



Produção de Íon de Keggin Substituído: Avaliação Técnica e Econômica

Hívio Fabiano Meira Silva

Camila Portugal Ferrino

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Profa. Luiza Cristina de Moura, D.Sc.

Agosto de 2015

PRODUÇÃO DE ÍON DE KEGGIN SUBSTITUÍDO: AVALIAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA

Hívio Fabiano Meira Silva

Camila Portugal Ferrino

Projeto Final em Química Industrial submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Aprovado por:

Fábio de Almeida Oroski, D.Sc.

Fábio Pedro do Nascimento, M.Sc.

Rafael Farias Perez, M.Sc.

Orientado por:

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Profa. Luiza Cristina de Moura, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2015

Silva, Hívio Fabiano Meira; Ferrino, Camila Portugal.

Produção de Íon de Keggin Substituído: Avaliação Técnica e Econômica / Hívio Fabiano Meira Silva e Camila Portugal Ferrino. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015. viii, 68p.;il.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2015.

Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Luiza Cristina de Moura

1. Íon de Keggin. 2. Avaliação Técnica. 3. Avaliação Econômica. 4. Projeto Final de Curso (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Luiza Cristina de Moura.

Aos meus pais, irmão e madrinha
(Hívio Silva)

Para meus pais e irmãos
(Camila Ferrino)

“Os químicos são uma estranha classe de mortais, impelidos por um impulso quase insano a procurar seus prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligem e chamas, (...) e no entanto, entre todos esses males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que preferiria morrer a trocar de lugar com o rei da Pérsia.”

— Johann Becher

“You pile up enough tomorrows, and you'll find you are left with nothing but a lot of empty yesterdays. I don't know about you, but I'd like to make today worth remembering.”

— Meredith Willson

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo agradeço aos meus pais. Mário e Sueli, muito obrigado pelo exemplo de amor, dedicação, trabalho e esforço sempre em prol de uma educação de qualidade. Essa educação superava os muros da escola ou universidade e estava presente dia-a-dia em nossa casa. Obrigado por acreditar no meu sonho e juntos o compartilhamos. Obrigado pela formação humana. Ao Luiz Octávio, meu irmão, agradeço por todo companheirismo, pela alegria sem igual e pelas explicações que me pedia em química que serviam não só para suas provas mas para bons momentos de aprendizado juntos. Agradeço enormemente a minha tia Dilma. Sua amizade, seu apoio constante e seu amor maternal me enchem de orgulho de tê-la como madrinha. Obrigado por me impulsionar ainda mais em direção aos meus sonhos. A toda minha família, sou grato por estarmos sempre juntos.

A minha experiência na UFRJ não seria a mesma sem minhas grandes amigas Bruna e Camila. Bruna, juntos aprendemos muito mais do que química. Juntos, e em um processo diário, crescemos como pessoas. Obrigado pela amizade de sempre e que sempre continuará. Obrigado pelo exemplo. Camila, as várias viagens para a praia ou para a serra, as aulas de japonês, e as valiosas caronas para todo lugar são só exemplos de como vivemos a nossa amizade e liberdade. Agradeço pelas boas risadas, cantorias e até pelas conversas “econômico-administrativas” que sempre tivemos. Agradeço imensamente pelo trabalho de qualidade neste projeto. Sem você ele não seria possível. Aos meus amigos: Carina, Daniel, Felipe Nascimento, Felipe Terra, Gabriel, Getúlio (Rafael), Guilherme, Letícia, Mariana, Marselle, Rafael, Sara e tantos outros, agradeço aos importantes almoços (melhor hora do dia) e por tantos outros momentos dentro e fora da universidade. Aprendi com cada um vocês. Ao Marcos agradeço pela amizade repleta de muitas conversas, gargalhadas e principalmente pelo apoio nesses últimos anos da faculdade.

À professora Luiza Cristina, gostaria de agradecer o seu carinho e incentivo desde os anos iniciais da graduação. Sua confiança em meu trabalho e sua orientação são peças extremamente importantes para minha formação. Ao professor Pellegrini, agradeço as valiosas orientações para a realização deste projeto. Agradecemos a Bernadete e ao André pelo auxílio ímpar durante a simulação de processo.

Por fim, porém mais importante, agradeço a Deus por ter permitido todos esses encontros e pela realização do sonho de ser químico.

Hívio Silva

Para iniciar os agradecimentos, começo pela minha mãe, que sempre me deu os melhores conselhos, me acalmou e me guiou quando tudo parecia perdido. Não poderia ter escolhido melhor mentora.

Agradeço também a meu pai que me instigou a continuar e a sonhar mais alto, sem me contentar com o que já havia alcançado.

Aos meus familiares e amigos que de várias formas me confortaram e me mostraram que o caminho é árduo, mas compensa. Meu muito obrigada por fazerem parte dessa história.

Gostaria de agradecer a Hívio e Bruna, que me acompanharam tão de perto e com quem pude compartilhar os momentos mais difíceis e também as maiores conquistas dos últimos anos (e espero que por muitos mais).

Agradeço em especial ao Hívio, já que sem sua paciência e força essa jornada não teria tido um final tão feliz. Obrigada pelas broncas e conversas – elas me deram o empurrão que eu precisava para chegar mais longe.

Por fim agradeço à professora Luiza e ao professor Pellegrini pela paciência e compreensão. Suas instruções foram valiosas. Aproveito também para agradecer a Bernadete e André por compartilharem de seu tempo e seu conhecimento para construção deste trabalho.

Camila Ferrino

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

PRODUÇÃO DE ÍON DE KEGGIN SUBSTITUÍDO: AVALIAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA

Hívio Fabiano Meira Silva
Camila Portugal Ferrino

Agosto de 2015

Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.
Luiza Cristina de Moura, D.Sc.

O trabalho apresenta proposta de rota de produção do polioxometalato $K_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]$ e estudo da viabilidade técnica e econômica de sua produção industrial.

A síntese do composto heteropoliânions de Keggin contendo silício, tungstênio e estanho foi realizada em escala laboratorial através do preenchimento do íon lacunário $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{40}]^{8-}$ em solução aquosa. O produto foi devidamente caracterizado pelas técnicas de difração de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho, indicando a obtenção do ânion preenchido $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]^{6-}$.

Uma vez concluídas as etapas em laboratório, a proposição de uma rota de produção industrial e avaliação econômica foram realizadas utilizando o *software* de simulação SuperPro Design®. A rota industrial proposta apresenta produção do heteropoliânion de Keggin sob o sistema de batelada. Os relatórios de viabilidade econômica apresentam o processo industrial proposto como lucrativo nas condições estabelecidas de 20% de margem sobre o valor de produção unitário (*spread*), sendo também realizadas análises de sensibilidade para variações no *spread*, preço de tungstato de sódio e escala da planta. O resultado obtido mostra que a viabilidade econômica é mais sensível a variações no preço do tungstato, seguido da capacidade instalada da planta e, com menor impacto, de variações no *spread* utilizado.

Potenciais aplicações e estudos adicionais para o produto $K_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]$ são apresentados principalmente em rotas catalíticas.

Palavras-chave: Íon de Keggin, Avaliação Técnica, Avaliação Econômica.

Abstract of Undergraduate Project presented to the School of Chemistry as part of the requirements to obtain the Industrial Chemistry degree.

SUBSTITUTED KEGGIN ION PRODUCTION: TECHNICAL AND ECONOMIC EVALUATION

Hívio Fabiano Meira Silva
Camila Portugal Ferrino

August, 2015

Advisors: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.
Luiza Cristina de Moura, D.Sc.

The present work reports a proposition for production route of polyoxometalate $K_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]$ and study of the economic feasibility of its industrial production.

The synthesis of Keggin heteropolyanion compound containing silicon, tungsten and tin was performed on a laboratory scale through the filling of lacunary ion $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{40}]^{8-}$ on aqueous solution. The product obtained was characterized by techniques such as powder X-ray diffraction and infrared spectroscopy, indicating that the filled anion $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]^{6-}$ was obtained.

Once completed the steps in the laboratory, the proposition of an industrial production route and economic evaluation were performed using the simulation software SuperPro Design®. The proposed industrial route presents the batch production of the Keggin heteropolyanion. Economic evaluation reports showed that the suggested industrial production process is profitable in the established conditions of 20% spread margin over the unity production cost, also being carried out sensitivity analyzes based on variation on spread margin used, sodium tungstate price and plant production scale. The result shows that the economic feasibility is more sensitive to variations on the sodium tungstate's price, followed by changes on the installed plant capacity and, with less impact, changes on the spread used. Potential applications and further studies for the product $K_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]$ are presented mainly in catalytic routes.

Keywords: Keggin Ion, Technical Evaluation, Economic Evaluation.

Sumário

Capítulo I – Introdução	2
I.1. Objetivos	2
Capítulo II – Revisão Bibliográfica	3
II.1. Polioxometalatos	3
II.2. Heteropoliânions de Keggin em Catálise.....	6
II.3. A Produção Brasileira de Catalisadores.....	10
Capítulo III – Materiais e Métodos	13
III.1. Síntese dos Heteropoliânions	13
III.1.1. Materiais	13
III.1.2. Métodos.....	13
III.1.3. Caracterização.....	14
III.2. Simulação de Processo	14
III.2.1. Software Superpro Designer®.....	14
III.2.2. Scale-up de Processo.....	15
III.3. Avaliação Econômica	28
Capítulo IV – Resultados e Discussão	34
IV.1. Desenvolvimento em Laboratório.....	34
IV.1.1. Síntese do Intermediário $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$	34
IV.1.2. Síntese do Heteropoliânion Substituído $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]^{6-}$	37
IV.2. Avaliação Técnica	41
IV.2.1 Processo Industrial.....	41
IV.3. Avaliação Econômica.....	46
IV.3.1. Análise de Viabilidade Econômica do Processo	46
IV.3.2. Análise de sensibilidade.....	56
Capítulo V – Conclusão.....	60
Perspectivas Futuras.....	61
Referências	62

Capítulo I – Introdução

A pesquisa de novos compostos e novas rotas de produção de substâncias são essenciais para o desenvolvimento da química como ciência. Os resultados dos estudos são evidentes no crescente número de substâncias catalogadas e nas inúmeras patentes relacionadas à produção e aplicação destes compostos. De tal maneira, é evidente que o desenvolvimento realizado em laboratório não se limita ao meio científico, mas abrange os setores tecnológicos e industriais.

Nesse cenário, a Indústria Química mundial coloca-se em posição de destaque na economia global. Apenas no ano de 2013, a Indústria Química deteve mais de 3.500 bilhões de dólares em volume de negócios. Os principais setores incluem os segmentos petroquímicos, produtos químicos de especialidades e produtos químicos de consumo (CEFIC 2015).

Uma fatia importante do segmento químico industrial corresponde à Indústria de catalisadores. Responsável pela soma de mais de 16 bilhões de dólares no mesmo período de 2013, o mercado de catalisadores mundial é crescente. Motivado pela inserção de novos catalisadores no mercado, além do aumento do número de processos cataliticamente ativos, o segmento espera um crescimento de 4,8%, alcançando um volume de vendas de cerca de 21 bilhões de dólares para o ano de 2018. Os processos relacionados à síntese orgânica, oxidação seletiva, hidrogenação catalítica, hidroprocessamento, craqueamento catalítico e iniciadores de reações são apenas alguns exemplos da vasta gama de operações que incluem a utilização de catalisadores em seus processos. Para suprir tal necessidade, catalisadores do tipo metálicos, óxidos metálicos, organometálicos, zeólitas e enzimas são comumente utilizados e amplamente estudados em busca de melhores conversão e seletividade (FREEDONIA, 2014).

Um importante grupo de catalisadores óxidos metálicos corresponde aos heteropoliânions. Esses óxidos, frequentemente de tungstênio, molibdênio, vanádio e mistura desses elementos, têm apresentado promissora atividade em catálise homogênea e heterogênea para uma série de reações de oxidação e reações ácido-catalíticas. (MIZUNO et al, 1994; CAETANO et al, 2008; CARDOSO, 2011; SINGH, 2014; SRILATHAA et al, 2012)

I.1. Objetivos

O trabalho tem como objetivo realizar avaliação técnica e econômica da produção teórica de um íon de Keggin $K_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, em escala industrial. O composto apresenta potencial aplicação em catálise homogênea ou heterogênea para reações de oxidação de compostos orgânicos. As obtenções do heteropoliânion lacunário, $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$, e do íon substituído com estanho (IV) $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]^{6-}$, são realizadas em laboratório.

A simulação de processo e avaliação técnica e econômica são realizadas utilizando o *software* SuperPro Designer® v. 9.0.

Convenientemente, o trabalho é apresentado de forma a explicitar as três etapas supracitadas: (1) síntese em laboratório do heteropoliânion substituído, (2) avaliação técnica e (3) avaliação econômica do processo de produção de $K_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ em escala industrial proposta.

Capítulo II – Revisão Bibliográfica

II.1. Polioxometalatos

A grande classe de compostos conhecida por polioxometalatos engloba ânions complexos inorgânicos de metais de transição com importantes aplicações desde catálise a agentes farmacêuticos antitumorais e virais. Conhecidos por serem íons de alta massa molar e elevada carga, esses poliânions complexos apresentam dois grandes subgrupos: isopoliânions e heteropoliânions. Os isopoliânions são formados por elementos metálicos com mesmo número de coordenação. Os heteropoliânions apresentam um ou mais heteroátomos de coordenação distinta como parte integrante do poliânion (POPE, 1983 e BONFIM, 2006).

As fórmulas gerais para iso e heteropoliânions são apresentadas, respectivamente, como: $[M_mO_y]^{n-}$ e $[X_xM_mO_y]^{q-}$, onde $x \leq m$. Nessa representação, M corresponde a um elemento ou mistura de elementos metálicos de coordenação predominantemente octaédrica, tais como: molibdênio, tungstênio, vanádio, dentre outros. O elemento X representa o heteroátomo presente em heteropoliânions. Apesar de X apresentar preferencialmente coordenação tetraédrica, já foram descritos mais de 65 elementos de todos os grupos da tabela periódica, com exceção apenas dos gases nobres, como aqueles possíveis de substituição de X . Os índices x , m e y representam a composição elementar do polioxometalato. A carga total dos ânions é indicada pelos índices n e q (POPE, 1983).

Alguns exemplos de polioxometalatos comuns e suas estruturas são apresentados na Figura 1. Átomos de oxigênio são representados por esferas, elementos metálicos estão ocupando a posição central dos octaedros enquanto os heteroátomos ocupam a posição central dos tetraedros.

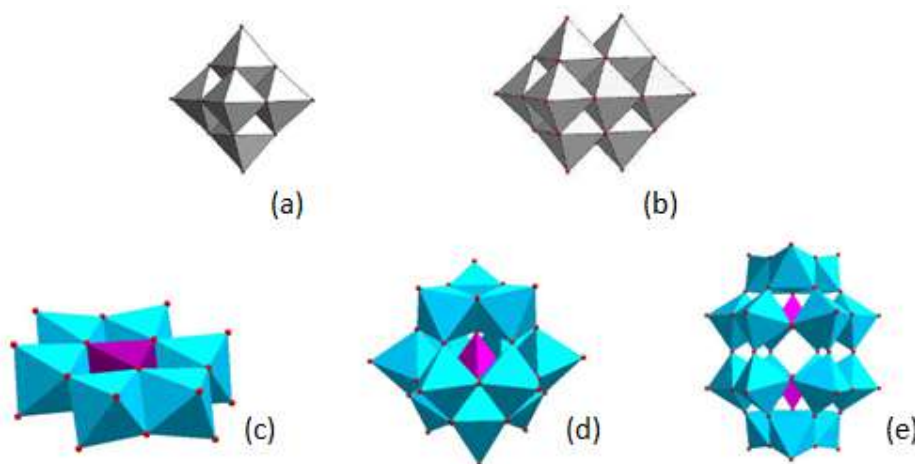


Figura 1: Estruturas de isopoliânions e diferentes íons: (a) Lindqvist $[MO_{19}]^{n-}$, (b) $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ e heteropoliânions: (c) íon de Anderson $[XM_6O_{24}]^{n-}$, (d) Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ e (e) Dawson $[X_2M_{18}O_{66}]^{n-}$ (Fontes: Adaptado de BONFIM, 2006; BARTOSOVA *et al*, 2012 e KHAN *et al*, 2013)

Histórico

O primeiro polioxometalato foi descrito por Berzelius em 1826, como a obtenção de um precipitado amarelo produzido quando molibdato de amônio era adicionado sobre ácido fosfórico. Vinte e dois anos mais tarde, sua primeira aplicação surgiu como reagente para química analítica anunciada por Svanberg e Struve em 1848 para identificação do íon fosfato pela formação do precipitado $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$. Motivada pela descoberta de novos polioxometalatos e seus sais, a composição analítica foi primeiramente descrita por Marignac em 1862, embora ainda não se tivesse conhecimento de sua estrutura. Crescentes estudos de química de coordenação, como os de Moliati, Pizzighelli e Rosenheim em 1908, impulsionaram um rápido desenvolvimento de novos compostos, descritos nos anos subsequentes. Novos estudos de química de coordenação são desenvolvidos por Pauling em 1929. Seus trabalhos apresentaram uma das primeiras teorias sobre química de coordenação, ampliando os conhecimentos sobre a estrutura dos polioxometalatos. Quatro anos mais tarde, Keggin utiliza-se da técnica de difração de raios-X e comprova a teoria de coordenação de Pauling. É determinada então, a estrutura de uma importante classe de polioxometalatos, hoje conhecidos como íons de Keggin. Motivadas pela técnica de difração de raios-X, diversas classes de novos polioxometalatos foram relatadas pelos trabalhos de Anderson em 1936, Evans em 1948 e Lindqvist em 1950 (POPE, *op cit*).

Com o advento de novas técnicas de caracterização estruturais como a ressonância magnética nuclear e os avanços em química computacional, inúmeras publicações em pesquisa de polioxometalatos contribuem atualmente para desenvolvimento da área. Trabalhos recentes relatam aplicações de polioxometalatos nas áreas de: catálise (ZHOU *et al*, 2014); novos materiais como polímeros híbridos condutores de eletricidade (HERRMANN *et al*, 2015), células de combustível (KOURASI *et al*, 2014), moléculas com propriedades magnéticas (VONCI *et al*, 2014) além de aplicações médicas e farmacêuticas como agentes antitumorais (BASTID *et al*, 2013) e auxiliares em cristalização de proteínas (BIJELIC *et al*, 2015), incluindo o prêmio Nobel de Medicina de 2009 responsável pela descoberta da telomerase em cromossomos, utilizando compostos polioxometalatos como auxiliares de cristalização. Também é relatada a utilização de polioxometalatos em agentes de recuperação ambiental incluindo utilização para captura de CO_2 , entre outras (OMWOMA *et al*, 2014).

Íons de Keggin

O polioxometalato descrito por Berzelius ainda no século XIX teve sua estrutura completamente descrita por Keggin apenas no século seguinte. Hoje conhecidos como íons de Keggin, essa importante classe de heteropoliânions apresenta fórmula geral $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{-n}$ [Figura 1 (d)]. Conforme citação anterior, o heteroátomo característico dos heteropoliânions é representado por X. O elemento metálico M corresponde a molibdênio, tungstênio, assim como outros metais de coordenação octaédrica. O índice n representa a carga total do ânion. Comumente, a estrutura do íon de Keggin é baseada através de um grupamento central tetraédrico XO_4 circundado por doze estruturas octaédricas MO_6 organizadas em quatro grupos de três octaedros formando M_3O_{13} (POPE, 1983).

A estrutura de Keggin pode ainda sofrer rotações de 60° de cada grupamento M_3O_{13} gerando diferentes isômeros. O mais simples é determinado através do prefixo alfa, seguido pelos isômeros beta, gama e delta (Figura 2).

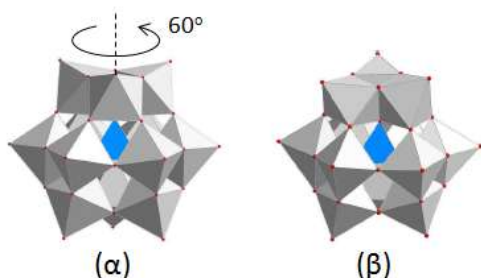


Figura 2: Isômeros do íon de Keggin
(Fonte: adaptado de BONFIM, 2006)

O íon de Keggin pode ainda ser sintetizado formando lacunas com 11, 10 e 9 átomos metálicos ao redor do tetraedro central, $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$ (Figura 3 (a)), $[XM_{10}O_{37}]^{n-}$ e $[XM_9O_{34}]^{n-}$ (Figura 3 (b)). Tais compostos são conhecidos como heteropoliânions lacunares. Essas estruturas lacunares são estáveis sob diferentes condições de pH e são utilizadas quando se deseja preenchê-las com diferentes oxoânions a fim de se obter heteropoliânions de Keggin substituídos visando uma maior reatividade, solubilidade, bem como outras propriedades. As Figuras 3 (c) e 3 (d) ilustram os heteropoliânions substituídos $[XM_{11}M'O_{40}]^{n-}$ e $[XM_9M'_3O_{40}]^{n-}$, respectivamente, onde M' representa o elemento substituinte. No entanto, para garantir o preenchimento da lacuna, M' deve atender alguns requisitos como: número de coordenação preferencialmente octaédrico, compatibilidade de combinação de raios iônicos (*i.e.* tamanho do íon compatível com a lacuna), carga e principalmente a possibilidade de formação de ligações do tipo $d\pi-\pi$ (M–O) (POPE, 1983).

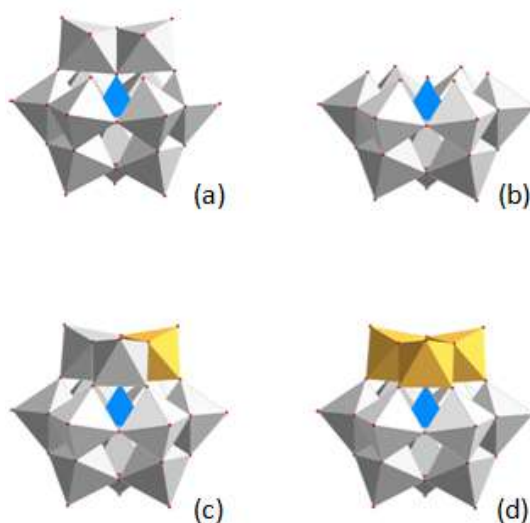


Figura 3: Íons de Keggin lacunários (a) $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$ (b) $[XM_9O_{34}]^{n-}$ e substituídos (c) $[XM_{11}M'O_{40}]^{n-}$ e (d) $[XM_9M'_3O_{40}]^{n-}$.

