

EFEITOS SOBRE A SOLUBILIDADE DO BICARBONATO DE SÓDIO EM MISTURAS MULTICOMPONENTES UTILIZANDO O SOFTWARE *ASPEN PLUS*[®]

Tainá Tiemy Hirota Câmara (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Henryck Cesar Massao Hungaro Yoshi (DEQ/UEM), Lucas Bonfim Rocha (DEQ/UTFPR), Marcelo Fernandes Vieira (Orientador), e-mail: marcelofvieira@hotmail.com

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia / Departamento de Engenharia Química/Maringá, PR.

Engenharia Química – Operação de Separação e Mistura

Palavras-chave: Solubilidade, Simulação, *Aspen Plus*[®].

Resumo:

O estudo referente à simulação e modelagem de processos vem se tornando imprescindível dentro das mais diversas indústrias. Nesse sentido, este trabalho objetiva avaliar os efeitos da solubilidade do bicarbonato de sódio (NaHCO_3) diante da presença de soluções de sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) e sulfato de sódio (Na_2SO_4) em diferentes concentrações. Foram avaliadas as solubilidades do NaHCO_3 em temperaturas de 0 a 100 °C, utilizando o software *Aspen Plus*[®]. Os resultados obtidos indicaram o aumento da sua solubilidade em presença de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e redução em Na_2SO_4 , sendo a faixa de temperatura ideal para precipitação pura de NaHCO_3 de 35 a 70 °C. Assim, foi possível verificar a eficiência do uso de simuladores para a estimativa rápida dos efeitos de solubilidade em misturas multicomponentes.

Introdução

O bicarbonato de sódio (NaHCO_3) é um composto bastante versátil, visto que está presente em indústrias dos setores de limpeza, alimentos e fármacos. Durante a sua produção industrial, a presença de outros sais inorgânicos pode culminar na precipitação de sais duplos e combinados, motivo pelo qual, mecanismos de controles são indispensáveis (Bonfim-Rocha *et al.*, 2019).

Durante as etapas de reação ou separação do NaHCO_3 , a presença de sais de sulfato (sulfato de sódio (Na_2SO_4) e sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)), pode resultar na precipitação conjunta como contaminante. A fim de solucionar o problema, pode-se utilizar antissolventes, como o etanol, já que afeta diretamente a solubilidade dos solutos. No entanto, o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ atua como agente de separação de soluções aquosas de etanol por *salting-out*, em especial pela alta solubilidade em água (Xie *et al.*, 2017). Diante dessa problemática, o estudo de sistemas multicomponentes e a elaboração de seus diagramas é imprescindível para a análise do processo. Nesse sentido, este trabalho traz como objetivo instruir sobre o uso do simulador de processos *Aspen Plus*[®] para estimar os efeitos de solubilidade na precipitação de

NaHCO_3 em um sistema contendo sais de sulfato e identificar as regiões de sua precipitação pura.

Materiais e métodos

Para a avaliação da análise do equilíbrio químico e de fases relacionado à solubilidade dos sais envolvidos utilizou-se o pacote termodinâmico ELECRTL (*Electrolyte Non-Random Two-Liquid*) contido no *Aspen Plus*® V11. A precipitação foi estudada com dissolução em três condições: água pura, soluções aquosas de sulfato de amônio e de sulfato de sódio. Após a inserção dos componentes, aplicou-se a ferramenta própria do simulador, *Elec Wizard*, cuja função é apresentar automaticamente possíveis espécies iônicas que venham a se formar, como: NH_4HCO_3 (bicarbonato de amônio), Na_2CO_3 (carbonato de sódio), carbonatos hidratados de sódio, NH_4HSO_4 (bissulfato de amônio) e as formas ionizadas dos respectivos compostos.

Nas condições apresentadas, definindo-se a quantidade de solvente e identificando o composto avaliado como soluto, o software realiza análises de solubilidade, de acordo com os parâmetros ajustados: temperatura de análise na faixa de 0 e 100 °C, em passos de 1 °C e pressão fixa em 1 atm.

