,1666	1,3585	0,02
0,2000	1,3635	0,01
0,2308	1,3683	0,03
0,2592	1,3724	0,03
0,2857	1,3763	0,00
0,3103	1,3800	0,02
0,3333	1,3833	0,00
0,3548	1,3863	0,00
0,3750	1,3893	0,01
0,3939	1,3919	0,02
0,4117	1,3943	0,00
0,4286	1,3966	0,00

## B.2 Determinação do desvio padrão médio (curva de calibração) dos sistemas ternários

### B.2.1 Determinação do desvio padrão médio da solução contendo 5% de cloreto de potássio em água e adição de sulfato de amônio a 303,15 K

A Tabela B.3 apresenta o desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 5% de cloreto de potássio em água e adição de sulfato de amônio na temperatura de 303,15 K.

**Tabela B.3:** Desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 5% de cloreto de potássio em água e adição de sulfato de amônio na temperatura de 303,15 K, sendo  $w$  a fração mássica do sulfato de amônio, IR o índice de refração médio e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.

$w$ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	IR	$\sigma_{\text{médio}}$ (%)
0,0000	1,3385	0,00
0,0366	1,3440	0,01
0,0706	1,3491	0,00
0,1023	1,3540	0,01
0,1319	1,3585	0,00
0,1529	1,3616	0,00
0,1729	1,3648	0,00
0,1857	1,3668	0,00
0,2041	1,3691	0,00
0,2218	1,3720	0,02
0,2387	1,3741	0,00
0,2703	1,3790	0,03
0,2995	1,3830	0,01
0,3349	1,3880	0,04
0,3707	1,3930	0,01

### **B.2.2 Determinação do desvio padrão médio da solução contendo 10% de cloreto de potássio em água e adição de sulfato de amônio a 303,15 K**

A Tabela B.4 apresenta o desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 10% de cloreto de potássio em água e adição de sulfato de amônio na temperatura de 303,15 K.

**Tabela B.4:** Desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 10% de cloreto de potássio em água e adição de sulfato de amônio na temperatura de 303,15 K, sendo  $w$  a fração mássica do sulfato de amônio, IR o índice de refração médio e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.

$w$ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	IR	$\sigma_{\text{médio}}$ (%)
0,0000	1,3455	0,00
0,0177	1,3480	0,02
0,0431	1,3520	0,01
0,0672	1,3552	0,00
0,0901	1,3588	0,00
0,1119	1,3620	0,04
0,1189	1,3629	0,00
0,1259	1,3640	0,04
0,1327	1,3649	0,00
0,1394	1,3659	0,00

### B.2.3 Determinação do desvio padrão médio da solução contendo 15% de cloreto de potássio em água e adição de sulfato de amônio a 303,15 K

A Tabela B.5 apresenta o desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 15% de cloreto de potássio em água e adição de sulfato de amônio na temperatura de 303,15 K.

**Tabela B.5:** Desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 15% de cloreto de potássio em água e adição de sulfato de amônio na temperatura de 303,15 K, sendo  $w$  a fração mássica do sulfato de amônio, IR o índice de refração médio e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.

$w$ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	IR	$\sigma_{\text{médio}}$ (%)
0,0000	1,3520	0,03
0,0126	1,3540	0,02
0,0167	1,3545	0,00
0,0208	1,3550	0,04
0,0289	1,3562	0,00
0,0329	1,3570	0,02

#### B.2.4 Determinação do desvio padrão médio da solução contendo 20% de cloreto de potássio em água e adição de sulfato de amônio a 303,15 K

A Tabela B.6 apresenta o desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 20% de cloreto de potássio em água e adição de sulfato de amônio na temperatura de 303,15 K.

**Tabela B.6:** Desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 20% de cloreto de potássio em água e adição de sulfato de amônio na temperatura de 303,15 K, sendo  $w$  a fração mássica do sulfato de amônio, IR o índice de refração médio e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.

$w$ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	IR	$\sigma_{\text{médio}}$ (%)
0,0000	1,3590	0,01
0,0040	1,3595	0,00
0,0079	1,3600	0,05
0,0118	1,3606	0,00
0,0157	1,3611	0,00

#### B.2.5 Determinação do desvio padrão médio da solução contendo 5% de sulfato de amônio em água e adição de cloreto de potássio a 303,15 K

A Tabela B.7 apresenta o desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 5% de sulfato de amônio em água e adição de cloreto de potássio na temperatura de 303,15 K.

**Tabela B.7:** Desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 5% de sulfato de amônio em água e adição de cloreto de potássio na temperatura de 303,15 K, sendo  $w$  a fração mássica do cloreto de potássio, IR o índice de refração médio e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.