(Fonte: Adaptado de BONFIM, 2006)

Íons de Keggin lacunários substituídos

Diversos trabalhos apresentam a síntese e utilização de heteropoliânions de Keggin substituídos. Estudos ainda da década de 1960 relatam a produção de íons de Keggin do tipo $[XW_{11}MO_{40}]^n$ sendo $X = Si, Ge$ e P , e $M = Co$ e Ni (WEAKLEY, 1967). Outros ânions do tipo $[SiW_{11}MO_{40}]^n$ também foram reportados sendo $M = Mn, Fe, Cu$ e Zn (TÉZÉ *et al*, 1977). Poliânions substituídos do tipo $[PMo_{10}V_2O_{40}]^{6-}$, $[PMo_{11}VO_{40}]^{4-}$ e $[PMo_6V_6O_{40}]^{3-}$ são descritos em aplicações catalíticas por MIZUNO *et al*, 1994 e NEUMANN *et al*, 1993. Importantes trabalhos recentes apresentam a síntese do íon de Keggin lacunário $[SiW_9O_{34}]^{10-}$, $[SiW_{10}O_{36}]^{8-}$, $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ preenchidos com vanádio. Os compostos produzidos $[SiW_9V_3O_{40}]^{7-}$, $[SiW_{10}V_2O_{36}(OH)_2]^{4-}$ e $[SiW_{11}VO_{40}]^{5-}$ são utilizados como catalisadores em reações de desidrogenação oxidativa de hidrocarbonetos (BONFIM, 2006 e MIZUNO *et al*, 2011).

A pesquisa bibliográfica para a incorporação de íons Sn ao heteropoliânion lacunário $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ foi realizada em busca de relatos da utilização do composto em rotas catalíticas. Apesar do grande número de trabalhos que relatam a incorporação de diversos metais em íons de Keggin lacunários, poucos trabalhos apresentam a incorporação de estanho. Para esse elemento, frequentemente o preenchimento da lacuna utiliza compostos organometálicos do tipo $RSnCl_3$, onde R representa um grupamento orgânico de interesse (LIU *et al*, 2013 e WANG *et al* 1999 e WANG, 2012).

Um pequeno número de trabalhos relata a incorporação de estanho sem a presença de um ligante orgânico. Alguns relatos incluem a síntese de $[SiW_{11}Sn(OH)O_{39}]^{5-}$ utilizando-se de $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ e do íon de Keggin lacunário $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ em solução aquosa (SCHOUTEN *et al*, 1982). Outro trabalho semelhante apresenta a obtenção de $[SiW_{11}SnO_{40}]^{8-}$ utilizando-se de $SnSO_4$ em solução aquosa e sob atmosfera inerte (CHORGHAE, 1987).

II.2. Heteropoliânions de Keggin em Catálise

Aplicações

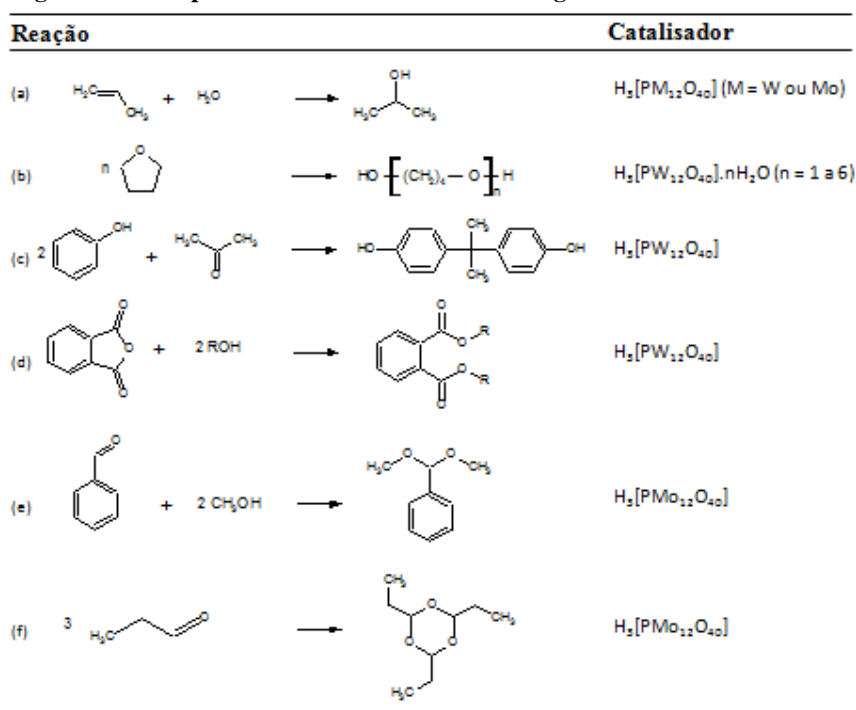
Heteropoliânions de Keggin, termo que engloba heteropoliácidos e seus compostos, apresentam importantes aplicações na área de catálise. Seis importantes processos industriais utilizam catalisadores heteropoliânions tais como: processo de hidratação de propeno, n-buteno e isobuteno; síntese de glicosídeos, polimerização de THF (tetraidrofurano) e oxidação de metacroleína.

Uma importante aplicação dos heteropoliácidos inclui as reações de esterificação e transesterificação, como aquelas utilizadas para produção de biodiesel. A esterificação de ácido palmítico com metanol foi avaliada utilizando catalisadores $H_3[PW_{12}O_{40}]$, $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ e $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ suportados em sílica (CAETANO *et al*, 2008). O estudo indicou que a atividade catalítica, nas condições empregadas, era maior para o composto de fósforo-tungstênio, seguido de silício-tungstênio e fósforo-molibdênio. Recentes estudos relatam a utilização do composto $H_3[PW_{12}O_{40}]$ suportado em uma série de matrizes, como SiO_2 , Nb_2O_5 e ZrO_2 e material molecular mesoporoso MCM-48, como catalisadores para a reação de esterificação de ácido oleico com metanol (CARDOSO, 2011 e SINGH, 2014). A reação de transesterificação de ácidos graxos de farelo de arroz, importante subproduto da indústria alimentícia, e metanol foi realizada utilizando

CsH₂[PW₁₂O₄₀] em catálise heterogênea (SRILATHAA *et al*, 2012). Outras utilizações relevantes incluem: a desidratação do 1,4-butanodiol, alcoólise de epóxidos, conversão de metanol, oxidação de alquenos e alcanos e quebra oxidativa de dióis vicinais utilizando peróxido de hidrogênio ou hidroperóxido de terc-butila (MIZUNO *et al*, 1994).

A Figura 4 destaca importantes reações onde heteropoliácidos são utilizados em catálise ácida homogênea. A reação de hidratação do propeno (a) garante a formação de álcool isopropílico bastante utilizado na limpeza de componentes eletrônicos devido ao reduzido teor de água em sua composição. Dessa maneira, é evitada a corrosão de delicados componentes de circuito eletrônico. A reação de polimerização do THF (b) tem como produto o poliéter politetrametileno glicol utilizado na fabricação de elásticos e composições de polímeros flexíveis (INVISTA, 2015). Outras reações envolvem a produção de aromáticos oxigenados (c, d, e) e a ciclização do propanalaldeído em 2,4,6-trietil-1,3,5-trioxano (f) como importantes intermediários de síntese orgânica (MIZUNO *et al*, 1994).

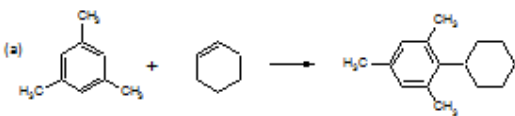
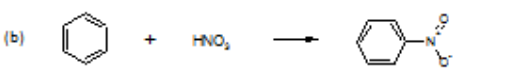
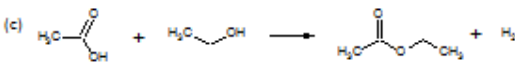
Figura 4: Heteropoliânions em catálise ácida homogênea



Fonte: Adaptado de Mizuno *et al*, 1994

A Figura 5 apresenta as reações que se utilizam de heteropoliânions de Keggin em catálise ácida heterogênea. Catalisadores à base de [PW₁₂O₄₀]⁵⁻ são utilizados em reações do tipo: (a) acoplamento entre o 1,3,5-trimetil-benzeno e o cicloexeno, (b) a reação de nitração do benzeno com a produção de nitrobenzeno, essencial na síntese de anilina e (c) reação de esterificação importantes na química de aromas sintéticos (MIZUNO *et al*, 1994).

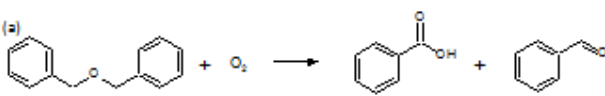
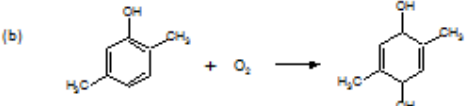
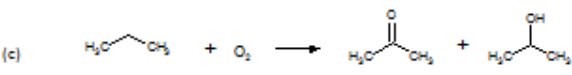
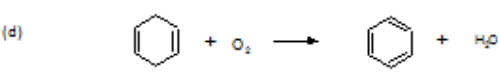
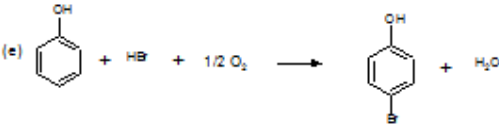
Figura 5: Heteropoliânions em catálise ácida heterogênea

Reação	Catalisador
(a) 	$\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,2}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$
(b) 	$\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{1,2}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$
(c) 	$\text{H}_2[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$

Fonte: Adaptado de Mizuno *et al*, 1994

A Figura 6 apresenta reações de oxidação de compostos orgânicos utilizando catalisadores homogêneos à base de heteropoliânions. Íons de Keggin substituídos $[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-}$ são utilizadas nas reações de (a) produção de ácido benzoico e benzaldeído a partir de éter benzílico, (b) hidroxilação e (e) halogenação de compostos fenólicos, bem como na (d) produção de benzeno a partir de 1,4-cicloexadieno. O catalisador $[\text{PW}_9\text{Fe}_2\text{NiO}_{37}]^{7-}$ é utilizado na (c) produção de acetona e álcool isopropílico a partir da oxidação do etano (MIZUNO *et al*, 1994).

Figura 6: Heteropoliânions em catálise homogênea para reações de oxidação

Reação	Catalisador
(a) 	$\text{H}_2[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$
(b) 	$\text{H}_2[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$
(c) 	$\text{H}_2[\text{PW}_9\text{Fe}_2\text{NiO}_{37}]$
(d) 	$\text{H}_2[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$
(e) 	$\text{H}_2[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$

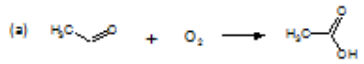
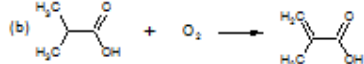
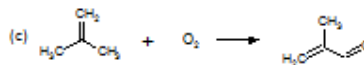
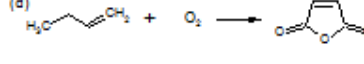
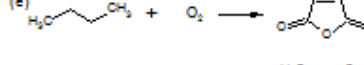
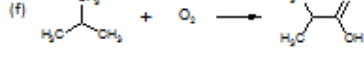
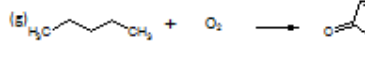
Fonte: Adaptado de Mizuno *et al*, 1994

A Figura 7 apresenta as principais reações de oxidação onde catalisadores heterogêneos à base de heteropoliânions são utilizados. Os reações de oxidação de (a) aldeídos e (b) ácidos carboxílicos são realizadas utilizando íons de Keggin substituídos com vanádio, do tipo $[\text{PMo}_{11}\text{V}_{40}]^{4-}$ e $[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-}$, respectivamente. A oxidação de (c) alcenos e (f) alcanos também é observada utilizando íons de Keggin de molibdênio. A produção de anidrido maleico via oxidação de (d) 1-buteno, (e) butano e (g) pentano foi conseguida utilizando heteropoliânions $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-} + \text{VO}^{2+}$ ou $[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-}$. O

anidrido maleico é utilizado na indústria de polímeros para a produção de fibras de poliésteres, além de utilização como intermediário na fabricação de defensivos agrícolas e ácido fumárico (BARTEK, 2015 e MIZUNO *et al*, 1994).

Sais de heteropoliácidos do tipo $M_3[PMo_{12}O_{40}]$, onde $M = Na$ e Cs , também foram investigados como catalisadores para reação de oxidação de acetaldeído. (MORI *et al*, 1991).

Figura 7: Heteropoliânions em catálise heterogênea para reações de oxidação

Reação	Catalisador
(a) 	$Cs_2H_{3-x}[PMo_{12}VO_{40}]$
(b) 	$H_3[PMo_{10}V_2O_{40}]$
(c) 	$PbFeBi[PMo_{12}O_{40}]$
(d) 	$Cs_{2.5}H_{0.5}[PMo_{12}O_{40}] + VO^{2+}$
(e) 	$Bi[PMo_{12}O_{40}] + VO^{2+}$
(f) 	$H_3[PMo_{12}O_{40}]$
(g) 	$H_3[PMo_{10}V_2O_{40}]$

Fonte: Adaptado de Mizuno *et al*, 1994

Propriedades catalíticas de heteropoliânions

A atividade catalítica desses ânions, seja em catálise homogênea ou heterogênea, é favorecida por uma série de fatores como: o controle das propriedades ácidas e propriedades de oxirredução através da escolha de elementos de constituição do poliânion e a facilidade de formação de complexos e intermediários de reação entre catalisador e reagentes (MIZUNO *et al*, 1994).

Em termos de caráter ácido e básico, estudos anteriores em catálise homogênea revelam que, em solução aquosa, os heteropoliânions de W^{6+} tendem a ser mais ácidos que os ânions de Mo^{6+} e V^{5+} , respectivamente. Ainda sobre o estudo, os heteropoliânions com elemento central P^{5+} tendem a apresentar comportamento ácido mais acentuado que os elementos Si^{4+} e Ge^{4+} . Em fase sólida, as propriedades ácidas dos heteropoliânions são ainda mais sensíveis. Fatores como a natureza dos contra-íons (cátions formadores de sais de heteropoliânions) e a presença de espécies H^+ interferem nas propriedades do sólido catalítico. A umidade durante o processo de preparação e manuseio do catalisador heteropoliânion sólido e a conseqüente dissociação ou hidrólise do material também interfere nas propriedades ácidas do catalisador (MIZUNO *et al*, 1994).

As propriedades de oxirredução de heteropoliânions em processos catalíticos também foram analisadas. Em meio aquoso, o potencial de redução dos íons contendo V é maior que aqueles contendo Mo e W, respectivamente (*i.e.* V é mais facilmente reduzido que Mo e W). Em termos do heteroátomo central, o potencial de redução decresce à medida que a carga do heteroátomo decresce, ou a carga total do heteropoliânion aumenta. Como exemplo, o potencial de redução do heteropoliânion PW_{12}^{3-} é maior que dos ânions GeW_{12}^{4-} e FeW_{12}^{5-} e assim sucessivamente (MIZUNO *et al.*, 1994).

II.3. A Produção Brasileira de Catalisadores

Altamente especializado e sujeito a profundas transformações tecnológicas, o segmento de catalisadores apresenta enorme importância estratégica para o Brasil. O cenário favorável é garantido principalmente devido às inúmeras cadeias produtivas industriais onde a aplicação de catalisadores é viável (FACTO, 2011).

Empresas em território brasileiro especializadas na produção de catalisadores ou com importantes segmentos na produção desses produtos serão apresentadas a seguir com a finalidade de se identificar o perfil nacional de produção. As seguintes empresas produtoras de catalisadores são apresentadas: Fábrica de Catalisadores Carioca S.A., BASF, Evonik, Oxiteno e Umicore.

Perfil de produção nacional

A Umicore, empresa de origem alemã instalada no Brasil há mais de vinte anos, tem unidades fabris de produção de catalisadores divididas em duas áreas: catalisadores automotivos para controle de emissão em veículos leves e pesados (unidade de produção em Americana, SP) e catalisadores à base de metais preciosos (unidade fabril de Guarulhos, SP). A empresa investe maciçamente na modernização do setor, tanto nas dissoluções em metais preciosos para a produção de catalisadores destinados à indústria química, como na produção de catalisadores automotivos, sejam eles heterogêneos ou homogêneos (UMICORE, 2015 e FACTO, 2011).

A Evonik iniciou suas atividades no Brasil em 1978, no município de Mauá, SP, e em 2001 teve suas instalações transferidas para a cidade de Americana, SP, onde novos reatores foram instalados, aumentando a capacidade de produção (EVONIK, 2015).

Com uma linha de produtos que engloba catalisadores químicos heterogêneos à base de metais preciosos suportados e metais ativados autossuportados, a empresa oferece serviços de recuperação e refino de catalisadores. A empresa conta ainda com produtos intermediários catalíticos para polimerização de olefinas (EVONIK, 2015).

Em território nacional, a Evonik tem como principais produtos os catalisadores heterogêneos suportados. As aplicações incluem hidrogenação seletiva, hidrogenólise, desidrogenação, oxidação, etc nas áreas de química fina e na síntese de fármacos e agroquímicos (EVONIK, 2015).

Ainda na década de 1980 a Oxiteno iniciou sua produção de catalisadores no Brasil com linhas de produtos especializados na geração de hidrogênio e também na regeneração de catalisadores de refino petroquímico. O fator decisivo para sua entrada nesse segmento foi a dependência externa no fornecimento do catalisador para a conversão de eteno em óxido de eteno. Na época, a dificuldade de importação de

produtos químicos e intermediários era demasiadamente grande. Com a finalidade de garantir a produção de óxido de eteno, a Oxiteno desenvolveu importantes investimentos em infraestrutura e na formação de pessoal, culminando com a construção de uma unidade de produção de catalisadores (FACTO, 2011).

Hoje, o segmento de catalisadores da Oxiteno está focado basicamente em três processos: catalisadores para produção de hidrogênio, catalisadores para a redução de enxofre e produtos catalíticos para tratamento de gás natural. Outro importante setor da empresa consiste na recuperação de catalisadores usados em prol de garantir condições de reciclo com um desempenho comparável ao de um catalisador novo (FACTO, 2011).

A BASF é a empresa líder mundial na produção de catalisadores. Com uma enorme variedade de produtos e aplicações catalíticas, a empresa garante a utilização de seus aceleradores de reação nas áreas de: qualidade do ar (exemplo, catalisadores para conversão de ozônio em aeronaves e catalisadores para conversão de nitrogenados em escapamento de motores), hidrogenação e redução catalítica (catalisadores à base de metais de transição), processos petroquímicos como craqueamento catalítico e síntese de poliolefinas e outras áreas (BASF, 2015).

No Brasil, a principal unidade fabril de produção de catalisadores da BASF está localizada na cidade de Indaiatuba, SP. A fábrica foi inaugurada no início do ano 2000, com 20 funcionários e duas linhas de produção de catalisadores automotivos. Desde então, a planta cresceu e conta hoje com cinco linhas de produção, aumentando significativamente sua capacidade instalada (MECANICA ONLINE, 2015).

A principal área de atuação dos catalisadores produzidos pela BASF em território nacional compete ao setor de catalisadores automotivos. Os produtos de destaque incluem os catalisadores: SCR (*Selective Catalytic Reduction*), que converte óxido de nitrogênio em água e nitrogênio; AMOX (*Ammonia Oxidation*), que remove o excesso de amônia; DOC (*Diesel Oxidation Catalyst*), que remove monóxido de carbono, hidrocarbonetos e material particulado dos veículos a diesel; e CSF (*Catalyzed Soot Filter*), que reduz as emissões de material particulado de motores a diesel (BRASIL ALEMANHA NEWS, 2015).

A Fábrica Carioca de Catalisadores (FCC), empresa que tem como sócios a Petrobras e a Albermale Corporation, dedica-se fundamentalmente ao segmento de catalisadores para refino de petróleo. A empresa tem como principal foco de mercado o atendimento da demanda do Complexo Petroquímico do Estado do Rio de Janeiro, responsável pelo processamento de novos tipos de petróleo em processos mais severos de craqueamento. De tal maneira, é esperado um aumento do consumo de catalisadores de diversos processos hoje utilizados no Brasil e a abertura de uma janela de oportunidades para novos produtos de aplicação petroquímica (FACTO, 2011).

Outra frente tecnológica aberta pela FCC tem como objetivo a produção de catalisadores de hidroprocessamento à base de óxidos de terras raras com aplicações em reações de *water-shift*, Fisher-Tropsch e biocombustíveis. O desenvolvimento dessas inovações é principalmente facilitado pela parceria da FCC com instituições de pesquisa na área de catálise. Diversas instituições tecnológicas e universidades brasileiras como o Parque Tecnológico de Santa Cruz (Procat), o Cnpes, a UFRJ, a Firjan, o Sesi e o Sebrae são parceiros da empresa (FACTO, 2011).

Nichos de mercado

Hoje, graças ao apoio à inovação tecnológica, o segmento de pesquisa e desenvolvimento de catalisadores vem crescendo no país. A integração universidade-empresa tem sido formalizada principalmente para o desenvolvimento de soluções

catalíticas no setor de biocombustíveis de segunda e terceira geração, como no caso do etanol e biodiesel. Outros projetos visam à utilização de catalisadores na produção de polipropileno de propeno verde e aplicações catalíticas na remediação com enfoque ambiental. (FACTO, 2011)

II.4 Proposta

O trabalho apresenta o íon $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]^{6-}$ como proposta para catalisador heteropoliânion de Keggin com potenciais aplicações catalíticas para reações de oxidação de compostos orgânicos.