A avaliação do uso do simulador foi feita a partir da construção de curvas de solubilidade dos sais envolvidos. Na primeira análise, obteve-se a curva dos principais sais puros (NaHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e Na_2SO_4) em água, a fim de verificar seus comportamentos individuais. No segundo ensaio, avaliou-se os efeitos de deslocamento das curvas de solubilidade do NaHCO_3 em soluções aquosas contendo outros sais (Na_2SO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). O procedimento adotado foi análogo ao descrito anteriormente, entretanto, neste caso, definindo o solvente como uma mistura de água e um dos sais de sulfato com proporções mássicas sal-água de 1:10, 2:10, 3:10, 4:10 e 5:10.

Resultados e Discussão

A Figura 1 foi obtida a partir da construção da curva dos sais puros e ilustra os resultados gráficos, e ainda, representa o fluxograma no modelo desenvolvido com o software, que apresenta simplificada a mistura das correntes de soluto e solução em um reservatório a temperatura e pressão constantes, e uma saída com o equilíbrio químico estabelecido. A Figura 2, por sua vez, foi construída a partir de soluções aquosas na presença de outros sais como descritos anteriormente, com a unidade expressa em massa de NaHCO_3 por massa de solução.

Na Figura 1a, nota-se que as curvas de solubilidade do NaHCO_3 e do $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ são crescentes com o aumento da temperatura, enquanto a curva do Na_2SO_4 apresenta um pico de solubilidade próximo dos 35 °C confirmado com estudos experimentais, que indicam uma solubilidade de 49,7 g $\text{Na}_2\text{SO}_4/100$ g H_2O na temperatura de 32,384 °C, onde ocorre a mudança da fase sólida do sal de Glauber ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) para a sua forma anidra (von Plessen, 2012).

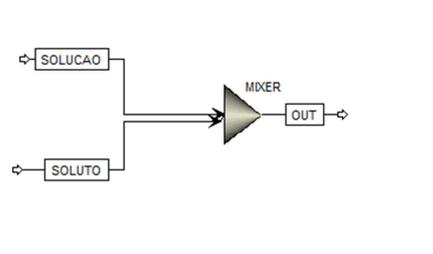
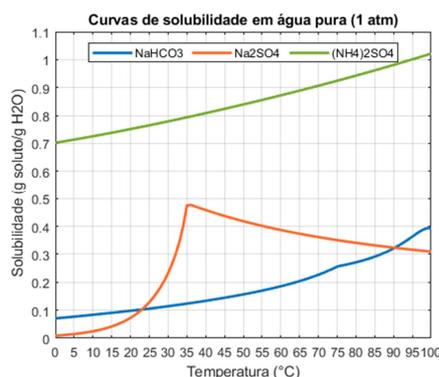


Figura 1 – (a) Curvas de solubilidade para NaHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e Na_2SO_4 em água pura a 1 atm; (b) flowsheet do modelo de mistura a temperatura controlada utilizado para análise da solubilidade em diferentes soluções.

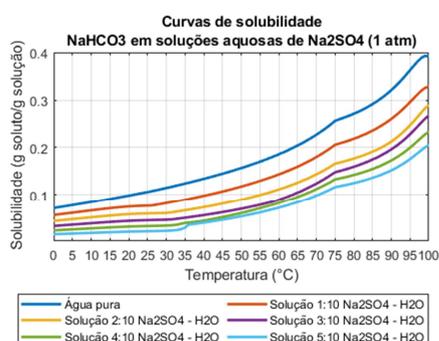
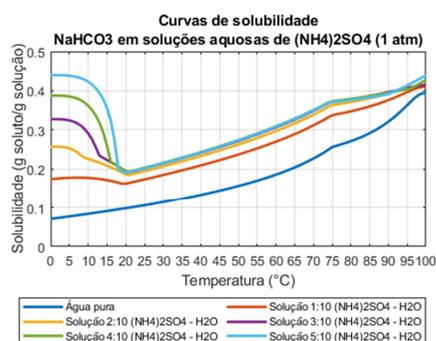


Figura 2 – Curvas de solubilidade para NaHCO_3 em soluções aquosas de (a) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e (b) Na_2SO_4 a 1 atm.