$w$ KCl	IR	$\sigma_{\text{médio}}$ (%)
0,0000	1,3405	0,00
0,0186	1,3429	0,00
0,0366	1,3451	0,03
0,0539	1,3473	0,03
0,0706	1,3494	0,03
0,0868	1,3516	0,02
0,1023	1,3535	0,00
0,1247	1,3563	0,00

### B.2.6 Determinação do desvio padrão médio da solução contendo 10% de sulfato de amônio em água e adição de cloreto de potássio a 303,15 K

A Tabela B.8 apresenta o desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 10% de sulfato de amônio em água e adição de cloreto de potássio na temperatura de 303,15 K.

**Tabela B.8:** Desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 10% de sulfato de amônio em água e adição de cloreto de potássio na temperatura de 303,15 K, sendo  $w$  a fração mássica do cloreto de potássio, IR o índice de refração médio e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.

$w$ KCl	IR	$\sigma_{\text{médio}}$ (%)
0,0000	1,3485	0,00
0,0177	1,3505	0,02
0,0347	1,3525	0,00
0,0512	1,3545	0,00
0,0672	1,3563	0,00
0,0826	1,3580	0,05
0,0901	1,3590	0,03
0,0975	1,3600	0,01

### B.2.7 Determinação do desvio padrão médio da solução contendo 15% de sulfato de amônio em água e adição de cloreto de potássio a 303,15 K

A Tabela B.9 apresenta o desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 15% de sulfato de amônio em água e adição de cloreto de potássio na temperatura de 303,15 K.

**Tabela B.9:** Desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 15% de sulfato de amônio em água e adição de cloreto de potássio na temperatura de 303,15 K, sendo  $w$  a fração mássica do cloreto de potássio, IR o índice de refração médio e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.

$w$ KCl	IR	$\sigma_{\text{médio}}$ (%)
0,0000	1,3561	0,00
0,0084	1,3572	0,03
0,0249	1,3590	0,01
0,0329	1,3599	0,00
0,0408	1,3606	0,01
0,0562	1,3623	0,02
0,0637	1,3631	0,01
0,0783	1,3649	0,02
0,0855	1,3658	0,04

### B.2.8 Determinação do desvio padrão médio da solução contendo 20% de sulfato de amônio em água e adição de cloreto de potássio a 303,15 K

A Tabela B.10 apresenta o desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 20% de sulfato de amônio em água e adição de cloreto de potássio na temperatura de 303,15 K.

**Tabela B.10:** Desvio padrão médio referente à curva de calibração do sistema contendo 20% de sulfato de amônio em água e adição de cloreto de potássio na temperatura de 303,15 K, sendo  $w$  a fração mássica do cloreto de potássio, IR o índice de refração médio e  $\sigma_{\text{médio}}$  o desvio padrão médio.

$w$ KCl	IR	$\sigma_{\text{médio}}$ (%)
0,0000	1,3638	0,00
0,0079	1,3647	0,00
0,0157	1,3655	0,00
0,0234	1,3662	0,04
0,0310	1,3670	0,03
0,0385	1,3678	0,02
0,0530	1,3694	0,01
0,0672	1,3710	0,02

## APÊNDICE C

Este apêndice apresenta as tabelas referentes à solubilidade dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 25°C estimados pelos modelos termodinâmicos. A solubilidade experimental foi determinada pelo método da curva de calibração (pelo índice de refração) para os sistemas binários (água-sulfato de amônio e água-cloreto de potássio), descrito no item 3.2.1.2 e para o sistema ternário (água-cloreto de potássio-sulfato de amônio), descrito no item 3.2.2.2, na temperatura de 25°C. A numeração de 1 a 8 presente nas tabelas refere-se aos ensaios: Ensaio 1 (soluções 5% KCl), Ensaio 2 (10% KCl), Ensaio 3 (20% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Ensaio 4 (15% KCl), Ensaio 5 (15% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Ensaio 6 (10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Ensaio 7 (20% KCl) e Ensaio 8 (5% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), segundo nomenclatura apresentada no item 3.2.2.2.

Na Tabela C.1 estão apresentados os resultados obtidos da solubilidade calculada (molalidade) dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio na temperatura de 25°C utilizando a equação de Güntelberg.

**Tabela C.1:** Resultados da molalidade experimental (exp.) e da calculada (calc.) dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio utilizando a equação de Güntelberg na temperatura de 25°C.