Avaliações da atividade catalítica do heteropoliânion substituído $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]^{6-}$ e seu sal de potássio podem ser realizadas futuramente para qualificação e quantificação de suas aplicações e potencial catalítico.

Capítulo III – Materiais e Métodos

Os itens a seguir apresentam os materiais e métodos utilizados durante a realização do trabalho. A apresentação é realizada em três etapas: (1) a síntese do heteropoliânion $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]^{6-}$ em laboratório, seguido de (2) o escalonamento de processo para produção em escala industrial – avaliação técnica – e (3) a avaliação econômica da implementação e operação da planta industrial proposta.

III.1. Síntese dos Heteropoliânions

III.1.1. Materiais

Os reagentes utilizados foram: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Spectrum, 99%), $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Spectrum, 99%), KCl (Spectrum, 99%), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Spectrum, 98%), H_2O_2 (Sigma-Aldrich, 30%), KOH (Spectrum, 99%) e HCl (Spectrum, 36% p/p).

III.1.2. Métodos

A síntese do heteropoliânion $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]^{6-}$ foi realizada utilizando soluções aquosas de $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ previamente preparado, e do íon Sn^{4+} através de adaptações dos métodos de SCHOUTEN *et al*, 1982 e CHORGHAE *et al*, 1987, como apresentado a seguir.

Síntese do heteropoliânion lacunar $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$

O ânion $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ foi sintetizado de acordo com metodologia descrita por TÉZÉ *et al*, 1990.

Uma solução aquosa foi preparada utilizando uma massa de 1,4352 g de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (5 mmol) solubilizada em 10 mL de água destilada em ebulição. A seguir, uma solução aquosa foi preparada utilizando uma massa de 1,8323 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (55 mmol) solubilizada em 30 mL de água destilada em ebulição. Foi adicionada lentamente à solução de tungstato 16,5 mL de HCl 4M sob agitação vigorosa para a solubilização do precipitado local formado (ácido túngstico). A seguir, a solução de metassilicato de sódio é rapidamente adicionada à solução de tungstato de sódio, seguida da adição de 5 mL de HCl 4M. A mistura foi mantida sob refluxo por 1 hora. Após a reação, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente e adicionou-se 15 g de KCl (200 mmol). O produto $\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ formado (representado por SiW_{11}) foi removido por filtração à pressão reduzida e lavado com solução aquosa de KCl 1M e água destilada. Rendimento mássico: 90%.

Síntese do heteropoliânion substituído $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]^{6-}$

O seguinte procedimento foi realizado em triplicata. Uma solução aquosa de cloreto de estanho (IV) foi preparada utilizando 0,2708 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,20 mmol) solubilizado em 15 mL de HCl 4M em ebulição. Após solubilização completa, foram

adicionados 10 mL de H₂O₂ 3% p/p. A solução foi mantida sob refluxo por 30 min. A seguir, foram adicionados 15 mL de KOH 4M. A solução aquosa do heteropolianion lacunar [α -SiW₁₁O₃₉]⁸⁻ foi preparada utilizando 4,4300 g de K₈[\mathalpha-SiW₁₁O₃₉].13H₂O (1,32 mmol, excesso 10%) solubilizado em 40 mL de água destilada em ebulição. A seguir, a solução de cloreto de estanho (IV) foi adicionada sobre a solução do íon de Keggin lacunar e a solução resultante foi mantida sob refluxo por 1 hora. Ao final do refluxo foram adicionados 3,5 g de KCl (48 mmol). A solução foi mantida por 24 h em temperatura média de 7 °C. O produto final [α -SiW₁₁Sn^(IV)O₄₀]⁶⁻ representado por SiW₁₁Sn^(IV), foi obtido por filtração à pressão reduzida. Rendimento mássico: 65%.

III.1.3. Caracterização

As técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) e difração de raios-X de pó (XRD) foram empregadas para a devida caracterização dos produtos sintetizados. A descrição das condições de operação dos equipamentos e preparo das amostras são apresentadas a seguir.

Espectroscopia de infravermelho

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas em equipamento Nicolet Magna IR 760 com Transformada de Fourier (FTIR). Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm⁻¹ e na região de 600 a 200 cm⁻¹ utilizando pastilhas de CsI com concentração de amostra igual a 0,5% p/p com a função de diluição da amostra..

Difração de raios-X

As análises de difração de raios-X de pó (XRD) foram obtidas utilizando equipamento Rigaku Miniflex nas condições de operação de 30 kV de tensão e corrente de 15 mA com radiação K α Cu de comprimento de onda 1,5406 Å. As amostras foram preparadas sobre lâminas de vidro e analisadas no intervalo de 2° ≤ 2θ ≤ 70° com passo de 0,05 grau por segundo e taxa de 1 s/ passo.

Os difratogramas do produto obtido foram comparados com difratogramas já descritos na literatura para os compostos similares: Ba₄[\mathalpha-SiW₁₂O₄₀].16H₂O (KOBAYASHI *et al*, 1975), K₈[\mathalpha-SiW₁₁O₃₉].13H₂O (MATSUMOTO *et al*, 1976) e K₃(H₂O)₄[\mathalpha-H₂SiW₁₁VO₄₀].(H₂O)_{8+x} (BONFIM *et al*, 2007). Os dados foram interpretados pelo *software* Mercury® versão 1.4 para simulação de difratogramas de raios-X de monocristal.

III.2. Simulação de Processo

III.2.1. Software Superpro Designer®

O processo de produção em escala industrial foi realizado através do *software* de simulação SuperPro Designer® versão 9.0. O programa fornece uma série de

ferramentas em blocos pré-programados referentes aos equipamentos e operações desejadas. De fácil operação, o *software* ainda realiza avaliações de impacto ambiental e principalmente avaliação econômica de projetos.

III.2.2. Scale-up de Processo

O processo industrial tem como objetivo a produção do composto de interesse $K_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, sob o sistema de batelada. A simulação do processo foi baseada em escalonamento do procedimento realizado em ambiente laboratorial acrescida de etapas de purificação do produto e recuperação de subprodutos. O processo é dividido em quatro seções: (1) síntese do intermediário heteropoliânion lacunário $\text{Na}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (código SiW_{11}), (2) síntese do produto de interesse $K_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (código $\text{SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}$), (3) recuperação de HCl e (4) recuperação de intermediário SiW_{11} e sais KCl e NaCl.

A base de cálculo utilizada na simulação garante a produção de 100 kg/batelada da corrente S-122 presente na Seção 2. Essa corrente final contém o produto de interesse $K_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ com pureza igual a 92%¹.

Os seguintes tópicos apresentam as considerações utilizadas para o desenvolvimento do processo. O detalhamento de correntes, equipamentos, operações unitárias além de suas composições e condições físico-químicas também é apresentado.

Durante a simulação do processo, não foi considerada a inserção de bombas ou esteiras transportadoras. A seleção e dimensionamento de agitadores mecânicos, quando necessários, foram definidos como padrão do *software*.

Seção 1: Produção do intermediário $\text{Na}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

A Figura 8 ilustra a seção 1 de produção do heteropoliânion intermediário lacunário SiW_{11} .

A corrente S-101 é responsável pelo fornecimento de água no processo. A corrente transporta 415,07 kg de água à temperatura de 25 °C e pressão 1,013 atm em direção ao trocador de calor P-7 HX-101.

O trocador de calor P-7/HX-101 tem como função aquecer a massa de água proveniente da corrente S-101 de 25 a 90 °C, operando com aquecimento à vapor de água na temperatura de 152 °C à uma taxa de 27 kg de vapor/h calculado em termos da temperatura final estabelecida e baseado no coeficiente de transferência de calor padrão do *software* igual a 1500 W/m².K e eficiência de transferência igual a 100%. O tempo necessário para o aquecimento é definido como 120 min, conforme padrão do *software*. A corrente de saída S-102 transporta 415,07 kg de água à temperatura de 90 °C e pressão 1,013 atm em direção ao divisor de corrente P-8/FSP-101.

¹ A composição completa da corrente S-122 encontra-se na página 26

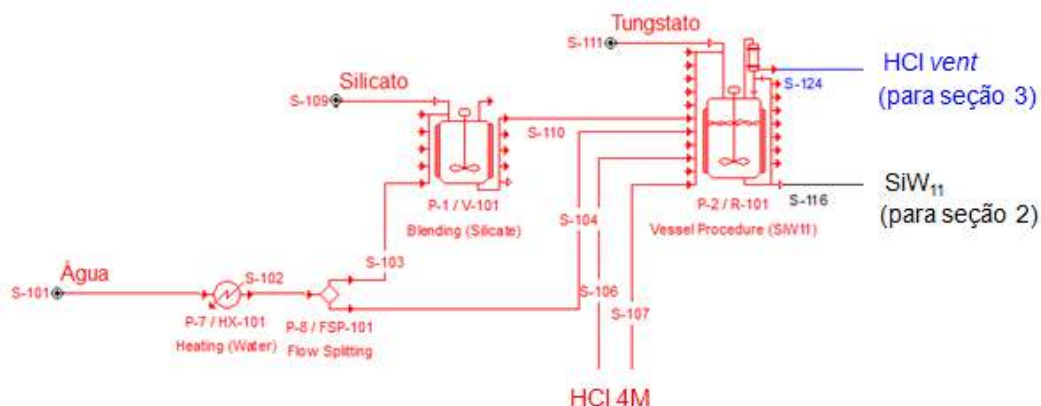


Figura 8: (Seção 1) Produção do intermediário $K_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

O divisor de corrente P-8/FSP-101 promove a separação da corrente de entrada S-102 em duas correntes de saída S-103 e S-104. A corrente S-103 transporta 103,77 kg de água em direção ao vaso de mistura P-1/V-101 e a corrente S-104 transporta 311,31 kg de água em direção ao reator P-2/R-101. Ambas as correntes têm temperatura de 90 °C e pressão 1,013 bar.

A corrente S-109 é responsável pelo fornecimento de silicato de sódio no processo. A corrente transporta 14,75 kg de silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) na temperatura de 25 °C e pressão 1,013 bar em direção ao vaso de mistura P-1/V-101.

O vaso de mistura P-1/V-101 tem como função o preparo de solução aquosa de silicato de sódio. O equipamento inicialmente recebe a corrente de água S-103 a uma vazão mássica de 600 kg/h. O sistema de agitação mecânica é acionado e permanece sob funcionamento durante todo o processo de mistura. A seguir, a corrente de silicato de sódio S-109 é enviada ao equipamento a uma vazão de 600 kg/h. Ao final da adição, o sistema de aquecimento à taxa constante de 1,00 °C/min é acionado de forma a manter a temperatura do processo igual 90 °C. O agente de aquecimento utilizado é vapor de água na temperatura de 152 °C com taxa de entrada de 14 kg de vapor/h calculado com base na temperatura final estabelecida e eficiência igual a 90%. Finalmente o conteúdo do vaso de mistura é transferido para a corrente S-110 em direção ao reator P-2/R-101. A corrente S-110 transporta uma solução aquosa de silicato de sódio com 14,75 kg de $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 103,77 kg de água na temperatura de 90 °C e pressão 12,461 bar em direção ao reator P-2/R-101.

As correntes S-106 e S-107 (provenientes da Seção 2) transportam 24,59 kg de HCl e 158,15 kg de água; e 7,45 kg de HCl e 47,92 kg de água, respectivamente. Juntas elas são responsáveis pelo fornecimento de HCl 4M na temperatura de 25 °C e pressão 1,103 bar em direção ao reator P-2/R-101. A corrente S-111 transporta 188,25 kg de tungstato de sódio ($\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) na temperatura de 25 °C e pressão 1,103 bar em direção ao reator P-2/R-101.

O reator P-2/R-101 tem como função a produção do intermediário heteropoliânion lacunário SiW_{11} . As condições de reação foram determinadas de acordo com os resultados obtidos em laboratório. O equipamento inicialmente recebe a corrente de água S-104 a uma vazão de 1245 kg/h. O sistema de agitação mecânica é acionado e permanece sob funcionamento durante toda operação do equipamento. O sistema de aquecimento à taxa constante de 1,00 °C/min é acionado de forma a manter a temperatura do processo igual 90 °C. O agente de aquecimento utilizado é vapor de água na temperatura de 152 °C com taxa de entrada de 41 kg de vapor/h calculado a

partir da temperatura final estabelecida e eficiência igual a 90%. A seguir, a corrente de tungstato de sódio S-111 é enviada ao reator a uma vazão de 753 kg/h, seguida do acionamento da corrente S-106 de HCl 4M a uma vazão de 715 kg/h. A seguir, a corrente S-110 contendo a solução de silicato de sódio é enviada ao reator a uma vazão de 600 kg/h. O conteúdo da corrente S-107 contendo HCl 4M é adicionado ao reator a uma vazão de entrada de 600 kg/h. A reação de produção do intermediário heteropoliânion lacunário SiW_{11} é iniciada. A reação é mantida na temperatura de 90 °C, garantida através de aquecimento à taxa de 1,00 °C/min por vapor de água nas condições de temperatura de 152 °C e vazão de 30 kg de vapor/h. O rendimento estequiométrico da reação é estabelecido em 90%. Ao final da reação, a válvula de remoção de vapor de HCl (*vent*) é acionada e o conteúdo é enviado à corrente S-124. A corrente S-124 tem como composição 4,72 kg de HCl, 0,76 kg de N_2 e 0,23 kg de O_2 na temperatura de 20 °C e pressão 29,873 bar em direção à Seção 3 onde ocorre a recuperação de HCl. A corrente S-116 contém o produto reacional. A corrente de saída S-116 transporta 144,40 kg de $\text{Na}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, 1,47 kg de $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 18,82 kg de $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 43,66 kg de NaCl e 643,05 kg de água à temperatura de 90 °C e pressão 1,1017 bar em direção à Seção 2 onde ocorre a produção do produto de interesse.

Seção 2: Produção de $\text{K}_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$

A Figura 9 ilustra a Seção 2 responsável pela produção de $\text{K}_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

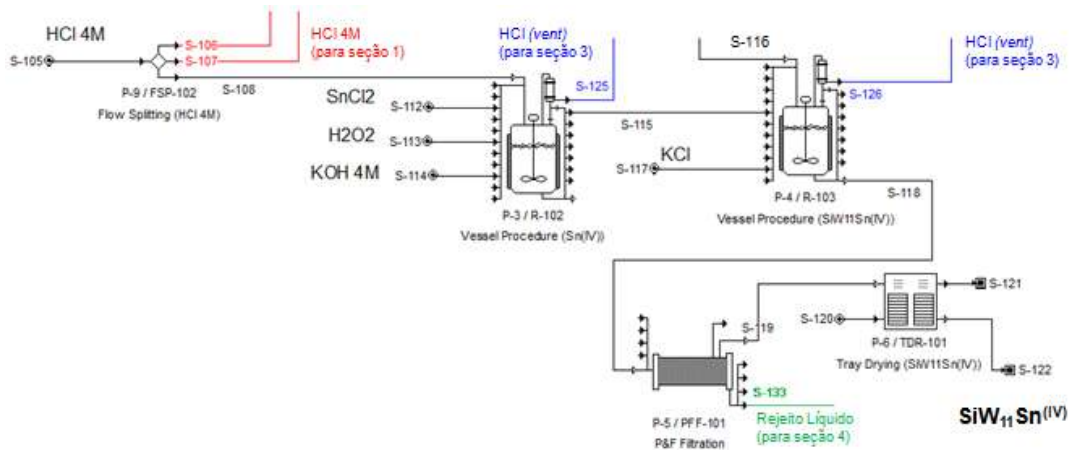


Figura 9: (Seção 2) Síntese e purificação do produto $\text{K}_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$

A corrente S-105 é responsável pelo fornecimento de ácido clorídrico ao processo. A corrente transporta 379,47 kg de uma solução aquosa de HCl 33,5 % (m/m) e 551,15 kg de água compondo uma solução de HCl 4M na temperatura de 25 °C e pressão 1,103 bar em direção ao divisor de corrente P-9/FSP-102.

O divisor de corrente P-9/FSP-102 promove a separação da corrente S-105 de HCl 4M em três correntes S-106, S-107 e S-108. As correntes S-106 e S-107 têm composições mencionadas anteriormente na Seção 1. A corrente S-108 transporta 93,18 kg de HCl e 599,29 kg de água compondo uma solução de HCl 4M na temperatura de 25 °C e pressão 1,103 bar em direção ao reator P-3/R-102.

A corrente S-112 é responsável pelo fornecimento de cloreto de estanho II no processo. A corrente transporta 11,71 kg de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na temperatura de 25 °C e pressão 1,103 bar em direção ao reator P-3/R-102. A corrente S-113 tem como função o fornecimento de peróxido de hidrogênio ao processo. Ela transporta 26,07 kg de uma solução aquosa de H_2O_2 50% (m/m) e 408,42 kg de água compondo uma solução de H_2O_2 3% (m/m) na temperatura de 25 °C e pressão 1,013 bar em direção ao reator P-3/R-102. A corrente S-114 fornece hidróxido de potássio ao processo. A corrente transporta 137,56 kg de KOH e 590,82 kg de água compondo uma solução de KOH 4M na temperatura de 25 °C e pressão 1,013 bar em direção ao reator P-3/R-102.

O reator P-3/R-102 tem como função o preparo da solução aquosa de Sn^{2+} e sua oxidação à Sn^{4+} . Inicialmente o conteúdo da corrente S-108 de HCl 4M é introduzido ao reator com vazão de 2709 kg/h. O sistema de agitação mecânica é acionado e permanece sob funcionamento durante todo o tempo de operação do equipamento. O sistema de aquecimento à taxa de 1,00 °C/min é acionado de forma a manter a temperatura do processo igual 90 °C. O agente de aquecimento utilizado é vapor de água na temperatura de 152 °C com taxa de entrada de 82 kg de vapor/h calculado com base na temperatura final estabelecida e eficiência de transferência igual a 90%. A seguir, o conteúdo da corrente S-112 contendo SnCl_2 é adicionado ao reator a uma vazão igual a 600 kg/h. O conteúdo da corrente S-113 contendo H_2O_2 3% (m/m) é adicionado ao reator com a vazão de 1738 kg/h. A reação de oxidação do Sn^{2+} a Sn^{4+} é iniciada. A reação é mantida na temperatura de 90 °C garantida através de aquecimento à taxa de 1,00 °C/min por vapor de água nas condições de temperatura de 152 °C e vazão de 222 kg de vapor/h calculado com base na temperatura final estabelecida e eficiência igual a 90%. A reação tem duração de 15 min e rendimento estequiométrico igual a 100%. A seguir, o conteúdo da corrente S-114 referente à solução de KOH 4M é adicionado ao reator a uma vazão de entrada de 3082 kg/h. A reação de neutralização do ácido clorídrico é iniciada. A reação é mantida na temperatura de 90 °C garantida através de aquecimento à taxa de 1,00 °C/min com vapor de água nas condições de temperatura de 152 °C e vazão de 330 kg de vapor/h calculado baseado na temperatura final estabelecida e eficiência igual a 90%. O tempo de reação é definido como 15 min e rendimento estequiométrico estabelecido como 100%. Ao final da reação, a válvula de remoção de vapor de HCl (*vent*) é acionada e o conteúdo é enviado à corrente S-125. A corrente S-125 transporta 0,01 kg de HCl, 1,67 kg de N_2 e 0,51 kg de O_2 na temperatura de 20 °C e pressão 6,680 bar em direção à Seção 3 onde ocorre a recuperação de HCl. A corrente S-115 tem como composição a solução de cloreto de estanho IV enviado em direção ao reator P-4/R-103. A corrente S-115 transporta 18,19 kg de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 11,27 kg de H_2O_2 , 182,76 kg de KCl e 1654,79 kg de água na temperatura de 90 °C e pressão 1,103 bar em direção ao reator P-4/R-103.

A corrente S-117 fornece cloreto de potássio ao processo. A corrente transporta 137,45 kg de KCl na temperatura de 25 °C e pressão 1,013 bar em direção ao reator P-4/R-103. A corrente S-116 proveniente do reator P-1/R-101 da Seção 1 é responsável pela alimentação do intermediário heteropoliânion lacunário ao reator P-4/R-103. A composição da corrente S-116 é mencionada na Seção 1.

O reator P-4/R-103 tem como função a síntese do produto de interesse $\text{SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}$. Inicialmente, o conteúdo da corrente S-116 correspondente ao produto intermediário heteropoliânion é introduzido ao reator com vazão de 3405 kg/h. O sistema de agitação mecânica é acionado e permanece sob funcionamento durante todo o tempo de operação do equipamento. O sistema de aquecimento à taxa de 1,00 °C/min é acionado de forma a manter a temperatura do processo igual 90 °C. O agente de aquecimento utilizado é vapor de água na temperatura de 152 °C com taxa de entrada de

89 kg de vapor/h calculado com base na temperatura final definida e eficiência igual a 90%. A seguir, o conteúdo da corrente S-115 contendo a solução aquosa de Sn^{4+} é adicionado ao reator a uma vazão igual a 7636 kg/h. O conteúdo da corrente S-117 contendo KCl é adicionado ao reator de com a vazão de 600 kg/h. A reação de produção do ânion $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]^{8-}$ é iniciada. A reação é mantida na temperatura de 90 °C garantida através de aquecimento à taxa constante de 1,00 °C/min com vapor de água nas condições de temperatura de 152 °C e vazão de 4 kg de vapor/h calculado com base na temperatura final definida e eficiência igual a 90%. O rendimento estequiométrico da reação é definido como 65% conforme observado durante as etapas de desenvolvimento laboratorial. Ao final da reação, a válvula de remoção de vapor de HCl (*vent*) é acionada e o conteúdo é enviado à corrente S-126. O produto reacional é enviado à corrente S-118. A corrente S-126 transporta 2,09 kg de HCl, 2,52 kg de N_2 e 0,77 kg de O_2 na temperatura de 20 °C e pressão 9,770 bar em direção à Seção 3 onde ocorre a recuperação de HCl. A corrente S-118 contém o produto de interesse $\text{SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}$. A composição da corrente S-118 corresponde a 102,22 kg de $\text{K}_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}].18\text{H}_2\text{O}$, 11,27 kg de H_2O_2 , 306,64 kg de KCl, 1,47 kg de $\text{Na}_2\text{SiO}_3.9\text{H}_2\text{O}$, 18,82 kg de $\text{Na}_2\text{WO}_4.2\text{H}_2\text{O}$, 50,54 kg de $\text{Na}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}].13\text{H}_2\text{O}$, 57,86 kg de NaCl, 7,55 kg de $\text{SnCl}_4.5\text{H}_2\text{O}$ e 2297,29 kg de água na temperatura de 90 °C e pressão 1,017 bar. A corrente é destinada ao sistema de filtração P-5/PFF-101.