Na Figura 2a, por sua vez, para temperaturas menores que 20 °C ocorre a formação de sal de Glauber e também, na curva de maior concentração (solução 5:10), infere a presença de NH_4HCO_3 , informações obtidas a partir de resultados da simulação. Isso indica que a baixa solubilidade do Na_2SO_4 em temperaturas baixas compromete a precipitação do NaHCO_3 , precipitando íons bicarbonato com íons amônio, caso estejam em excesso. Já em temperaturas medianas (entre 20 e 70 °C), há a precipitação apenas do NaHCO_3 , e em concentrações elevadas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, do Na_2SO_4 anidro. Assim, no geral, nota-se que a presença do sulfato de amônio dificulta a precipitação de bicarbonato de sódio, de modo que as curvas de solubilidade estão deslocadas verticalmente para cima.

Por outro lado, na Figura 2b, observa-se que a adição de Na_2SO_4 facilita a precipitação do NaHCO_3 , visto que, com o aumento da concentração do sal de sulfato, as curvas estão deslocadas verticalmente para baixo. No entanto, entre 0 e 35 °C, ocorre a precipitação do próprio Na_2SO_4 na forma de sal de Glauber. Com o aumento da temperatura, a tendência é diminuir a precipitação deste sal até o ponto da sua forma anidra, a 35 °C. Nesta temperatura, nas curvas de baixas concentrações ocorre a precipitação de NaHCO_3 . É importante se atentar ao fato de que, as únicas curvas que apresentaram precipitação pura de NaHCO_3 são as de menores concentrações (1:10 e 2:10). Além disso, os efeitos de deslocamento das

curvas de solubilidade observadas estão de acordo com os estudos experimentais (Bischel e Schaaf, 2008).

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, verificou-se que a presença de outros eletrólitos na mistura influencia a solubilidade do NaHCO_3 , aumentando quando em soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, e diminuindo em soluções de Na_2SO_4 (facilitando a precipitação de NaHCO_3). Em ambos os casos, observou-se a presença de contaminantes em temperaturas não-intermediárias e concentrações elevadas. Nesse sentido, sugere-se que a precipitação pura de NaHCO_3 deve ser feita entre as temperaturas de 35 e 70 °C, e possivelmente, com presença mínima de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, garantindo eficiência ao processo. Desse modo, ratifica-se o desempenho satisfatório do simulador *Aspen Plus*[®] em avaliação de sistemas multicomponentes, garantindo estimativas relevantes para o processo de diferentes estados de equilíbrio com possíveis eletrólitos envolvidos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro a esta pesquisa, e ao Departamento de Engenharia Química – UEM.

Referências

BONFIM-ROCHA L, SILVA AB, FARIA SHB, VIEIRA MF, DE SOUZA M, Production of Sodium Bicarbonate from CO₂ Reuse Processes: A Brief Review, **Int. J. Chem. React. Eng.**, v. 18, p. 591-611, 2020.

BISCHEL J, SCHAAF, S, Recovering Purified Sodium Bicarbonate and Ammonium Sulfate from a Sodium Sulfate Solution, Patent No. US/2008/7,393,378, 2008.

VON PLESSEN H, Sodium Sulfates, **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v. 33, p. 383-397, 2012.

XIE S, SONG W, YI C, QIU X, Salting-out extraction systems of ethanol and water induced by high-solubility inorganic electrolytes, **J. Ind. Eng. Chem.**, v. 56, p. 117-125, 2017.