Ensaio	molalidade KCl calc. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )	molalidade KCl exp. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )	molalidade (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> calc. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )	molalidade (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> exp. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )
1	3,75	0,71	2,13	4,89
2	4,02	1,49	2,45	2,12
3	4,03	1,98	2,46	1,89
4	4,07	2,37	2,51	1,55
5	4,11	2,42	2,56	1,33
6	4,17	3,16	2,64	0,84
7	4,06	3,35	2,50	1,28
8	4,25	3,73	2,74	0,40

Na Tabela C.2 estão apresentados os resultados obtidos da solubilidade calculada (molalidade) dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio na temperatura de 25°C utilizando a equação de Davies.

**Tabela C.2:** Resultados da molalidade experimental (exp.) e da calculada (calc.) dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio utilizando a equação de Davies na temperatura de 25°C.

Ensaio	molalidade KCl calc. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )	molalidade KCl exp. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )	molalidade (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> calc. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )	molalidade (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> exp. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )
1	0,02	0,71	4,29·10 <sup>-5</sup>	4,89
2	0,25	1,49	0,01	2,12
3	0,27	1,98	0,01	1,89
4	0,34	2,37	0,02	1,55
5	0,43	2,42	0,03	1,33
6	0,57	3,16	0,05	0,84
7	0,32	3,35	0,02	1,28
8	0,75	3,73	0,09	0,40

Na Tabela C.3 estão apresentados os resultados obtidos da solubilidade calculada (molalidade) dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio na temperatura de 25°C utilizando a lei de Debye-Hückel estendida.

**Tabela C.3:** Resultados da molalidade experimental (exp.) e da calculada (calc.) dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio utilizando a lei de Debye-Hückel estendida na temperatura de 25°C.

Ensaio	molalidade KCl calc. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )	molalidade KCl exp. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )	molalidade (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> calc. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )	molalidade (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> exp. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )
1	5,76	0,71	5,02	4,89
2	5,55	1,49	4,67	2,12
3	5,54	1,98	4,65	1,89
4	5,51	2,37	4,60	1,55
5	5,48	2,42	4,55	1,33
6	5,44	3,16	4,48	0,84
7	5,52	3,35	4,62	1,28
8	5,38	3,73	4,39	0,40

Na Tabela C.4 estão apresentados os resultados da molalidade experimental (exp.) e da calculada (calc.) a 25°C pelo modelo de Bromley multicomponentes aplicado aos dados de solubilidade dos solutos, obtidos pelo método da curva de calibração (pelo índice de refração) conforme descritos nos itens 3.2.1.2 (sistemas binários) e 3.2.2.2 (sistema ternário), nos sistemas binários (água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio) e no sistema ternário

água-sulfato de amônio-cloreto de potássio. Os Ensaio 1 ao 8 são referentes ao sistema ternário.

**Tabela C.4:** Resultados da molalidade experimental (exp.) e da calculada (calc.) dos solutos nos sistemas binários (água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio) e no sistema ternário (água-cloreto de potássio-sulfato de amônio) utilizando o modelo de Bromley multicomponentes na temperatura de 25°C.

Ensaio	molalidade KCl exp. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )	molalidade KCl calc. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )	molalidade (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> exp. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )	molalidade (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> calc. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )
	0	0,11	5,68	5,82
1	0,71	0,19	4,89	4,23
2	1,49	1,31	2,12	2,91
3	1,98	1,51	1,89	2,29
4	2,37	1,89	1,55	1,88
5	2,42	2,19	1,33	1,80
6	3,16	3,04	0,84	1,22
7	3,35	2,25	1,28	1,17
8	3,73	4,09	0,40	0,89
	4,97	5,31	0	0,48

Na Tabela C.5 estão apresentados os resultados da molalidade experimental (exp.) e da calculada (calc.) dos solutos nos sistemas binários (água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio) e no sistema ternário água-sulfato de amônio-cloreto de potássio a 25°C utilizando o modelo de Meissner multicomponentes.

**Tabela C.5:** Resultados da molalidade experimental (exp.) e da calculada (calc.) dos solutos nos sistemas binários (água-cloreto de potássio e água-sulfato de amônio) e no sistema ternário (água-cloreto de potássio-sulfato de amônio) utilizando o modelo de Meissner multicomponentes na temperatura de 25°C.

Ensaio	molalidade KCl exp. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )	molalidade KCl calc. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )	molalidade (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> exp. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )	molalidade (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> calc. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )
	0	4,49	5,68	3,14
1	0,71	4,41	4,89	3,01
2	1,49	3,94	2,12	2,29
3	1,98	3,93	1,89	2,27
4	2,37	3,88	1,55	2,20
5	2,42	3,83	1,33	2,12
6	3,16	3,78	0,84	2,04
7	3,35	3,91	1,28	2,23
8	3,73	3,74	0,40	1,96
	4,97	3,80	0	2,01

Na Tabela C.6 estão apresentados os resultados da solubilidade experimental e da calculada (calc.) dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio a 25°C utilizando o modelo de Pitzer.