O sistema de filtração P-5/PFF-101 corresponde a um filtro do tipo placa-e-quadro e tem como função a separação do produto de interesse $\text{K}_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}].18\text{H}_2\text{O}$, predominantemente insolúvel em água. O equipamento recebe a corrente S-118 proveniente da saída do reator P-4/R-103. A eficiência do sistema de filtração é definida como 90% com um tempo de filtração definido em 120 min. Esse tempo e os seguintes parâmetros de filtração utilizados para o projeto do filtro foram definidos como modo padrão do *software* empregado. A porosidade da torta de filtração foi definida como 0,44 v/v. A espessura máxima da torta foi definida como 15 cm. O fluxo constante de filtrado foi definido como 200 L/m²h. A torta de filtração é transportada para o sistema de secagem P-6/TDR-101 através da corrente S-119. A composição da corrente S-119 é igual a 92,00 kg de $\text{K}_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}].18\text{H}_2\text{O}$, 0,16 kg de H_2O_2 , 4,39 kg de KCl, 0,02 kg de $\text{Na}_2\text{SiO}_3.9\text{H}_2\text{O}$, 0,27 kg de $\text{Na}_2\text{WO}_4.2\text{H}_2\text{O}$, 0,72 kg de $\text{Na}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}].13\text{H}_2\text{O}$, 0,83 kg de NaCl, 0,11 kg de $\text{SnCl}_4.5\text{H}_2\text{O}$ e 32,92 kg de água na temperatura de 90 °C e pressão 1,017 bar. O filtrado é recolhido e transportado através da corrente S-133 para Seção 4 onde ocorre a recuperação de sais.

A corrente S-120 garante o fornecimento de 3810,95 kg de ar atmosférico à temperatura de 25 °C e pressão 1,103 bar ao sistema de secagem P-6/TDR-101.

O sistema de secagem P-6/TDR-101 corresponde ao secador do tipo secador em bandeja responsável pela redução do teor de água e voláteis presentes no produto de interesse. As eficiências de remoção de voláteis foram definidas como 95% para H_2O_2 , 95% para HCl, 100% para N_2 e O_2 , cada, e finalmente 95% para água. Esses parâmetros são utilizados nos cálculos referentes ao balanço de massa no equipamento. O tempo de secagem foi definido como 180 min, correspondente a uma taxa de evaporação de 2,45 kg de água/m²h. Esse tempo e todos os seguintes fatores correspondem à base de cálculo para o projeto do equipamento e foram considerados nas condições padrão indicadas pelo *software*. Vapor de água foi considerado como agente de aquecimento com temperatura de 152 °C e vazão de consumo igual 21 kg de vapor/h correspondente a 2,00 kg de vapor/kg de umidade evaporada. A espessura máxima da torta úmida foi definida como 20 mm e a temperatura final dos sólidos secos igual a 70 °C. O ar úmido é removido do secador através da corrente S-121. A composição da corrente S-121 corresponde a 2923,45 kg de N_2 , 887,50 kg de O_2 , 31,27 kg de água e 0,15 kg de H_2O_2 .

Os sólidos foram recolhidos pela corrente S-122 referente ao produto final de interesse $K_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$. A corrente S-122 refere-se ao produto final. Sua composição contém 92,00 kg de $K_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 0,01 kg de H_2O_2 , 4,40 kg de KCl, 0,02 kg de $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0,27 kg de $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,72 kg de $\text{Na}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, 0,83 kg de NaCl, 0,11 kg de $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 1,65 kg de água na temperatura de 70 °C e pressão 1,017 bar.

Seção 3: Recuperação de HCl

A Figura 10 ilustra a Seção 3 responsável pela de recuperação de HCl.

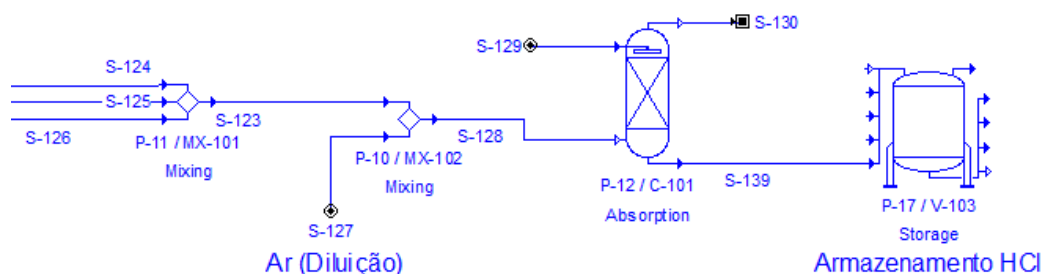


Figura 10: (Seção 3) Recuperação de HCl

As correntes S-124, S-125 e S-126 correspondem às linhas de emissão de HCl dos reatores P-2/R-101, P-3/R-102 e P-4/R-103, respectivamente. A composição da corrente S-124 corresponde a 4,72 kg de HCl, 0,76 kg de N_2 e 0,23 kg de O_2 . A corrente S-125 transporta 0,01 kg de HCl, 1,67 kg de N_2 e 0,51 kg de O_2 e a corrente S-126 transporta 2,09 kg de HCl, 2,52 kg de N_2 e 0,77 kg de O_2 na temperatura de 20 °C e pressão 9,725 bar. As correntes S-124, S-125 e S-126 têm como destino o misturador P-11/MX-101.

O misturador P-11/MX-101 tem como função convergir as correntes de emissão de HCl em uma única corrente de saída, denominada S-123 de composição 6,81 kg de HCl, 4,96 kg de N_2 e 1,50 kg de O_2 na temperatura de 20 °C e pressão 6,680 bar em direção ao misturador P-10/MX-102.

A corrente S-127 é responsável pelo fornecimento de 46,00 kg de ar atmosférico na temperatura de 25 °C e pressão 1,013 bar em direção ao misturador P-10/MX-102.

O misturador P-10/MX-102 tem como função promover a diluição do HCl proveniente da corrente S-123 com ar atmosférico proveniente da corrente S-127. A corrente S-128 transporta HCl recuperado e diluído para recuperação. A corrente S-128 tem como composição 6,81 kg de HCl, 40,25 kg de N_2 e 12,22 kg de O_2 na temperatura de 24 °C e pressão 1,103 bar. Esta corrente é encaminhada ao absorvedor P-12/C-101.

A corrente S-129 tem como função a alimentação de 15,33 kg de água na temperatura de 25 °C e pressão 1,103 bar com destino à coluna de absorção de HCl P-12/C-101.

A coluna de absorção P-12/C-101 tem como função recuperar as emissões de HCl gasoso durante as operações anteriores. A eficiência de absorção de HCl em água na coluna é definida como 90%. Esse parâmetro é utilizado para os cálculos de balanço de massa no interior do equipamento. Os seguintes parâmetros são utilizados no projeto do equipamento. O valor da difusividade de HCl em ar atmosférico a 25 °C é definido

como $0,1220 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$ como encontrado na literatura (TANG *et al.*, 2014). A difusividade do HCl em água a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ é definida como $0,3120 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$ como encontrado na literatura (HARPST *et al.*, 1965). O tempo total de operação da coluna de absorção é definido como 120 min. Esse tempo e os seguintes parâmetros foram considerados de acordo com o padrão definido para o *software*. A tensão superficial do líquido é definida como 30 dy/cm. A viscosidade da fase líquida e a viscosidade da fase gasosa são definidas como 1,000 cP e 0,018 cP respectivamente. A queda de pressão é definida como 0,004 bar/m. A constante de empacotamento da coluna CF é definida como 155. A área específica total, o diâmetro nominal e a tensão de superfície crítica foram definidos como $190 \text{ m}^2/\text{m}^3$, 0,025 m e 40 dyn/cm. A corrente S-130 é referente ao efluente gasoso da coluna. A corrente S-130 contém 0,68 kg de HCl, 40,25 kg de N_2 e 12,22 kg de O_2 na temperatura de $24,5 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão 1,013 bar. A corrente S-139 tem como produto o HCl do processo recuperado em solução aquosa. A corrente S-139 transporta 6,13 kg de HCl e 15,33 kg de água em direção ao tanque de armazenamento P-17/V-103.

O tanque P-17/V-103 tem como função garantir o armazenamento do HCl recuperado e, possivelmente, reutilizar o HCl no processo.

Seção 4: Recuperação de sais

A Figura 11 apresenta a Seção 4 onde ocorre a recuperação de sais do heteropoliânion lacunário SiW_{11} , NaCl e KCl.

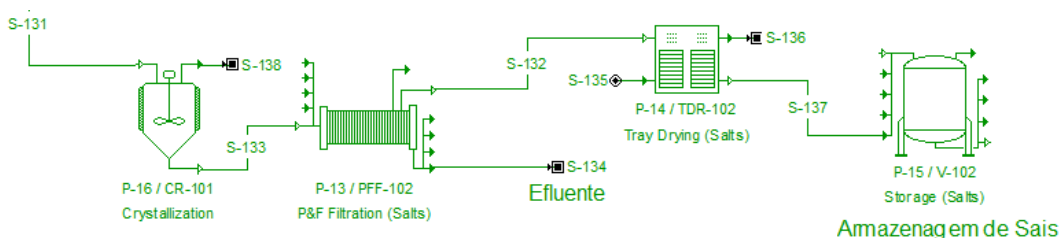


Figura 11: (Seção 4) Recuperação de sais heteropoliânion lacunário, NaCl e KCl.

A corrente S-131 corresponde ao efluente líquido filtrado proveniente do reator de produção de $\text{K}_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$. A corrente tem elevada concentração do intermediário heteropoliânion lacunário, além de KCl e NaCl. A composição da corrente S-131 corresponde a 49,82 kg de $\text{Na}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, 302,25 kg de KCl, 57,03 kg de NaCl, 11,11 kg de H_2O_2 , 10,22 kg de $\text{K}_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1,45 kg de $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 18,56 kg de $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 7,44 kg de $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 2264,38 kg de água na temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão 1,017 bar. A destinação da corrente S-131 é o cristalizador P-16/CR-101.

O cristalizador P-16/CR-101 tem como função a recuperação dos sólidos cristalinos heteropoliânion lacunário e conseqüentemente KCl e NaCl da corrente S-131. A corrente S-131 é alimentada ao equipamento. A etapa de concentração e evaporação de água é iniciada. A eficiência de evaporação de água é definida como 90%. O sistema de aquecimento ocorre sob vapor de água à temperatura de $152 \text{ }^\circ\text{C}$ e vazão de 743 kg de vapor/h calculados a partir da temperatura de ebulição do solvente ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) e eficiência de troca térmica. Após a evaporação o sistema de resfriamento é iniciado a fim de garantir a temperatura de cristalização igual a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. O agente de

arrefecimento utilizado é a água gelada com temperatura de entrada igual a 5 °C, temperatura de saída igual a 10 °C e vazão de 1797 kg de água gelada/h calculado a partir da temperatura final estabelecida e eficiência de troca térmica de 90%. A cristalização tem como componente base o heteropoliânion lacunário $\text{Na}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$. A eficiência de cristalização, utilizada para os cálculos de balanço de massa, foi definida como 70% de acordo com a solubilidade em água encontrada na literatura para o sal de sódio do mesmo ânion (TÉZÉ *et al*, 1990). A corrente S-138 contém o efluente evaporado durante a cristalização. A corrente S-138 tem composição 11,11 kg de H_2O_2 e 2037,94 kg de água na temperatura de 100 °C e pressão 1,103 bar. O tempo de residência de 2 h e o volume útil do cristizador de 90% foram definidos como base de cálculo para o projeto do equipamento. A corrente S-133 corresponde à mistura líquido+sólido cristalizado. A corrente S-133 transporta 49,81 kg de $\text{Na}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, 302,25 kg de KCl, 57,03 kg de NaCl, 10,22 kg de $\text{K}_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1,45 kg de $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 18,56 kg de $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 7,44 kg de $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 226,44 kg de água na temperatura de 20 °C e pressão 1,017 bar em direção ao filtro P-13/PFF-102.

O filtro P-13/PFF-102 corresponde a um sistema de filtração do tipo placa-e-quadro. O equipamento recebe a corrente S-133. A eficiência do sistema de filtração é definida de como 90% para os produtos $\text{Na}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ e KCl, cada com um tempo de filtração definido em 120 min, valor padrão do *software*. Esses parâmetros são utilizados nos cálculos referentes ao balanço de massa no equipamento. Todos os seguintes fatores foram considerados nas condições padrão indicadas pelo *software* e correspondem à base de cálculo para o projeto do equipamento. A porosidade da torta de filtração foi definida como 0,42 v/v. A espessura máxima da torta foi definida como 45 cm e o fluxo de filtrado corresponde a 200 L/m²h. A torta de filtração é transportada para o sistema de secagem P-14/TDR-102 através da corrente S-132. A corrente S-132 de composição 35,82 kg $\text{Na}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, 201,69 kg de KCl, 16,95 kg de NaCl, 3,04 kg de $\text{K}_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 0,43 kg de $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 5,51 kg de $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2,21 kg de $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 67,30 kg de água na temperatura de 20 °C e pressão 1,017 bar é transportada ao sistema de secagem P-14/TDR-102. O filtrado é recolhido e transportado através da corrente S-134. A corrente S-134 tem composição de 13,99 kg $\text{Na}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, 100,56 kg de KCl, 40,07 kg de NaCl, 7,18 kg de $\text{K}_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1,02 kg de $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 13,05 kg de $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5,23 kg de $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 159,14 kg de água na temperatura de 20 °C e pressão 1,017 bar. A corrente S-134 é efluente do processo.

A corrente S-135 é responsável pela alimentação do secador P-14/TDR-12 e tem composição igual a 3810,95 kg de ar atmosférico na temperatura de 25 °C e pressão 1,103 bar.

O sistema de secagem P-14/TDR-102 corresponde a um secador de bandejas responsável pela redução do teor de água e voláteis presentes nos sais recuperados. As eficiências de remoção de voláteis, utilizadas nos cálculos referentes ao balanço de massa no equipamento, foram definidas como 95% para H_2O_2 , 95% para HCl, 100% para N_2 e O_2 , cada, e finalmente 95% para água. O tempo de secagem foi definido como 180 min correspondente a uma taxa de evaporação de 2,12 kg de água/m²h. Esse tempo e todos os seguintes fatores foram considerados nas condições padrão indicadas pelo *software* e são utilizados como base de cálculo para o projeto do equipamento. Vapor de água foi considerado como agente de aquecimento com temperatura de 152 °C e vazão de consumo igual 43 kg de vapor/h correspondente a 2,00 kg de vapor/kg de umidade evaporada. A espessura máxima da torta úmida foi definida como 20 mm e a temperatura final dos sólidos secos igual a 70 °C. O ar úmido é removido do secador

através da corrente S-136. A corrente S-136 tem composição igual a 2923,45 kg de N_2 , 887,50 kg de O_2 e 63,93 kg de água na temperatura de 70 °C e pressão 1,017 bar. Os sólidos são recolhidos pela corrente S-137 referente à recuperação dos sais $K_8[\alpha-SiW_{11}O_{39}].13H_2O$, KCl e NaCl. A corrente S-137 tem composição igual a 35,82 kg $Na_8[\alpha-SiW_{11}O_{39}].13H_2O$, 201,69 kg de KCl, 16,95 kg de NaCl, 3,04 kg de $K_6[\alpha-SiW_{11}Sn^{(IV)}O_{40}].18H_2O$, 0,43 kg de $Na_2SiO_3.9H_2O$, 5,51 kg de $Na_2WO_4.2H_2O$, 2,21 kg de $SnCl_4.5H_2O$ e 3,36 kg de água na temperatura de 70 °C e pressão 1,017 bar. A corrente S-137 tem como destinação o silo de armazenagem P-15/V-102.

O equipamento P-15/V-102 corresponde a um vaso de estocagem com função garantir o armazenamento do heteropoliânion lacunário $Na_8[\alpha-SiW_{11}O_{39}].13H_2O$ e os sais KCl e NaCl recuperados para reutilizá-los no processo.

As Tabelas 5, 6, 7 e 8 apresentam a composição das correntes do processo em suas referidas seções.

Tabela 1: Composição das correntes da Seção 1

	S-101	S-102	S-103	S-104	S-106	S-107	S-109	S-110	S-111	S-116	S-124
Origem	<i>Input</i>	P-7/HX-101	P-8/FSP-101	P-8/FSP-101	P-9/FSP-102	P-9/FSP-102	<i>Input</i>	P-1/V-101	<i>Input</i>	P-2/R-101	P-2/R-101
Destino	P-7/HX-101	P-8/FSP-101	P-1/V-101	P-2/R-101	P-2/R-101	P-2/R-101	P-1/V-101	P-2/R-101	P-2/R-101	P-4/R-103	P-11/MX-101
Temp. (°C)	25	90	90	90	25	25	25	90	25	90	20
Pressão (bar)	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	12,461	1,013	1,013	29,873
Vazão mássica (kg/batelada)											
Água	415,07	415,07	103,77	301,30	158,18	47,92	-	103,77	-	643,05	-
Na ₂ SiO ₃ .9H ₂ O	-	-	-	-	-	-	14,75	14,75	-	1,47	-
HCl	-	-	-	-	24,59	7,45	-	-	-	-	4,72
Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	188,25	18,82	-
Na ₈ [α -SiW ₁₁ O ₃₉].13H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	144,40	-
NaCl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	43,66	-
N ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,76
O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,23
Total	415,07	415,07	103,77	301,30	182,77	55,37	14,75	118,52	188,25	851,42	5,71

Tabela 2: Composição das correntes da Seção 2

	S-105	S-106	S-107	S-108	S-112	S-113	S-114	S-115	S-116	S-117	S-118
Origem	<i>Input</i>	P-9/FSP-102	P-9/FSP-102	P-9/FSP-102	<i>Input</i>	<i>Input</i>	<i>Input</i>	P-3/R-102	P-2/R-101	<i>Input</i>	P-4/R-103
Destino	P-9/FSP-102	P-2/R-101	P-2/R-101	P-3/R-102	P-3/R-102	P-3/R-102	P-3/R-102	P-4/R-103	P-4/R-103	P-4/R-103	P-5/PFF-101
Temp. (°C)	25	25	25	25	25	25	25	90	90	25	90
Pressão (bar)	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,017	1,013	1,013	1,017
Vazão mássica (kg/batelada)											
Água	803,50	158,18	47,92	599,29	-	421,44	590,82	1.654,79	643,05	-	2.297,29
Na ₂ SiO ₃ .9H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	1,47	-	1,47
HCl	127,12	24,59	7,45	93,18	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	18,82	-	18,82
Na ₈ [α-SiW ₁₁ O ₃₉].13H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	144,40	-	50,54
NaCl	-	-	-	-	-	-	-	-	43,66	-	57,86
N ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SnCl ₂ .2H ₂ O	-	-	-	-	11,71	-	-	-	-	-	-
H ₂ O ₂	-	-	-	-	-	13,03	-	11,27	-	-	11,27
KOH	-	-	-	-	-	-	137,56	-	-	-	-
KCl	-	-	-	-	-	-	-	182,77	-	137,45	306,64
SnCl ₄ .5H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	18,19	-	-	7,55
K ₆ [α-SiW ₁₁ Sn(IV)O ₄₀].18H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	102,22
Total	930,62	182,77	55,37	692,47	11,71	434,47	728,38	1867,02	851,40	137,45	2853,66

Tabela 2: (Continuação)

	S-119	S-120	S-121	S-122	S-125	S-126	S-131
Origem	P-5/PFF-101	<i>Input</i>	P-6/TDR-101	P-6/TDR-101	P-3/R-102	P-4/R-103	P-5/PFF-101
Destino	P-6/TDR-101	P-6/TDR-101	<i>Output</i>	<i>Output</i>	P-11/MX-101	P-11/MX-101	P-16/CR-101
Temp. (°C)	90	25	70	70	20	20	90
Pressão (bar)	1,017	1,013	1,017	1,017	6,680	9,7700	1,017
Vazão mássica (kg/batelada)							
Água	32,92	-	31,27	1,65	-	-	2.264,38
Na ₂ SiO ₃ .9H ₂ O	0,02	-	-	0,02	-	-	1,45
HCl	-	-	-	-	0,01	2,09	-
Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	0,27	-	-	0,27	-	-	18,56
Na ₈ [α-SiW ₁₁ O ₃₉].13H ₂ O	0,72	-	-	0,72	-	-	49,82
NaCl	0,83	-	-	0,83	-	-	57,03
N ₂	-	2.923,45	2.923,45	-	1,67	2,52	-
O ₂	-	887,50	887,50	-	0,51	0,77	-
SnCl ₂ .2H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O ₂	0,16	-	0,15	0,01	-	-	11,11
KOH	-	-	-	-	-	-	-
KCl	4,39	-	-	4,39	-	-	302,25
SnCl ₄ .5H ₂ O	0,11	-	-	0,11	-	-	7,44
K ₆ [α-SiW ₁₁ Sn(IV)O ₄₀].18H ₂ O	92,00	-	-	92,00	-	-	10,22
Total	131,42	3810,95	3842,37	100,00	2,19	5,38	2722,26

Tabela 3: Composição das correntes na Seção 3

	S-123	S-124	S-125	S-126	S-127	S-128	S-129	S-130	S-139
Origem	P-11/MX-101	P-2/R-101	P-3/R-102	P-4/R-103	<i>Input</i>	P-10/MX-102	<i>Input</i>	P-12/C-101	P-12/C-101
Destino	P-10/MX-102	P-11/MX-101	P-11/MX-101	P-11/MX-101	P-10/MX-102	P-12/C-101	P-12/C-101	<i>Output</i>	P-17/V-103
Temp. (°C)	20	20	20	20	25	24	25	24,5	24,5
Pressão (bar)	6,680	29,873	6,680	9,770	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013
Vazão mássica (kg/batelada)									
Água	-	-	-	-	-	-	15,33	-	15,33
HCl	6,81	4,72	0,01	2,09	-	6,81	-	0,68	6,13
N2	4,96	0,76	1,67	2,52	35,29	40,25	-	40,25	-
O2	1,51	0,23	0,51	0,77	10,71	12,22	-	12,22	-
Total	13,28	5,71	2,19	5,38	46,00	59,28	15,33	53,15	21,46

Tabela 4: Composição das correntes na Seção 4

	S-131	S-132	S-133	S-134	S-135	S-136	S-137	S-138
Origem	P-5/PFF-101	P-13/PFF-102	P-16/CR-101	P-13/PFF-102	<i>Input</i>	P-14-TDR-102	P-14-TDR-102	P-16/CR-101
Destino	P-16/CR-101	P-14-TDR-102	P-13/PFF-102	<i>Output</i>	P-14-TDR-102	<i>Output</i>	P-15/V-102	<i>Output</i>
Temp. (°C)	90	20	20	20	25	70	70	100
Pressão (bar)	1,017	1,017	1,017	1,017	1,013	1,017	1,017	1,013
Vazão mássica (kg/batelada)								
Água	2.264,38	67,30	226,44	159,14	-	63,94	3,36	2.037,94
Na2SiO3.9H2O	1,45	0,43	1,45	1,02	-	-	0,43	-
Na2WO4.2H2O	18,56	5,51	18,56	13,04	-	-	5,51	-
Na8[α-SiW11O39].13H2O	49,82	35,82	49,81	13,99	-	-	35,82	-
NaCl	57,03	16,96	57,03	40,08	-	-	16,95	-
N2	-	-	-	-	2.923,45	2.923,45	-	-
O2	-	-	-	-	887,50	887,50	-	-
H2O2	11,11	-	-	-	-	-	-	11,11
KCl	302,25	201,69	302,25	100,56	-	-	201,69	-
SnCl4.5H2O	7,44	2,21	7,44	5,23	-	-	2,21	-
K6[α-SiW11Sn(IV)O40].18H2O	10,22	3,04	10,22	7,18	-	-	3,04	-
Total	2.722,26	332,96	673,20	340,24	3.810,95	3.874,89	269,01	2.049,05

III.3. Avaliação Econômica

O programa empregado no presente trabalho foi utilizado para fazer uma estimativa preliminar, que tem precisão de aproximadamente 20% (BEHRENS *et al.*, 1991), dos investimentos necessários para implantar uma fábrica de $K_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(IV)}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Esse estudo foi baseado no Método dos fatores para estimar custos e possibilitar a análise econômica.

A avaliação econômica teve como base o fluxo de caixa descontado para Valor Presente Líquido (do inglês, NPV), Taxa Interna de Retorno (do inglês, IRR), tempo de *payback* e Retorno sobre investimento (do inglês, ROI). Desse modo, é possível avaliar se o projeto é economicamente viável ou não. Além disso, são fornecidos, na forma de relatórios, os tempos de operação e gargalos do processo, a massa de produto final por ano, o fluxo de caixa e outras informações relevantes para a avaliação.

Como estimativas de produção anual e localização foram utilizadas informações da Fábrica Carioca de Catalisadores S.A., localizada em Santa Cruz, no município do Rio de Janeiro, RJ, Brasil (FÁBRICA CARIOCA DE CATALISADORES, 2015). A produção de catalisadores dessa fábrica compreende 14 produtos diferentes com aplicação principal em processos de craqueamento catalítico fluido (do inglês, FCC), com produção total de 33 mil toneladas por ano (BÓAS, 2015). Em posse desses dados, e por não haver detalhamento sobre a capacidade instalada por produto da FCC, fez-se a média de produção por catalisador (2.357,14 toneladas/ano.catalisador).

Por se tratar de uma fábrica de catalisadores utilizados principalmente pela indústria petroquímica, entende-se que a produção tenha um volume significativamente alto. Como a potencial aplicação do produto desenvolvido é em catálise homogênea ou heterogênea para reações de oxidação de compostos orgânicos e reações ácido-catalíticas, acredita-se que ele será consumido em setores com menor demanda de produção. Dessa maneira, a produção anual da simulação realizada foi considerada como cerca de 10% do valor obtido para a fabricação anual de um dos catalisadores da FCC.

Para que seja possível obter os relatórios de forma confiável, foram pesquisados e calculados dados como preços de matéria-prima, preço de equipamentos, cotação de câmbio, taxas e impostos reais sobre os itens considerados, valor de salários, frete, seguro, e preços de utilidades. Considerou-se ainda que todas as matérias-primas e os equipamentos são importados da China, já que grande parte dos valores foram obtidos por pesquisas de preços FOB (do inglês *free on board*) reais desses itens na China.

Vale mencionar também que por não haver dados de mercado do produto estudado, a taxa de ocupação considerada é de 100% para todos os anos do estudo. Sempre que necessário foi utilizado o valor de R\$ 3,20 para US\$ 1,00².

Preços de Matéria-prima, Utilidades e Equipamentos

A Tabela 5 mostra as taxas utilizadas para cálculo de preços de matéria-prima e equipamentos, ambos importados da China, saindo do Porto Internacional de Shanghai, e chegando ao Brasil, no Porto do Rio de Janeiro, com posterior frete para a localidade de instalação da planta, em Santa Cruz, RJ. Na Tabela 6 estão os dados de preço de utilidades utilizados na simulação.

² Cotação do dólar referente ao dia 08 de Julho de 2015

Para cálculo de frete foi necessário consultar a periculosidade dos compostos, obtidas através do FISPQ (Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos) (SCIENCE LAB, 2015).

Tabela 5: Taxas e impostos considerados para formação de preços de matéria-prima e equipamentos

Imposto/taxa	Valor	Incide sobre
II ^a	14%	Valor CIF
PIS ^b	2,10%	Valor CIF
Cofins ^b	9,65%	Valor CIF
ICMS ^c	15%	CIF + I.I. + PIS/Cofins
SDA ^d	2%	Valor CIF
AFRMM ^e	25%	Frete + Seguro
Demurrage ^f	60USD / 30USD	Unid. de container (40ft / 20ft) ⁱ
Armazenagem ^g	0,93%	Valor CIF
THC ^h	R\$ 690,00	Por container

^aI.I. - Imposto sobre importação (BRASIL, 2015)

^bBRASIL, Lei nº 10.865, 2004

^cBRASIL; Lei nº. 2.657/96, 1996

^dSDA - Serviço de Despacho Aduaneiro (SINDAERJ, 2015)

^eAFRMM -Adicional ao Frete para Renovação da Marinha Mercante (BRASIL, Lei nº 10.893, 2004)

^fCHINA SHIPPING BRASIL, 2015

^gDOCAS DO RIO, 2008

^hTHC - *Terminal Handling Charge* (MAERSK, 2015)

ⁱEUROMED, 2015

Tabela 6: Custos de utilidades

Utilidade	Valor (US\$/unidade)	Unidade
^a Energia Elétrica	0,2041	kWh
^b Vapor	23,9906	kWh
^c Água para resfriamento	0,0002	kcal

^aEnergia Elétrica: FIRJAN, 2015

^bVapor: EVARISTO *et al*, 2008

^cEstimado a partir do custo de energia necessário para diminuir a temperatura da água de 10°C a 5°C

O preço do ar utilizado no processo é tomado como US\$ 0,0225 /1000ft³ (PERLINGEIRO, 2013), o da água é considerado US\$ 4,7308 /m³ (BRASIL, Processo nº. E-17/100.288/15, 2015) e o preço FOB das demais matérias-primas foi obtido em site especializado em vendas de mercadorias chinesas³, sendo feitas as devidas correções de preço para a quantidade necessária para o processo. O mesmo foi feito para o preço FOB de alguns equipamentos, que é o caso do preço do cristalizador e dos tanques verticais de estocagem de sais e de HCl.

Para estimar o valor dos equipamentos com nova capacidade, o site de cálculo de custos de equipamentos utiliza a equação de aumento de escala com fator 0,6,

³ Consultado em www.alibaba.com

chamada de *Six tenths factor rule* (PETERS *et al*, 1991), já que em sua base de dados os equipamentos possuem escala diferente da informada pela simulação.

Para os demais equipamentos, excluindo-se o cristalizador e tanques verticais, o preço FOB foi obtido no site de PETERS *et al*, 2015 para cálculo de custos de equipamentos, sendo utilizados os valores de capacidade obtidos através da simulação e o *Chemical Engineering Plant Cost Index* de 2014, cujo valor é 575,7. Desse modo, o valor dos equipamentos foi corrigido pela escala e para o valor atual.

Para os equipamentos que lidam diretamente com compostos corrosivos, como o HCl, buscou-se como alternativa materiais que resistissem à corrosão desse ácido. Assim, optou-se pela utilização de reatores e tanques vitrificados para as etapas que lidam diretamente com esses compostos.

Os custos com misturadores e divisores de correntes não foram calculados por se tratar de um custo muito baixo em relação aos demais equipamentos. Do mesmo modo, bombas, correias transportadoras e demais equipamentos omitidos não foram considerados devido a limitações de quantidade de equipamentos que podiam ser inseridos na simulação. Assim, de modo a considerar os custos envolvidos com a aquisição desses equipamentos não listados, foi utilizado um fator de 40% sobre o custo de compra de equipamentos para compor esses custos.

O custo de instalação dos equipamentos está descrito na Tabela 7, que é composta por valores padrão do *software* utilizado.

Tabela 7: Fatores para estimativa de custo de instalação de equipamentos

Instalação de equipamento	Porcentagem sobre custo do equipamento
Tanques de mistura	30%
Reator	30%
Filtro de placas e quadros	73%
Secador de bandeja	43%
Cristalizador	30%
Coluna de absorção	75%
Tanques de armazenamento	45%
Equipamentos não listados	50%

Fonte: Padrão do SuperPro Designer®

Fatores e parâmetros utilizados para estimar custos

Seguindo uma das possíveis metodologias do programa, foi utilizado o Método dos Fatores para estimar custos diversos, com informações encontradas na literatura (PETERS *et al*, 1991). Os dados utilizados para estimar custos de instalação física da planta, os Custos Diretos Fixos (do inglês, DFC), podem ser encontrados na Tabela 8. Vale ressaltar que para os itens com índice (a) foi utilizada a média da faixa presente na literatura, exceto para tubulações, em que foi considerado o valor superior da faixa por se tratar de um processo com materiais corrosivos. O isolamento, com índice (b), foi adotado como padrão do programa por ser um valor baixo e não haver muita necessidade de isolamento, já que o processo não opera em temperaturas muito extremas, mas a temperatura ambiente pode chegar a valores mais elevados.

Os custos de compra dos equipamentos, incluindo os não listados e a instalação de todos, mais os custos com tubulações, instrumentação, isolamento, instalações elétricas, prédios e serviços, infra-estrutura e instalações auxiliares compõem os Custos

Diretos (do inglês, DC). Já os Custos Indiretos (do inglês, IC) consistem dos gastos com engenharia e construção, sendo seus valores calculados com base nos custos diretos. Há ainda Outros Custos (OC), que envolvem a taxa da construtora e a margem de segurança, que são obtidas através da multiplicação dos fatores pela soma de DC e IC. A soma de DC, IC e OC gera os Custos Diretos Fixos (DFC).

É válido ressaltar que para este projeto não foi considerado financiamento, desse modo não há parcelas a serem pagas referentes a isso. Além disso, o capital de giro foi tomado como o custo estimado para 30 dias de trabalho, matérias-primas, utilidades e tratamento de rejeito. É importante também salientar que não foram considerados valores para tratamento de rejeitos.

O custo com mão-de-obra também é muito relevante para a simulação e, para isso, foram utilizados os valores reais de salário das classes de trabalhadores consideradas (FIRJAN, 2015), já convertidos para dólar, e os benefícios e despesas administrativas padrão do *software*, que incidem sobre o salário base. Esses valores e fatores estão presentes na Tabela 9 e, somados, compõem os gastos com mão-de-obra por hora.

O método de depreciação considerado foi o de linha reta, de modo a simplificar o projeto. O investimento dos Custos Diretos Fixos (do inglês, DFC) foi dividido em 30% no primeiro ano, 40% no segundo e 30% no terceiro, mantendo-se o padrão do programa. Além disso, no terceiro ano é considerada a dedução do capital de giro, sendo esse retornado no último ano de operação da planta.

Os parâmetros econômicos utilizados para o projeto estão descritos na Tabela 10. Ainda vale destacar que o valor de manutenção de 11% sobre o DFC foi utilizado devido à presença de compostos corrosivos, que podem elevar o valor de manutenção (PETERS *et al*, 1991). Para P&D foram considerados 10% sobre o valor de venda unitária por se tratar de um produto novo e ainda haver oportunidade para melhorias de processo.

Já o Custo de Operação é calculado pela soma dos custos com matéria-prima, mão-de-obra, instalações, laboratório e controle de qualidade, consumíveis, utilidades, publicidade e vendas, *royalties*, tratamento ou disposição de efluentes, transporte e outros custos variados. Para este trabalho os custos de transporte, *royalties*, tratamento de efluentes e disposição de produtos com defeito não serão considerados, ou por não haver valor indicado para seu cálculo ou por não ser pertinente para o escopo utilizado.

Com esses dados é calculado o custo de produção (por kg de produto principal ou por produção anual). Após todos os dados acima serem adicionados ao programa e os cálculos econômicos pertinentes serem feitos no SuperPro Designer®, são gerados os relatórios e os gráficos em que este trabalho se baseia.

A partir da análise desses relatórios é possível estimar o valor de venda do produto a partir de uma margem sobre o custo de produção unitário. Para que a instalação da fábrica seja viável e lucrativa é necessário obter um valor positivo de NPV e um IRR que torne a instalação da planta competitiva frente a outras opções de investimento. Como a análise será baseada principalmente no valor obtido para NPV, o IRR será considerado uma margem de segurança para que se saiba a taxa necessária para retornar NPV zero, o que torna o investimento indiferente quanto a custos e lucro. Também é interessante ter o *payback* no menor tempo possível e o retorno de investimento (ROI) o mais alto possível. Desse modo a avaliação será positiva no que tange o custo de oportunidade.

Utilizando os dados obtidos também serão feitas análises de sensibilidade que serão definidas em tópicos posteriores

Tabela 8: Fatores utilizados para estimativa de custo relacionado a equipamentos

Custos	Fatores utilizados (%)
Diretos (DC) - Incide sobre custos com equipamentos	
Tubulações	20 ^a
Instrumentação	5 ^a
Isolamento	3 ^b
Instalações elétricas	6 ^a
Prédios	11 ^a
Infra-estrutura	4 ^a
Instalações auxiliares	14 ^a
Indiretos (IC) - Incide sobre DC	
Engenharia	13 ^a
Construção	10 ^a
Outros custos (OC) - Incide sobre DC + IC	
Taxa da construtora	4 ^a
Margem de segurança	10 ^a

^aPETERS *et al*, 1991

^bPadrão do SuperPro Designer®

Tabela 9: Valores de salário base/h por tipo de classe de trabalhador

Trabalho	Salário base (US\$/h)	Benefícios e despesas administrativas
Operador	2,58 ^a	130% ^b
Supervisor	3,01 ^a	110% ^b
Analista de qualidade	5,33 ^a	130% ^b

^aFIRJAN, 2015

^bPadrão do SuperPro Designer®

Tabela 10: Fatores e Parâmetros econômicos considerados para análise

Fator / Parâmetro	Valor	Incide sobre
Ajustes de Custos de Operação		
Manutenção	11% ^b	Custo Direto Fixo
Seguro	1% ^b	Custo Direto Fixo
Impostos locais	2% ^a	Custo Direto Fixo
Custos da fábrica*	5% ^a	Custo Direto Fixo
Lab, QC e QAC**	15% ^b	Custo de trabalho total
P&D	10%	Valor de venda unitária
Parâmetros para todo o projeto		
Ano de análise	2015 ^a	-
Ano de início da construção	2015 ^a	-
Período de construção	30 meses ^a	-
Período de <i>Startup</i>	4 meses ^a	-
Tempo de vida do projeto	15 anos ^a	-
Inflação	9% ^c	-
Taxa Média de Atratividade real		
Baixa	7% ^a	-
Média	9% ^a	-
Alta	11% ^a	-
Depreciação em linha reta		
Período de Depreciação	10 anos ^b	-
Valor residual	10% ^b	Custo Direto Fixo
Outros		
Impostos sobre renda	40% ^a	-
Propaganda / Vendas	3% ^b	Valor de venda unitária
<i>Startup</i> e custo de validação	10% ^b	Custo Direto Fixo

^aPadrão do SuperPro Designer®^bPETERS *et al*, 1991^cFROUFE *et al*, 2015

*Custos fixos de operação da fábrica

**Custos com Laboratório, Controle de qualidade e de Garantia de Qualidade

Capítulo IV – Resultados e Discussão

Os resultados obtidos serão apresentados de acordo com as etapas de realização do trabalho: (1) desenvolvimento laboratorial, (2) proposta de fluxograma de processo em escala industrial e (3) avaliação econômica da implementação e operação do projeto industrial.

IV.1. Desenvolvimento em Laboratório

IV.1.1. Síntese do Intermediário $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$

Reação

Durante a síntese do intermediário heteropoliânion lacunário $\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (abreviação SiW_{11}), o pH da solução é um importante parâmetro a ser controlado. De acordo com TÉZÉ *et al*, 1990, a estabilidade do ânion é garantida na faixa de pH referente a 4,5 e 7. Em valores abaixo da faixa de estabilidade a formação do íon de Keggin totalmente preenchido $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ é favorecida. Já os valores de pH superiores a 7 favorecem a formação de outros íons lacunários: $[\alpha\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{7-}$ e $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$.

Espectroscopia de infravermelho

Os resultados de FTIR na faixa de 4000 a 200 cm^{-1} para o intermediário lacunário SiW_{11} apresentam as bandas de absorção na região de 3600, 3400 e 1600 cm^{-1} . Tais regiões de absorção podem ser atribuídas à presença de água de hidratação na amostra de $\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ analisada (resultados não apresentados). Os valores de absorção são característicos dos estiramentos assimétrico, simétrico e angular de água de hidratação, respectivamente.

O espectro de absorção de infravermelho para o intermediário SiW_{11} na região de 1200 a 200 cm^{-1} é apresentado na Figura 12. A comparação das bandas experimentais com os valores encontrados na literatura é apresentada na Tabela 11.

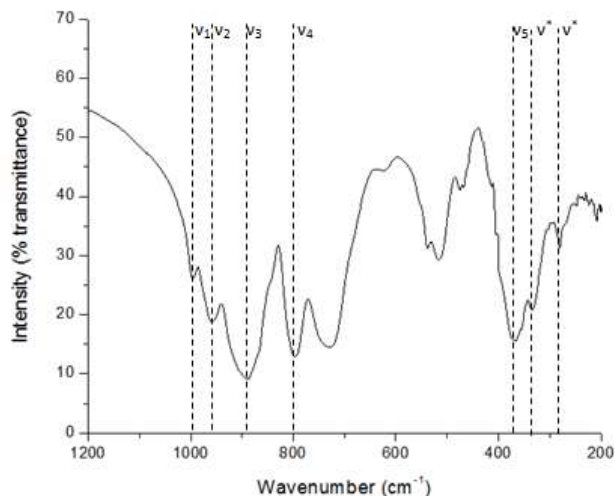


Figura 12: Espectro de absorção no infravermelho para o produto SiW_{11}

Tabela 11: Bandas de absorção na região do infravermelho para SiW_{11} e suas atribuições

SiW_{11} ^a (cm^{-1})	$\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ^b (cm^{-1})	Atribuição ^{b,c}
998	1000	ν_1 W-O _d
960	952	ν_2 W-O _d
890	885	$\nu_3 = \nu_{\text{as}}$ W-O _b -W
795	797	$\nu_4 = \nu_{\text{as}}$ W-O _c -W
727	725	-
624	625	-
539	540	-
516	520	-
471	472	-
428	430	-
368	368	ν_5 O _d -W-O _c
331	332	ν^*
281	283	ν^*

^a Experimental

^b Literatura: ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF *et al*, 1974

^c Literatura: BONFIM, 2006

As bandas de absorção na região de 1000 a 795 cm^{-1} têm como atribuições os estiramentos referentes a tungstênio e oxigênios conforme representação na Figura 13. Os estiramentos indicados como ν^* são característicos do isômero alfa da estrutura de Keggin. São observadas duas bandas bem definidas na região de 350 a 150 cm^{-1} para íons de estrutura lacunária do tipo $[\alpha\text{-XM}_{11}\text{O}_{39}]$, onde X representa o elemento central de coordenação tetraédrica e M o elemento metálico de coordenação octaédrica, de acordo com extensiva literatura ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF *et al*, 1974, BONFIM, 2006 e BONFIM, 2007.

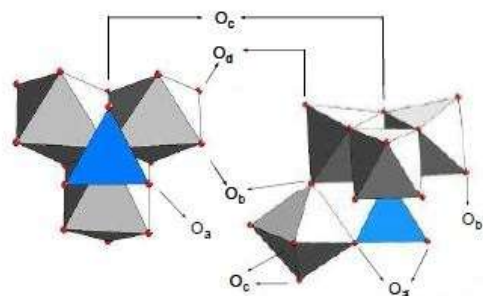


Figura 13: Diferentes índices para átomos de oxigênios presentes no íon de Keggin (Fonte: BONFIM, 2006)

Difração de raios-X

O difratograma experimental do heteropoliânion lacunário SiW₁₁ sintetizado foi comparado com dados de difração de raios-X do composto K₈[α-SiW₁₁O₃₉].13H₂O encontrado na literatura (MATSUMOTO *et al*, 1976). A Figura 14 apresenta os resultados de tal comparação.