**Tabela C.6:** Resultados da molalidade experimental (exp.) e da calculada (calc.) dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio utilizando o modelo de Pitzer na temperatura de 25°C, sendo  $m$  a molalidade (mol sal·(kgH<sub>2</sub>O)<sup>-1</sup>).

Soluções	$m$ KCl exp. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )	$m$ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> exp. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )	$m$ KCl calc. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )	$m$ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> calc. (mol sal·(kgH <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> )
5% KCl	0,71	4,89	0,71	4,96
10% KCl	1,49	2,12	1,49	4,76
15% KCl	2,37	1,55	2,37	1,03
20% KCl	3,35	1,28	3,35	0,38
5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,73	0,40	3,29	0,40
10% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,16	0,84	2,51	0,84
15% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,42	1,33	2,22	1,33
20% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,98	1,89	2,05	1,89

Na Tabela C.7 estão apresentados os resultados da solubilidade dos solutos experimental e da calculada (calc.) a 25°C utilizando o modelo NRTL eletrólitos.

**Tabela C.7:** Resultados da molalidade experimental (exp.) e da calculada (calc.) dos solutos no sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio utilizando o modelo NRTL eletrólitos na temperatura de 25°C, sendo  $m$  a molalidade ( $\text{mol sal} \cdot (\text{kgH}_2\text{O})^{-1}$ ).

Soluções	$m$ KCl exp. ( $\text{mol sal} \cdot (\text{kgH}_2\text{O})^{-1}$ )	$m$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ exp. ( $\text{mol sal} \cdot (\text{kgH}_2\text{O})^{-1}$ )	$m$ KCl calc. ( $\text{mol sal} \cdot (\text{kgH}_2\text{O})^{-1}$ )	$m$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ calc. ( $\text{mol sal} \cdot (\text{kgH}_2\text{O})^{-1}$ )
5% KCl	0,71	4,89	0,71	5,38
10% KCl	1,49	2,12	1,49	4,98
15% KCl	2,37	1,55	2,37	0,31
20% KCl	3,35	1,28	3,35	0,14
5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3,73	0,40	2,18	0,40
10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3,16	0,84	1,83	0,84
15% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2,42	1,33	1,72	1,33
20% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,98	1,89	1,66	1,89

## APÊNDICE D

### D.1 Sistema quaternário

A Tabela D.1 apresenta os valores da densidade e do índice de refração da solução referente ao sistema água-cloreto de potássio-sulfato de amônio-etanol na temperatura de 25°C.

O valor do índice de refração médio da solução do sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio é igual a 1,3577 na temperatura média de 25,2°C.

O valor da densidade média da solução do sistema ternário água-cloreto de potássio-sulfato de amônio é igual a 1,1031 ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) na temperatura média de 25,2°C.

**Tabela D.1:** Valores da densidade e do índice de refração (IR) da solução do sistema água-cloreto de potássio-sulfato de amônio-etanol.

Ensaio	IR	densidade ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$T$ (°C)
1	1,3563	1,0451	24,7
2	1,3590	0,9982	24,9
3	1,3626	0,9699	24,7
4	1,3642	0,9494	25
5	1,3656	0,9333	26,3
6	1,3655	0,9321	24,8
7	1,3672	0,8853	25
8	1,3667	0,8587	25,2

## APÊNDICE E

Na Tabela E.1 estão apresentados os dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor do sistema água-etanol na pressão igual a 101,3 kPa (KURIHARA; NAKAMICHI; KOJIMA, 1993), sendo  $x$  a fração molar do etanol na fase líquida,  $y$  a fração molar do etanol na fase vapor e  $T$  a temperatura.

**Tabela E.1:** Dados do equilíbrio líquido-vapor do sistema água-etanol a 101,3 kPa (KURIHARA; NAKAMICHI; KOJIMA, 1993).

$x_{\text{etanol}}$	$y_{\text{etanol}}$	$T$ (°C)
0,056	0,366	89,0
0,091	0,448	86,1
0,189	0,539	83,2
0,286	0,582	81,7
0,323	0,600	81,3
0,331	0,605	81,3
0,419	0,627	80,4
0,512	0,666	79,7
0,620	0,712	79,0
0,704	0,759	78,6
0,715	0,764	78,5
0,798	0,818	78,3
0,843	0,851	78,2
0,847	0,854	78,2
0,849	0,856	78,2
0,884	0,886	78,2
0,908	0,907	78,2
0,922	0,920	78,2