Os principais planos cristalinos e seus respectivos índices de Miller (hkl) são apresentados em função de 2θ na Tabela 12.

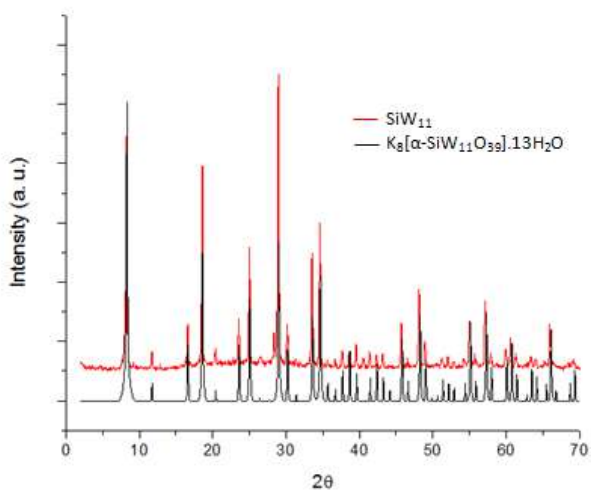


Figura 14: Difratogramas (—) SiW₁₁ experimental e (—) K₈[α-SiW₁₁O₃₉].13H₂O (MATSUMOTO *et al*, 1976) para a faixa de 2° ≤ 2θ ≤ 70°

Tabela 12: Principais ângulos de difração 2θ e respectivos índices de Miller para o heteropoliânion lacunário SiW₁₁ sintetizado e padrão.

SiW ₁₁ ^a 2θ (°)	K ₈ [α-SiW ₁₁ O ₃₉].13H ₂ O ^b 2θ (°)	Índices de Miller ^b (hkl)
8,2	8,2	(100)
11,8	11,8	(110)
16,6	16,6	(200)
18,7	18,6	(210)
20,5	20,5	(211)
23,5	23,6	(220)
25,0	25,3	(300)
28,9	28,8	(222)
30,1	30,3	(320)
33,5	33,7	(400)
34,6	34,6	(410)
45,8	45,9	(520)
48,3	48,3	(440)
55,2	55,4	(621)
57,1	57,5	(622)
60,8	60,8	(700)
66,0	66,0	(722)

^a Experimental

^b Literatura: MATSUMOTO *et al*, 1976

IV.1.2. Síntese do Heteropoliânion Substituído [α-SiW₁₁Sn^(IV)O₄₀]⁶⁻

Reação

Diferentemente das metodologias de SHOUTEN *et al*, 1982 e CHORGHADÉ *et al*, 1987, a reação proposta para a produção do heteropoliânion substituído [α-SiW₁₁Sn^(IV)O₄₀]⁶⁻ utiliza o complexo [Sn^(IV)Cl₆]²⁻ em solução aquosa (Reação 1). Este complexo é conseguido através da dissolução do SnCl₂.2H₂O em HCl 4M em ebulição (WIBERG *et al*, 2001) seguido da oxidação do Sn²⁺ à Sn⁴⁺ garantida através da ação oxidante do H₂O₂ em meio ácido. Valores de pH na faixa de 1 a 1,5, obtidos na temperatura de 25 °C, foram encontrados para a solução de [SnCl₆]²⁻ preparada. O pH ácido é de suma importância para evitar a formação de hidróxidos de estanho de baixa solubilidade em água do tipo: Sn(OH)₂, Sn(OH)₄ ou ainda Sn^(III)(OH)Cl ou Sn^(IV)(OH)_xCl_{4-x}, tal que x = 1, 2 ou 3.

A adição da solução ácida de [Sn^(IV)Cl₆]²⁻ (pH 1,0 – 1,5) sobre a solução de [α-SiW₁₁O₃₉]⁸⁻ (pH 6,0 – 6,5), induz a incorporação do estanho (IV) na estrutura de Keggin garantida pelo pH < 4,5. O valor de pH < 4,5 favorece a formação da estrutura de Keggin preenchida de acordo com TÉZÉ *et al*, 1990.



Reação 1: Reação de produção de [α-SiW₁₁Sn^(IV)O₄₀]⁶⁻

Espectroscopia de infravermelho

Os resultados de FTIR na faixa de 4000 a 200 cm^{-1} para o produto de síntese apresentam as bandas de absorção na região de 3600, 3400 e 1600 cm^{-1} . Tais regiões de absorção podem ser atribuídas à presença de água de hidratação na amostra de $\text{SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}$ analisada (resultados não apresentados). Os valores de absorção são característicos dos estiramentos assimétrico, simétrico e angular de água de hidratação, respectivamente.

O espectro de absorção de infravermelho para o produto $\text{SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}$ na região de 1200 à 200 cm^{-1} é apresentado na Figura 15. A comparação das bandas experimentais com os valores encontrados na literatura para o heteropoliânion substituído com vanádio $\text{K}_3(\text{H}_2\text{O})_4[\alpha\text{-H}_2\text{SiW}_{11}\text{VO}_{40}]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{8+x}$ (abreviação $\text{SiW}_{11}\text{V}^{(\text{V})}$) é apresentada na Tabela 13.

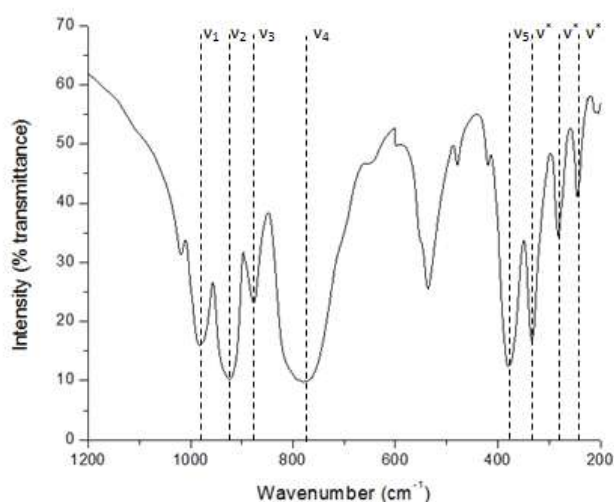


Figura 15: Espectro de infravermelho para o produto $\text{SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}$

Tabela 13: Bandas de absorção na região do infravermelho para o produto $\text{SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}$ e suas atribuições

$\text{SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})\text{a}}$ (cm^{-1})	$\text{SiW}_{11}\text{V}^{(\text{V})\text{b}}$ (cm^{-1})	Atribuição ^{b,c}
1019	1015	-
980	981	$\nu_1 = \nu_{\text{as}} \text{W-O}_d$
925	924	$\nu_2 = \nu_{\text{as}} \text{Si-Ao}$
876	878	$\nu_3 = \nu_{\text{as}} \text{W-O}_b\text{-W}$
777	781	$\nu_4 = \nu_{\text{as}} \text{W-O}_c\text{-W}$
554	550	-
538	537	-
478	478	-
418	419	-
377	377	$\nu_5 \text{O}_d\text{-W-O}_c$
332	335	ν_*
281	282	ν_*
242	245	ν_*

^a Experimental

^b Literatura: BONFIM *et al*, 2007

^c Literatura: ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF *et al*, 1974

As bandas de absorção na região de 1000 a 795 cm^{-1} têm como atribuições os estiramentos referentes a tungstênio e oxigênios conforme representação na Figura 15. Os estiramentos indicados como ν^* são característicos do isômero alfa da estrutura de Keggin. São observadas três bandas bem definidas na região de 350 a 150 cm^{-1} para íons de Keggin do tipo $[\alpha\text{-XM}_{12}\text{O}_{40}]$ ou $[\alpha\text{-XM}_{12}\text{M}'\text{O}_{40}]$, onde $X = \text{Si}$, $M = \text{W}$ e $M' = \text{Sn}^{(\text{IV})}$ o elemento substituinte com função de preenchimento da lacuna, de acordo com extensiva literatura ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF *et al*, 1974, BONFIM, 2006 e BONFIM, 2007.

Difração de raios-X

O difratograma experimental do produto $\text{SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}$ foi comparado com dados de difração de raios-X do composto $\text{K}_3(\text{H}_2\text{O})_4[\alpha\text{-H}_2\text{SiW}_{11}\text{VO}_{40}]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{8+x}$ (abrev. $\text{SiW}_{11}\text{V}^{(\text{V})}$) encontrado na literatura (BONFIM *et al*, 2007). O composto $\text{SiW}_{11}\text{V}^{(\text{V})}$ também foi obtido através do preenchimento do íon de Keggin lacunário $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$. A Figura 16 apresenta os difratogramas do produto $\text{SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}$ e do composto $\text{SiW}_{11}\text{V}^{(\text{V})}$. A Tabela 14 apresenta a correlação dos principais planos cristalinos e seus respectivos índices de Miller (hkl) em função de 2θ .

A semelhança dos difratogramas indica o preenchimento do íon de Keggin lacunário com estanho (IV) indicando a formação do produto $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]^{6-}$ com a mesma estrutura do $\text{SiW}_{11}\text{V}^{(\text{V})}$ de simetria hexagonal e grupo pontual P6_2 (BONFIM *et al*, 2007)

A incorporação de Sn^{4+} a estrutura lacunária é possível uma vez que o raio do íon Sn^{4+} tem valor semelhante ao raio iônico do W^{6+} (raio iônico do $\text{W}^{6+} \approx \text{Sn}^{4+} = 0,74\text{ \AA}$, CHORGHAE *et al*, 1987). A comparação com o composto $\text{SiW}_{11}\text{V}^{(\text{V})}$ é possível uma vez que o raio iônico do V^{5+} é ainda menor que o do W^{6+} (raio iônico $\text{V}^{5+} = 0,54\text{ \AA}$, WEBER, 2004)

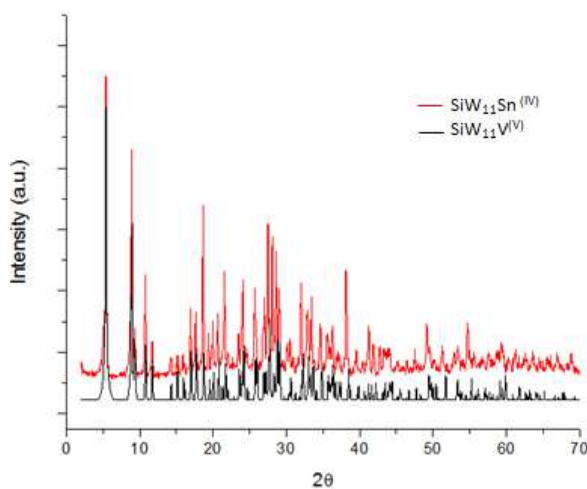


Figura 16: Difratogramas (—) $\text{SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}$ experimental e (—) $\text{K}_3(\text{H}_2\text{O})_4[\alpha\text{-H}_2\text{SiW}_{11}\text{VO}_{40}]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{8+x}$ (BONFIM *et al*, 2007) para a faixa de $2^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$

Tabela 14: Principais ângulos de difração 2θ e respectivos índices de Miller para o produto $\text{SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}$ sintetizado e $\text{SiW}_{11}\text{V}^{(\text{V})}$

$\text{SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})\text{a}}$	$\text{SiW}_{11}\text{V}^{(\text{V})\text{b}}$	Índices de Miller ^b
2θ (°)	2θ (°)	(hkl)
5,5	5,5	(100)
8,9	8,9	(101)
10,8	10,8	(200)
11,8	11,8	(2 $\bar{1}$ 1)
14,2	14,3	(3 $\bar{2}$ 0)
15,2	15,3	(102)
17,0	17,1	(2 $\bar{1}$ 2)
17,7	17,7	(301)
18,7	18,7	(4 $\bar{2}$ 0)
19,4	19,5	(4 $\bar{3}$ 0)
20,0	20,1	(3 $\bar{2}$ 1)
20,7	20,9	(4 $\bar{1}$ 1)
21,5	21,7	(400)
24,1	24,3	(4 $\bar{3}$ 2)
25,7	25,9	(5 $\bar{1}$ 1)
33,0	33,1	(304)
33,5	33,2	(7 $\bar{3}$ 0)
34,6	34,6	(4 $\bar{2}$ 4)
35,6	35,6	(7 $\bar{3}$ 3)
36,3	36,2	(742)

^a Experimental

^b Literatura: BONFIM *et al*, 2007

A Figura 17 apresenta a comparação entre os difratogramas do intermediário lacunário SiW_{11} e o produto substituído $\text{SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}$ indicando a formação $\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ dos compostos com estruturas distintas.

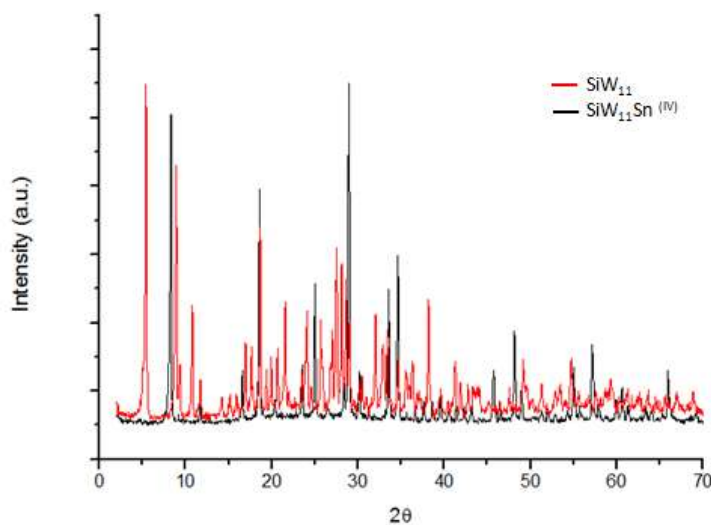


Figura 17: Difratogramas (—) SiW_{11} experimental e (—) $\text{SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}$ sintetizados para a faixa de $2^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$

IV.2. Avaliação Técnica

IV.2.1 Processo Industrial

Balanco de Massa

O processo proposto para a produção do composto $K_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(IV)}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ opera sob o sistema de batelada (Figura 18). Os resultados do balanço de massa global do processo são apresentados na Tabela 15 e as vazões mássicas para a obtenção de 100 kg de produto ($K_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(IV)}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 92%) por batelada são de 10.544 kg de matéria-prima total ou 2.876 kg se desconsiderado o ar atmosférico.

Tabela 15: Matéria-prima total utilizada no processo

Componente	kg/batelada	kg/kg MP
Ar atmosférico	7.667,911	76,679
H ₂ O ₂ (50%)	26,069	0,261
HCl (33,5%)	379,471	3,795
KCl	137,450	1,375
KOH	137,561	1,376
Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	14,746	0,147
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	188,254	1,883
SnCl ₂ ·2H ₂ O	11,708	0,117
Água	1.980,787	19,808
TOTAL	10.543,957	105,440

MP = 100 kg/batelada = vazão mássica total na corrente S-122 (corrente de obtenção do produto $K_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(IV)}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ com concentração igual a 92%)

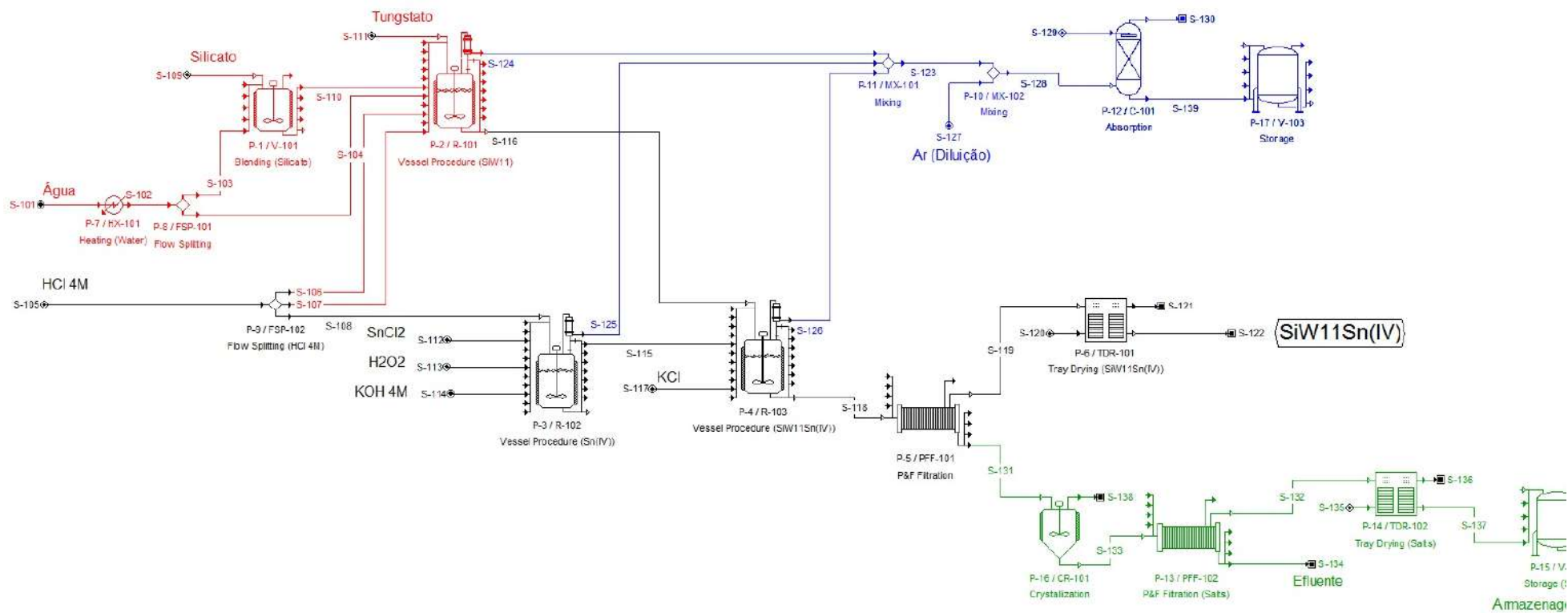


Figura 18: Diagrama de processo de fabricação de $K_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(IV)}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$

O balanço global de componentes no processo industrial é apresentado na Tabela 16. Nela estão representados os valores em kg/batelada para entrada (input) de componentes e saída (output) nas principais correntes do processo: S-122 (corrente de produto principal), S-139 (corrente de recuperação de HCl) e S-137 (corrente de armazenagem de sais). As composições das correntes de efluente são representadas em conjunto, em coluna devidamente especificada.

Tabela 16: Balanço global de componentes (kg/batelada)

Componente	Entrada	Saída			Efluentes
		S-122	S-139	S-137	
H ₂ O ₂	13,034	0,008	0	0	11,262
HCl	125,226	0	6,133	0	0,681
K ₆ [α-SiW ₁₁ Sn ^(IV) O ₄₀].18H ₂ O	0	92,000	0	3,038	7,184
KCl	137,450	4,394	0	201,689	100,558
KOH	137,561	0	0	0	0
Na ₂ SiO ₃ .9H ₂ O	14,746	0,021	0	0,432	1,022
Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	188,254	0,270	0	5,515	13,041
Na ₈ [α-SiW ₁₁ O ₃₉].13H ₂ O	0	0,724	0	35,827	13,990
NaCl	0	0,829	0	16,949	40,078
N ₂	5.887,153	0	0	0	5887,153
O ₂	1.787,226	0	0	0	1787,226
SnCl ₂ .2H ₂ O	11,708	0	0	0	0
SnCl ₄ .5H ₂ O	0	0,108	0	2,211	5,229
Água	2.248,067	1,646	15,335	3,365	2.292,281
TOTAL	10.550,425	100,000	21,468	269,026	10.159,705
Diferença (Entrada – Saída)					0,227 (0,00%)

S-122: Corrente final de obtenção do produto K₆[α-SiW₁₁Sn^(IV)O₄₀].18H₂O

S-139: Corrente final de recuperação de HCl

S-137: Corrente final de recuperação do intermediário heteropoliânion lacunário e sais KCl e NaCl

A avaliação da Tabela 16 revela a produção de 92,00 kg do produto de interesse K₆[α-SiW₁₁Sn^(IV)O₄₀].18H₂O presente na corrente S-122. Perdas do produto heteropoliânion substituído durante o processo de purificação são observadas nas correntes S-137 e no somatório das correntes de efluentes total. Ao todo, cerca de 10,222 kg do produto K₆[α-SiW₁₁Sn^(IV)O₄₀].18H₂O são considerados como rejeito do processo. Esse valor equivale a aproximadamente 11% da massa de produto obtida na corrente S-122.

A corrente final de recuperação de HCl (S-139) tem como massa total 21,468 kg/batelada de uma solução de HCl 28,5%.

Outra observação refere-se à corrente S-137 de recuperação de sais e seu conteúdo. Cerca de 35,821 kg de intermediário heteropoliânion lacunário Na₈[α-SiW₁₁O₃₉].13H₂O e 201,655 kg de KCl são recuperados do processo.

Gráfico de Gantt

O gráfico (ou diagrama) de Gantt permite visualizar de maneira simples e intuitiva a cadeia de operações unitárias que ocorre em um processo. Neste gráfico, estão discriminados o instante de início, a duração e o instante final em que cada operação se realiza. O recurso permite a identificação de operações que ocorrem em paralelo e operações limitantes do processo, chamadas de gargalos.

A Figura 19 apresenta o diagrama de Gantt para o processo simulado de produção de $K_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, em batelada.

O primeiro reator a entrar em operação é o equipamento P-3/R-102, responsável pela produção da solução de Sn^{4+} . O período de funcionamento do reator P-3/R-102 é de 2,84 h. Com início em paralelo ao reator anterior, o vaso de mistura P-1/V-101, responsável pela produção da solução de silicato de sódio, tem sua operação iniciada. O tempo total de operação do vaso de mistura P-1/R-101 é de 0,41 h. Ao final da operação, a solução de silicato de sódio é transferida para o reator P-2/R-101 responsável pela produção do intermediário lacunário. O tempo de operação do reator P-2/R-101 é de 2,80 h. As correntes contendo o intermediário lacunário e a solução de Sn^{4+} são transferidas para o reator final P-4/R-103. A reação de produção do $K_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ tem duração total de 2,23 h.

A seguir, o filtro P-5/PFF-101 entra em operação. O equipamento é responsável pela redução do teor de água na corrente de produto $K_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$. A operação do filtro P-5/PFF-101 tem como duração o período de 2,00 h.

Em paralelo, a coluna de absorção de HCl P-12/C-101 entra em operação. O tempo total de operação é de 2,00 h.

O secador P-6/TDR-101 e o cristalizador P-16/CR-101 atuam em paralelo. O secador tem como função remover a umidade remanescente da corrente do produto $K_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ enquanto o cristalizador é utilizado na recuperação de sais. O período de operação de ambos os equipamentos é de 3,00 h, cada. Esses são os equipamentos limitantes do processo.

Em sequência, o filtro P-13/PFF-102 responsável pela redução de água na corrente de sais recuperados, entra em operação. O tempo total de filtração é de 2,00 h.

Por fim, o secador P-14/TDR-102 entra em operação. Este tem a finalidade de remover a umidade remanescente da corrente de sais recuperados. O tempo total de operação do equipamento é de 3,00 h.

A Tabela 17 apresenta resumo do tempo de operação dos diferentes equipamentos. Nela estão indicados a duração total assim como os instantes inicial e final de operação de cada equipamento utilizado no processo. O tempo total da batelada é apresentado pelo programa é igual a 18,91 h.

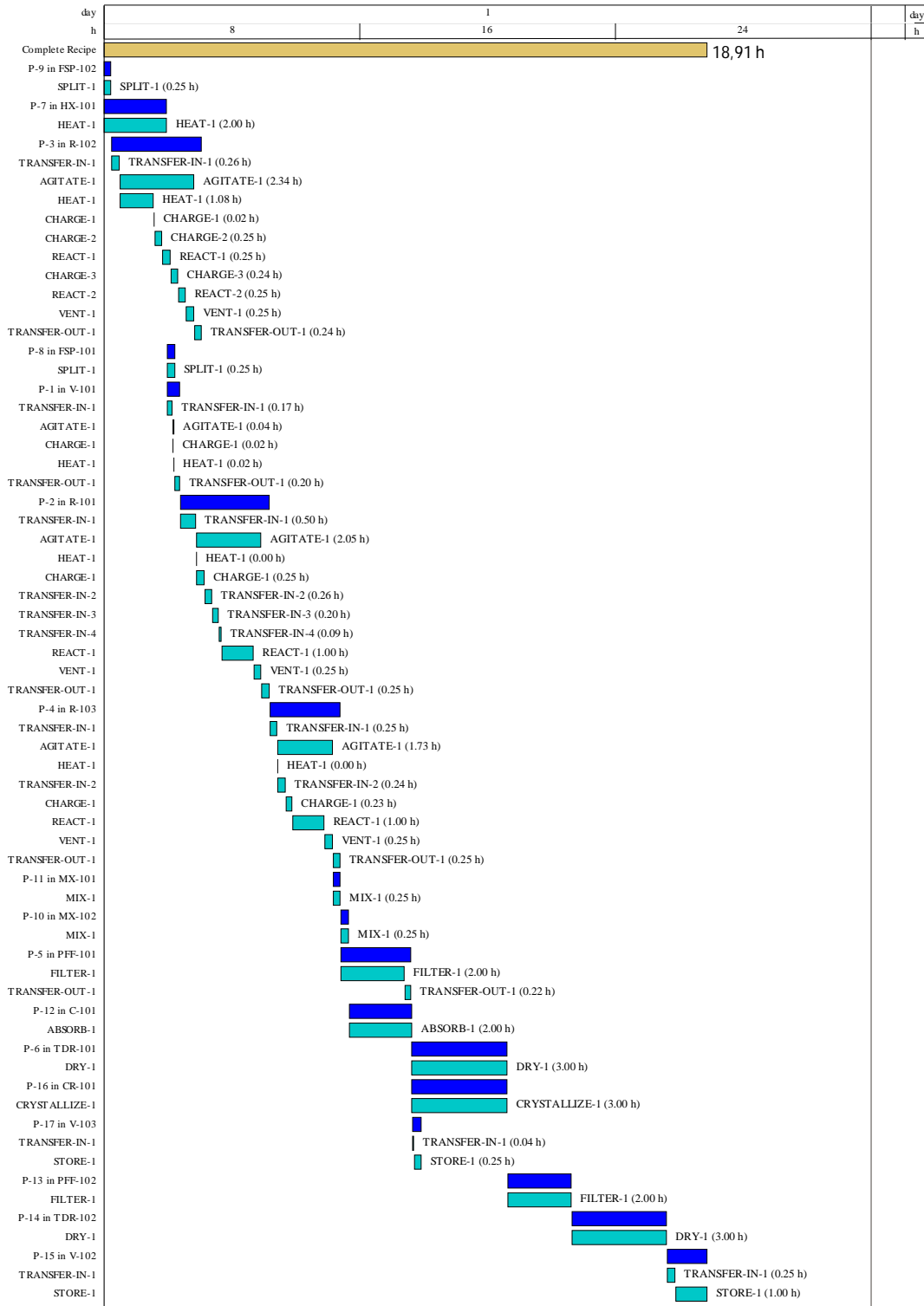


Figura 19: Diagrama de Gantt das operações

Tabela 17: Intervalos de tempo para operações e batelada total

Operação	Duração (h)	Hora de início (h)	Hora de fim (h)	Descrição
Batelada completa	18.91	0.00	18.91	
P-9 in FSP-102	0.25	0.00	0.25	Divisor de fluxo (HCl 4M)
P-7 in HX-101	2.00	0.00	2.00	Aquecimento (água)
P-3 in R-102	2.84	0.25	3.09	Reator (Sn ^(IV))
P-8 in FSP-101	0.25	2.00	2.25	Divisor de fluxo (água)
P-1 in V-101	0.41	2.00	2.41	Tanque de mistura (silicato)
P-2 in R-101	2.80	2.41	5.21	Reator (SiW ₁₁)
P-4 in R-103	2.23	5.21	7.44	Reator (SiW ₁₁ Sn ^(IV))
P-11 in MX-101	0.25	7.19	7.44	Misturador de corrente (rec. HCl)
P-10 in MX-102	0.25	7.44	7.69	Misturador de corrente (rec. HCl)
P-5 in PFF-101	2.22	7.44	9.66	Filtração (SiW ₁₁ Sn ^(IV))
P-12 in C-101	2.00	7.69	9.69	Absorção (rec. HCl)
P-6 in TDR-101	3.00	9.66	12.66	Secagem (SiW ₁₁ Sn ^(IV))
P-16 in CR-101	3.00	9.66	12.66	Cristalização (rec. sais)
P-17 in V-103	0.29	9.69	9.97	Armazenamento (rec. HCl)
P-13 in PFF-102	2.00	12.66	14.66	Fitração (rec. sais)
P-14 in TDR-102	3.00	14.66	17.66	Secagem (rec. sais)
P-15 in V-102	1.25	17.66	18.91	Armazenamento (rec. sais)

IV.3. Avaliação Econômica

IV.3.1. Análise de Viabilidade Econômica do Processo

Para estimativa de tempo de batelada, gargalos e produção anual definiu-se uma fabricação de 100 kg de produto com pureza de 92% por batelada. Com o valor obtido para o tempo de batelada de 18,91 h (Tabela 17) e do gargalo da operação de 3 h (secador P-6 TDR-101), que define o tempo mínimo de ciclo, obteve-se 2.634 bateladas realizadas por ano, considerando 7.920 h anuais disponíveis para operação (330 dias por 24 h). Com isso, a planta projetada possui capacidade de produção de 263.400 kg de produto final por ano, valor muito próximo à estimativa realizada utilizando os dados da FCC, cujo valor de produção é de 235.714 kg de um dos catalisadores por ano.

A ocupação dos equipamentos na fabricação pode ser vista na Figura 20, em que também é possível identificar o gargalo do processo. Para melhor avaliar o impacto do gargalo na síntese do produto principal, a Figura 21 mostra sete bateladas consecutivas, em que revela-se que a etapa tomada como limitante ocorre sem interrupções. Com isso, fica estabelecido o ciclo mínimo de 3 h, que é o tempo entre inícios de bateladas consecutivas. Vale ressaltar que não foram considerados tempos de limpeza entre bateladas.

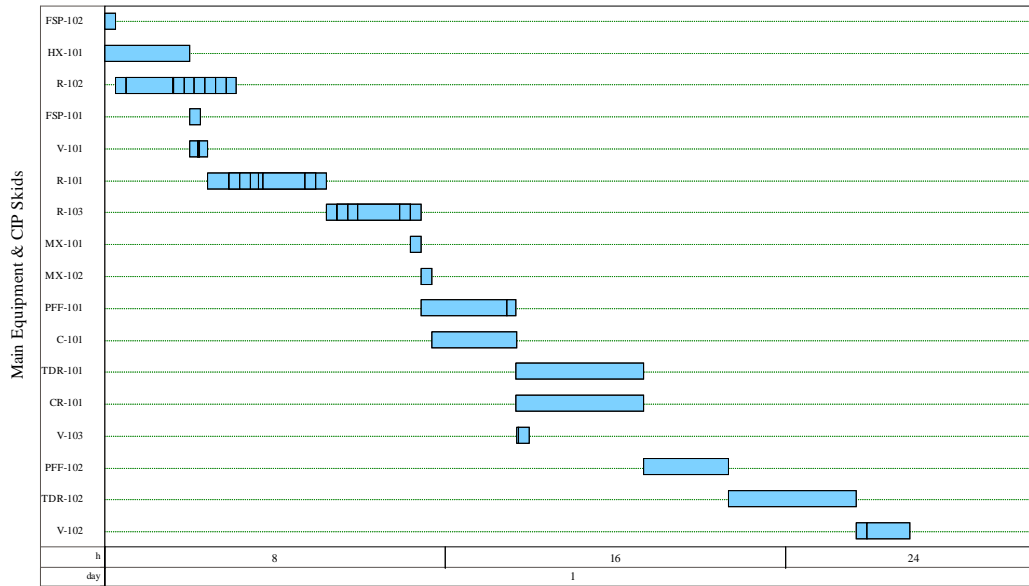


Figura 20: Gráfico de Gantt de ocupação de Equipamentos em uma batelada

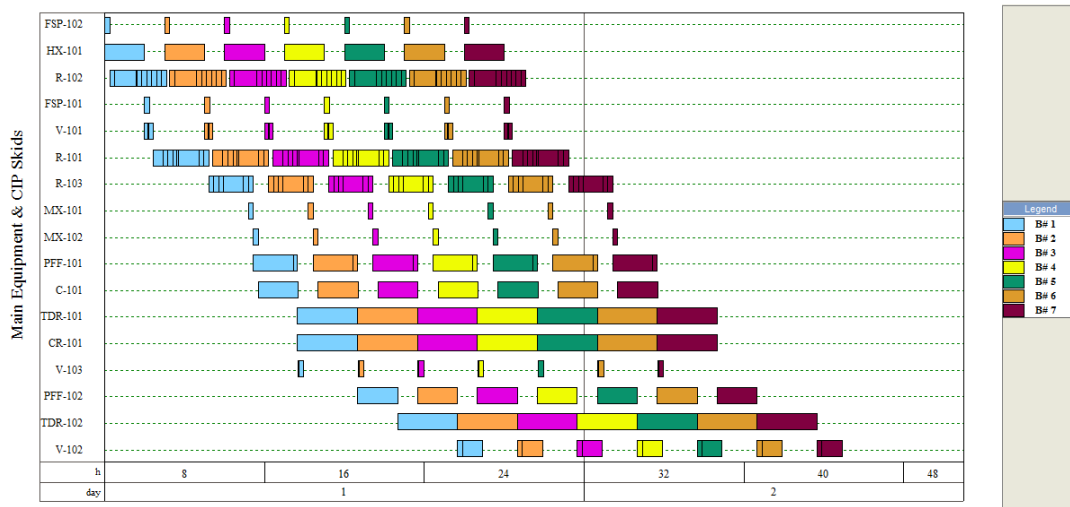


Figura 21: Gráfico de Gantt de ocupação de Equipamentos em Múltiplas Bateladas

A Tabela 18 apresenta os equipamentos, suas especificações e preços que foram utilizados na simulação. Como já mencionado, foram empregados alguns equipamentos vitrificados, como reatores e tanques de armazenamento, devido à presença de compostos corrosivos a metais em diversas etapas do processo.

Com isso, há um maior impacto no valor de equipamentos e quaisquer outros valores que deles dependam, já que a utilização do método dos fatores torna o Custo Direto Fixo (DFC) totalmente dependente do valor de compra dos equipamentos, como exposto na Tabela 8 do Capítulo 3.

Tendo como base os dados sobre importação e demais custos envolvidos para aquisição de matéria-prima e equipamentos, foram obtidos os valores para cada reagente (Tabela 19) e cada equipamento principal (Tabela 20). Da Tabela 19 tem-se que o

reagente mais caro é o $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e, portanto, é válido fazer uma análise de sensibilidade do projeto em relação ao preço desse composto para que seja estimado o comportamento econômico desta simulação frente a essa variação desse custo.

Em seguida, esses valores foram adicionados ao programa juntamente com os demais valores descritos anteriormente e foram obtidos os relatórios pertinentes. Desses relatórios foram extraídas as informações relevantes para análise econômica.

Dessa forma, foi obtida a Tabela 21, que apresenta os custos fixos de implantação da fábrica, valores esses calculados através do *software* de simulação utilizado.

Tabela 18: Especificações dos equipamentos e custo

Identificação	Equipamento	Material	Custo (USD)
V-101	Tanque de mistura com agitação mecânica Volume = 127,33 L	SS316	22.000
R-101	Reator com agitação mecânica Volume = 857,40 L	Reator vitriificado	70.000
R-103	Reator com agitação mecânica Volume = 2951,51 L	Reator vitriificado	133.000
R-102	Reator com agitação mecânica Volume = 2016,93	Reator vitriificado	110.000
PFF-101	Filtro de placa e quadro Área de filtração = 6,43 m ²	SS136	42.000
TDR-101	Secador de bandejas Área de secagem = 4,28 m ²	SS136	34.000
HX-101	Trocador de calor Área de troca térmica = 0,12 m ²	CS	10.000
PFF-102	Filtro de placa e quadro Área de filtragem = 0,63 m ²	SS136	12.000
V-102	Tanque de armazenamento Volume = 154,90 L	SS136	20.000
TDR-102	Secador de bandejas Área de secagem = 10,07 m ²	SS136	47.000
C-101	Coluna de absorção Volume = 928,22 L	CS	478.000
V-103	Tanque de armazenamento Volume = 17,12 L	Tanque vitriificado	32.000
CR-101	Cristalizador Volume = 1903,96 L	SS316	46.000
Diversos	Equipamentos não listados (40% Custo de equipamentos)		704.000
TOTAL			1.761.000

Tabela 19: Formação de preços de matérias-primas

Custo/Matéria-prima	HCl^c (US\$/kg)	Na₂SiO₃.9H₂O (US\$/kg)	Na₂WO₄.2H₂O (US\$/kg)	SnCl₂ (US\$/kg)	H₂O₂^c (US\$/kg)	KOH (US\$/kg)	KCl (US\$/kg)
Preço FOB	0,28	0,49	28,99	13,71	0,53	0,89	0,45
Frete + Seguro ^a	0,13	0,29	0,20	0,36	0,28	0,17	0,14
Preço CIF	0,41	0,77	29,18	14,06	0,81	1,06	0,59
I.I.	0,06	0,11	4,09	1,97	0,11	0,15	0,08
PIS/Cofins	0,05	0,09	3,43	1,65	0,10	0,12	0,07
ICMS	0,08	0,15	5,50	2,65	0,15	0,20	0,11
DAS	0,01	0,02	0,58	0,28	0,02	0,02	0,01
AFRMM	0,03	0,07	0,05	0,09	0,07	0,04	0,04
<i>Demurrage</i>	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,01	0,01
Armazenagem	0,00	0,01	0,27	0,13	0,01	0,01	0,01
THC	0,01	0,02	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01
Preço Internado	0,65	1,25	43,13	20,89	1,31	1,63	0,92
Frete (Planta) ^b	0,03	0,06	2,33	1,13	0,06	0,09	0,05
Preço Planta	0,69	1,31	45,46	22,01	1,38	1,72	0,96

^aWORLD FREIGHT RATES, 2015

^bABRACOMEX, 2015

^cValores de densidade (SIGMA-ALDRICH, 2015)

Tabela 20: Formação de preços de equipamentos (x 1000 USD)

Custo/Equipamento	V-101	R-101	R-102	R-103	PFF-101	PFF-102	C-101	CR-101	TDR-101	TDR-102	V-102	V-103
Preço FOB	10,94	42,29	67,54	82,48	24,05	4,75	303,25	26,68	18,52	27,17	10,00	17,59
Frete + Seguro ^a	2,41	2,38	2,40	2,38	2,38	2,41	3,56	2,38	2,41	2,38	2,38	2,41
Preço CIF	13,34	44,67	69,93	84,87	26,43	7,16	306,81	29,07	20,93	29,55	12,38	20,00
I.I.	1,87	6,25	9,79	11,88	3,70	1,00	42,95	4,07	2,93	4,14	1,73	2,80
PIS/Cofins	1,57	5,25	8,22	9,97	3,11	0,84	36,05	3,42	2,46	3,47	1,46	2,35
ICMS	2,52	8,43	13,19	16,01	4,99	1,35	57,87	5,48	3,95	5,57	2,34	3,77
SDA	0,27	0,89	1,40	1,70	0,53	0,14	6,14	0,58	0,42	0,59	0,25	0,40
AFRMM	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,89	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
<i>Demurrage</i>	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
Armazenagem	0,12	0,42	0,65	0,79	0,25	0,07	2,85	0,27	0,19	0,27	0,12	0,19
THC	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
Preço Internado	20,64	66,86	104,14	126,17	39,95	11,52	453,93	43,84	31,83	44,56	19,22	30,46
Frete (Planta) ^b	1,07	3,57	5,59	6,79	2,11	0,57	24,55	2,33	1,67	2,36	0,99	1,60
Preço Planta	21,71	70,44	109,73	132,96	42,06	12,09	478,47	46,17	33,51	46,92	20,22	32,06

^aWORLD FREIGHT RATES, 2015

^bABRACOMEX, 2015

Tabela 21: Estimativa de capital fixo

Tipo de Custo	Custo (USD)
Custo Direto Total da Planta (TPDC)	
1. Custo de compra de equipamentos	1.761.000
2. Instalação	928.000
3. Linhas de processo	352.000
4. Instrumentação	88.000
5. Isolamento térmico	53.000
6. Instalações elétricas	106.000
7. Prédios e serviços	194.000
8. Melhorias e infra-estrutura	70.000
9. Instalações Auxiliares	246.000
TPDC Total	3.798.000
Custo Indireto Total da Planta (TPIC)	
10. Engenharia	494.000
11. Construção	380.000
TPIC Total	873.000
Custo Total da Planta (TPC = TPDC + TPIC)	
TPC Total	4.671.000
Taxa da Construtora e Margem de Segurança (CFC)	
12. Taxa da Construtora	187.000
13. Margem de segurança	467.000
CFC Total	654.000
Custo Direto Fixo (DFC = TPC + CFC)	
DFC Total	5.325.000

O valor de US\$ 5.325.000,00 obtido para o Custo Direto Fixo (do inglês, DFC), que compreende os custos para implantação física da planta, será utilizado futuramente para que se possa realizar a análise de lucratividade e fazer o Fluxo de Caixa do projeto. Antes disso, porém, é necessário considerar outros custos para compor a análise econômica. Um desses fatores é o custo com trabalhadores, que está descrito na Tabela 22.

Esses valores foram obtidos utilizando-se a Tabela 9, dados padrão do programa para quantidade de operadores por operação da planta, totalizando 14 operadores por turno, e ainda a necessidade de pelo menos 1 supervisor e 1 analista de qualidade por turno para três turnos de operação da planta. Vale ressaltar que há outros custos que são baseados no valor total gasto com mão-de-obra, como os custos com laboratório, controle de qualidade e garantia de qualidade. Portanto, aumentos ou diminuições significativas nesses valores podem gerar impactos maiores na análise de viabilidade de implantação da fábrica.

Tabela 22: Custos de trabalho anual

Tipo de serviço	Custo horário (USD/h)	Total horas/ano (h)	Custo anual (USD)	Porcentagem
Operador	5,93	108.792	645.569	81,82%
Supervisor	11,19	7.918	88.625	11,23%
Analista de Controle de Qualidade	6,92	7.918	54.816	6,95%
TOTAL		124.627	789.010	100,00%

Outra base de custos muito relevante é a de matérias-primas, que normalmente tem participação considerável nos custos de produção. Esse é o caso deste estudo, em que um reagente representa quase a totalidade dos custos (Tabela 23) – 89,94% para $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Desse modo, é possível que o projeto fique muito sensível a variações nos custos relativos a esse composto. Devido a isso, será feita uma análise de sensibilidade considerando esse valor posteriormente.

Tabela 23: Custos de matéria-prima anual

Matéria-prima	Custo unitário (USD/kg)	Total kg/ano (kg)	Custo anual (USD)	Porcentagem
Ar	0,001	20.197.279	12.353	0,05%
H_2O_2 (50%)	1,380	68.665	94.758	0,38%
HCl (33,5%)	0,690	999.527	689.674	2,75%
KCl	0,960	362.044	347.563	1,39%
KOH	1,720	362.334	623.215	2,49%
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,310	38.842	50.883	0,20%
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	45,460	495.862	22.541.884	89,94%
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22,010	30.838	678.739	2,71%
Água	0,005	5.217.392	24.589	0,10%
TOTAL			25.063.657	100,00%

Os valores de utilidades obtidos neste estudo, apresentados na Tabela 24, não têm participação tão significativa se comparados com os demais custos de produção. Essa relação e proporção fica mais clara com a Tabela 25, que mostra que apenas 0,58% desses custos são referentes a utilidades.

Como esperado, a maior participação sobre o custo de produção recai sobre a matéria-prima, com 76,44% do total. O segundo maior custo é com P&D (12,05%), o terceiro são os outros custos (4,55%), como custos com manutenção, seguro, impostos locais, custos da fábrica e custos com depreciação, seguidos de custos com propaganda e vendas (3,61%), estimados na Tabela 10. Esses quatro valores somados equivalem à quase totalidade dos custos de produção anual (96,65%).

Tabela 24: Custos de utilidade anual

Utilidade	Custo unitário (USD/unid.)	Total anual (unid.)	Unidade	Custo anual (USD)	Porcentagem
Energia elétrica	0,204	2.813	kWh	574	0,30%
Vapor	23,991	7.205	tonelada	172.860	90,85%
Água gelada	0,001	70.908.303	kcal	16.835	8,85%
TOTAL				190.270	100,00%

Tabela 25: Custos de Produção Anual

Item	Custo anual (USD)	Porcentagem
Matéria-prima	25.064.000	76,44%
Dependente do Trabalho	789.000	2,41%
Outros custos*	1.491.000	4,55%
Laboratório/QC /QA	118.000	0,36%
Utilidades	190.000	0,58%
P&D	3.951.000	12,05%
Propaganda/Vendas	1.185.000	3,61%
TOTAL	32.789.000	100,00%

*Custos com manutenção, seguro, impostos locais, custos da fábrica e custos com depreciação

Com o custo de produção anual (Tabela 25) e quantidade produzida anualmente - 263.400 kg de produto principal/ano- definidos, pode então ser feita a análise de lucratividade, conforme Tabela 26. Nessa análise são contabilizados todos os custos fixos, custos de produção, taxas consideradas e também as receitas obtidas pela venda de produtos e possíveis subprodutos, que não serão abordados neste trabalho.

Através desses dados é obtida a margem bruta de 17,01%, o retorno de investimento de 49,03% e o tempo de *payback* de 2,04 anos. Para chegar a esses valores foi considerada uma estimativa de preço de venda por *spread*, com uma margem de cerca de 20% sobre o custo de produção unitário, obtendo-se valor de venda de US\$ 150,0/kg de produto com 92% de pureza. Informações mais detalhadas são obtidas pelo Fluxo de Caixa (Tabela 27), como a Taxa Interna de Retorno (IRR) que tem o valor de 24,92% depois das taxas. Esse valor representa a taxa de juros necessária para tornar o NPV zero, quer dizer, tornar o investimento indiferente quanto a custos e lucro. Além disso, mesmo no cenário de taxas médias de atratividade nominais mais altas (11%) o NPV obtido foi de US\$ 17.321.000,00.

Vale comentar que o capital de giro é investido no último ano de construção – terceiro ano para este projeto- e que no último ano de operação da planta ele é recuperado, aparecendo na coluna de Investimento de Capital do Fluxo de Caixa (Tabela 27).

Tabela 26: Análise de Lucratividade

A. Custo Direto Fixo	5.325.000 USD
B. Capital de Giro	2.368.000 USD
C. Custo de <i>Startup</i>	533.000 USD
D. Investimento Total (A+B+C)	8.226.000 USD
E. Investimento Cobrado para este Projeto	8.226.000 USD
F. Taxas de Faturamento	
S-122 (Faturamento principal)	263.400 kg/ano
G. Preço de Faturamento	
S-122 (Faturamento principal)	150,00 USD/kg
H. Faturamento	
S-122 (Faturamento principal)	39.510.155 USD/ano
Faturamento total	39.510.155 USD/ano
I. Custo de Operação Anual (AOC)	
AOC Real/Líquido	32.789.000 USD/ano
J. Custo/Faturamento de Produção Unitária	
Custo Líquido de Produção Unitária	124,48 USD/kg MP
Faturamento por Unidade Produzida	150,00 USD/kg MP
K. Lucro Tributável (H-I)	6.721.000 USD/ano
L. Impostos (40%)	2.689.000 USD/ano
M. Lucro Líquido (K - L)	4.033.000 USD/ano
Margem Bruta	17,01%
Retorno sobre o investimento	49,03%
Tempo de <i>Payback</i>	2,04 anos

MP = 100 kg/batelada = vazão mássica total na corrente S-122 (corrente de obtenção do produto $K_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn(IV)O}_{40}].18\text{H}_2\text{O}$ com concentração igual a 92%)

Tabela 27: Análise de Fluxo de Caixa (x1000 USD)

Ano	Investimento de Capital	Faturamento de Vendas	Custo Operacional	Lucro Bruto	Depreciação	Faturamento Tributável	Impostos	Lucro Líquido	Fluxo de Caixa Líquido
1	-1.598	0	0	0	0	0	0	0	-1.598
2	-2.130	0	0	0	0	0	0	0	-2.130
3	-3.966	6.585	7.365	-780	479	0	0	-780	-4.266
4	0	39.510	32.789	6.721	479	6.721	2.689	4.033	4.512
5	0	39.510	32.789	6.721	479	6.721	2.689	4.033	4.512
6	0	39.510	32.789	6.721	479	6.721	2.689	4.033	4.512
7	0	39.510	32.789	6.721	479	6.721	2.689	4.033	4.512
8	0	39.510	32.789	6.721	479	6.721	2.689	4.033	4.512
9	0	39.510	32.789	6.721	479	6.721	2.689	4.033	4.512
10	0	39.510	32.789	6.721	479	6.721	2.689	4.033	4.512
11	0	39.510	32.789	6.721	479	6.721	2.689	4.033	4.512
12	0	39.510	32.789	6.721	479	6.721	2.689	4.033	4.512
13	0	39.510	32.309	7.201	0	7.201	2.880	4.320	4.320
14	0	39.510	32.309	7.201	0	7.201	2.880	4.320	4.320
15	2.901	39.510	32.309	7.201	0	7.201	2.880	4.320	7.221
IRR antes de impostos		60,70%		TMA (nominal)%	7,00		9,00		11,00
IRR depois de impostos		42,27%		NPV	24.874,00		20.732,00		17.321,00

IV.3.2. Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade é realizada para que se possa estimar o impacto que variações em alguns parâmetros têm no resultado final da análise econômica. Desse modo, é possível inferir sobre riscos de investimentos, fazer análises e tomar decisões melhores e mais bem fundamentadas.

A partir dos dados acima foram selecionadas as seguintes análises de sensibilidade:

- **Preço de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** – O Tungstato de Sódio é o reagente mais caro do processo, com custo unitário de US\$ 45,46. Além disso, possui uma participação no custo de matéria-prima de 89,94%, tornando-se muito relevante e podendo gerar uma variação importante caso seu preço sofra uma alteração significativa.
- **Capacidade instalada da planta** – Como a produção considerada para o presente estudo foi estimada a partir de dados de produção da FCC, essa foi uma das análises tomadas como relevantes para melhor entender como se comportam os fatores de lucratividade frente à mudança de capacidade instalada. Contudo, vale mencionar que os parâmetros de custos envolvidos no processo não serão alterados, somente a quantidade final de $\text{K}_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ produzida.
- **Spread para preço do produto** – Foi considerado relevante fazer análise de sensibilidade levando em conta a margem utilizada para formação de preço do produto com 92% de pureza, já que ele foi obtido a partir de uma margem estimada em 20% sobre o custo de produção unitário.

Para essa análise será avaliada a influência de variação de $\pm 30\%$ no preço do tungstato de sódio, utilizando os cenários de -30%, -20%, -10%, 10%, 20% e 30% sobre o valor de US\$ 46,46/kg de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Do mesmo modo será avaliada a sensibilidade em relação à capacidade instalada na planta. Contudo, a faixa utilizada será de $\pm 80\%$ para que seja possível perceber melhor o impacto provocado. Com isso, os valores considerados para essa análise serão -80%, -60%, -40%, -20%, 20%, 40%, 60% e 80% sobre a produção de produto principal em kg por batelada. A terceira análise será sobre a margem considerada para o projeto, variando o *spread* utilizado entre 5% e 35% para os cenários de 5%, 10%, 15%, 25%, 30%, 35%. Em seguida serão analisados seus impactos nos parâmetros de lucratividade estudados anteriormente, tendo como base comparativa principal o NPV.

Preço de Na₂WO₄.2H₂O

Com a aplicação dos preços de Na₂WO₄.2H₂O nos cenários considerados anteriormente, obteve-se a Tabela 28, em que é simulado o comportamento da viabilidade econômica do projeto para essas situações propostas.

Com esses dados e a curva obtida ao cruzar as informações de Valor Presente Líquido (NPV) com os novos preços (Figura 22), observa-se que com aumentos superiores a 20% a construção e operação da planta se torna inviável.

Para o caso de diminuição de 30% sobre o preço desse reagente, o NPV tem aumento de 118%, servindo como uma base para análise de melhoria do processo ou da reação ou ainda busca por fornecedores com preços mais competitivos.

Esse resultado era esperado, considerando-se que esse é o reagente mais caro utilizado no processo.

Tabela 28: Análise de Sensibilidade com variação de preço de Na₂WO₄.2H₂O em +/- 30%

Variação de Preço de Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O % (USD)	Custo de Produção Unitário (USD/kg produto)	ROI (%)	Tempo de Payback (anos)	IRR depois de impostos (%)	NPV a 7% (1000 USD)
-30% (38,64)	98,81	106,29	0,94	75,55	54.179
-20% (40,92)	107,37	86,20	1,16	65,39	44.489
-10% (43,19)	115,93	67,13	1,49	54,14	34.678
Base (45,46)	124,48	48,03	2,04	42,27	24.874
10% (47,74)	133,05	31,78	3,15	29,61	15.055
20% (50,01)	141,61	15,36	6,51	15,55	5.243
30% (52,28)	150,17	-0,49	-	-	-4.450

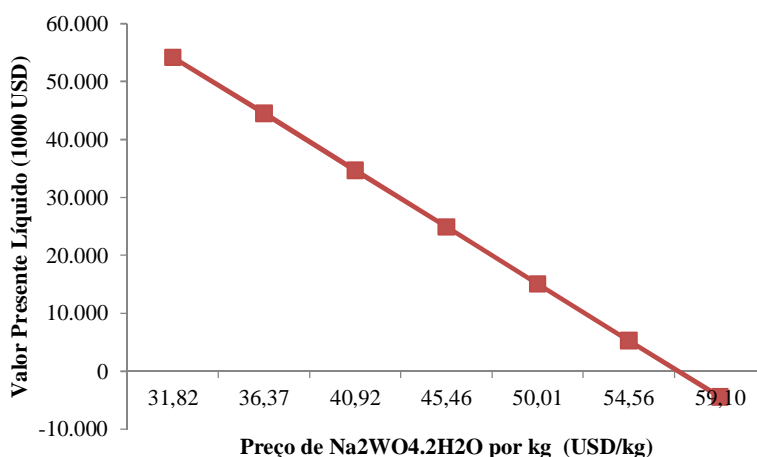


Figura 22: Análise de sensibilidade para Preço de Na₂WO₄.2H₂O

Capacidade Instalada da planta

Para essa análise foram alterados os valores mássicos de obtenção de produto final no programa, gerando a Tabela 29 com os impactos econômicos correspondentes aos cenários considerados.

Em posse dessas informações e do gráfico da Figura 23, que mostra o comportamento do valor presente líquido em relação à alteração dos fluxos mássicos de fabricação do produto principal, observa-se que a partir de uma redução de pouco mais de 60% na capacidade instalada da planta o valor presente líquido se torna negativo e, portanto, inviabiliza o investimento.

Do mesmo modo, para um aumento de 60% na capacidade instalada o NPV apresenta aumento de mais de 60% em comparação com o cenário base, evidenciando relevante dependência econômica entre capacidade instalada e lucratividade de investimento, como é de se esperar em alterações de escala.

Tabela 29: Análise de Sensibilidade com variação de Capacidade Instalada em +/- 80%

Variação de Capacidade instalada (% (kg de produto por batelada))	Custo de Produção Unitário (USD/kg produto)	ROI (%)	Tempo de Payback (anos)	IRR depois de impostos (%)	NPV a 7% (1000 USD)
-80% (20)	157,96	-6,58	-	-	-5.815
-60% (40)	137,04	11,99	8,34	13,52	3.002
-40% (60)	130,06	25,91	3,86	24,61	10.000
-20% (80)	126,58	38,15	2,62	34,30	17.433
Base (100)	124,48	48,03	2,04	42,27	24.874
20% (120)	123,16	58,07	1,72	48,98	31.758
40% (140)	122,45	63,35	1,58	52,89	36.084
60% (160)	121,92	67,75	1,48	56,17	39.887
80% (180)	121,51	71,48	1,40	58,98	43.273

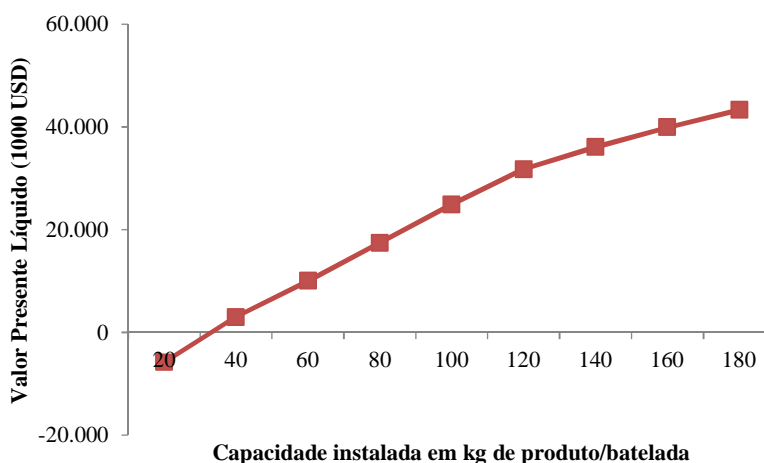


Figura 23: Análise de sensibilidade para a Capacidade Instalada

Spread para preço do produto

Para essa análise foram alteradas as margens sobre o custo de produção unitário, considerada como *spread*, para formação do preço do produto, gerando a Tabela 30 com os impactos econômicos correspondentes aos cenários considerados.

Em posse dessas informações e do gráfico da Figura 24, que mostra o comportamento do valor presente líquido em relação à alteração dos *spreads*, observa-se que para uma margem de 35% sobre o custo unitário de produção o NPV apresenta aumento de mais de 82% em comparação com o cenário base.

Além disso, revela-se que mesmo com uma margem de apenas 5% o investimento continua sendo viável, apesar de o NPV obtido para esse cenário corresponder a menos de 12% do NPV do cenário base, em que se considera margem de 20%. Com isso, evidencia-se que o investimento se torna lucrativo mesmo com uma baixíssima margem de lucro, fazendo com que ele se apresente como um investimento com risco potencialmente baixo.

Tabela 30: Análise de Sensibilidade com variação de *Spread* utilizado entre 5% e 35%

Variação de Spread %	Custo de Produção Unitário (USD/kg produto)	ROI (%)	Tempo de <i>Payback</i> (anos)	IRR depois de impostos (%)	NPV a 7% (1000 USD)
05% (130,70)	124,48	11,95	8,37	12,27	2.978
10% (136,93)	124,48	23,91	4,18	23,20	10.041
15% (143,15)	124,48	35,87	2,79	32,73	17.103
Base (20% - 150,00)	124,48	48,03	2,04	42,27	24.874
25% (155,60)	124,48	59,79	1,67	49,77	31.229
30% (161,82)	124,48	71,75	1,39	57,42	38.291
35% (168,05)	124,48	83,70	1,19	64,92	45.350

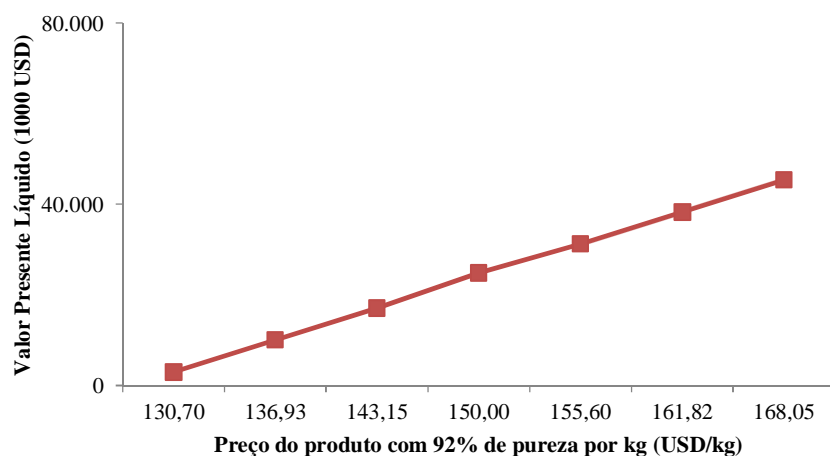


Figura 24: Análise de sensibilidade para a variação de *spread*

Capítulo V – Conclusão

O trabalho apresentou a obtenção em laboratório, a proposta de processo e avaliação econômica da produção industrial do íon de Keggin $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]^{6-}$ com potenciais aplicações em catálise principalmente em reações de oxidação de compostos orgânicos.

Os resultados de difração de raios-X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho indicam a formação do ânion substituído $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]^{6-}$. O composto foi obtido através de nova rota de síntese do heteropoliânion substituído $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}]^{6-}$ com rendimento estequiométrico igual a 65% para a reação de incorporação do Sn^{4+} ao heteropoliânion lacunário $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$.

A simulação computacional realizada pelo software SuperPro Design®, para a produção em escala industrial do heteropoliânion substituído $\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}].18\text{H}_2\text{O}$ tem como produto uma corrente contendo 100 kg/batelada de $\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}].18\text{H}_2\text{O}$ na concentração mássica de 92%. O tempo total necessário para uma batelada completa é de 18,91 h.

O processo tem como produtos secundários uma corrente de recuperação de HCl de aproximadamente 21 kg/batelada com concentração do ácido igual a 28,5%, e uma corrente de recuperação de sais de aproximadamente 270 kg/batelada com 74% de KCl e 13% do intermediário lacunário $\text{Na}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}].13\text{H}_2\text{O}$. Tais correntes apresentam potencial para reciclo de matéria-prima e intermediários do processo.

O processo de produção de $\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Sn}^{(\text{IV})}\text{O}_{40}].18\text{H}_2\text{O}$ em escala industrial é viável e lucrativo para as condições consideradas nesse estudo.

Para formação do preço do produto foi considerada uma margem de 20% sobre o custo unitário de produção, obtendo-se o valor de US\$ 150,00 por kg do produto com 92% de pureza. Assim é obtido o valor de US\$ 24,87 milhões para o NPV (à taxa de 7%) com IRR de 42,27% e tempo de *payback* de 2,04 anos.

A análise de sensibilidade comprova que esses resultados são sensíveis a variações nos custos de aquisição de $\text{Na}_2\text{WO}_4.2\text{H}_2\text{O}$, na capacidade instalada e, com menor impacto, variações de *spread* utilizado.

Desse modo, melhorias no processo que o façam utilizar menores quantidades de tungstato de sódio ou recuperá-lo possivelmente terão impactos muito positivos na lucratividade do projeto, assim como melhor definição da capacidade de produção instalada e margem de lucro que deve ser aplicada.

Perspectivas Futuras

1. Avaliações da atividade catalítica do íon de Keggin substituído [α -SiW₁₁Sn^(IV)O₄₀]⁶⁻ mássico ou suportado podem ser realizadas. O íon tem potencial aplicação em catálise homogênea e heterogênea na oxidação de compostos orgânicos.
2. A reutilização de matéria-prima como HCl, KCl e intermediários de reação (Na₈[α -SiW₁₁O₃₉].13H₂O) pode ser aplicada no processo de forma a reduzir o custo e o consumo desses materiais. A simulação do processo inclui seções de recuperação de HCl e recuperação de sais fornecendo correntes ricas em HCl, KCl e Na₈[α -SiW₁₁O₃₉].13H₂O.
3. Melhorias no processo que diminuam o consumo de Na₂WO₄.2H₂O, que responde por grande parte dos custos de produção, e utilização de outros materiais para os equipamentos podem gerar um aumento importante na lucratividade do projeto ou diminuição do custo de produção.
4. Um estudo de demanda de mercado que auxilie em uma melhor definição de quantidade de produto fabricado e preço praticado no mercado pode ter grande impacto na lucratividade do projeto, como mostrado na análise de sensibilidade, podendo, inclusive, tornar a construção e operação da planta inviável.

Referências

- ABRACOMEX – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SONSULTORIA E ASSESSORIA EM COMÉRCIO EXTERIOR; Planilhas de custo marítima e aérea para importação. Disponível em: <<http://abracomex.org/blog/planilhas-de-custo-maritima-e-aerea-para-importacao.html>>. Acesso em: 14 de julho de 2015.
- BARTEK; Maleic anhydride. Disponível em: <http://www.bartek.ca/maleic_app.html>. Acesso em: 15 de Julho de 2015.
- BARTOSOVA, L.; PADELKOVA, Z.; RAKOVSKY, E.; Synthesis and crystal structure of two copper(II) complexes with coordinated decavanadate íon; Polyhedron; vol. 31; n. 1; pg. 565-569; 2012.
- BASF, BASF catalysts – the global leader in catalysts. Disponível em: <<http://www.catalysts.basf.com/>>. Acesso em: 15 de julho de 2015.
- BASTID, J.; COTTALORDA-REGAIRAZ, A.; ALBERICI, G.; BONNEFOY, N.; ELIAOU, J.-F.; BENSUSSAN, A.; ENTPD1/CD39 is a promising therapeutic target in oncology; Oncogene; vol. 32; n. 14; pg. 1743-1751; 2013.
- BEHRENS, W.; HAWRANEK, P. M.; Manual for the Preparation of Industrial Feasibility Studies, UNIDO, 1991, p. 37.
- BIJELIC, A.; ROMPEL, A.; The use of polyoxometalates in protein crystallography - An attempt to widen a well-known bottleneck; Coordination Chemistry Reviews; vol. 299; pg. 22-38; 2015.
- BÔAS, B. V.; Fábrica investe US\$ 23 milhões para atender demanda. Disponível em: <http://www.fccsa.com.br/templates/fccsa/noticia/noticia.asp?cod_canal=1&cod_noticia=6&cod_idioma=0>. Acesso em: 12 de julho de 2015
- BONFIM, R. P. F.; Dodecatungstossilicatos substituídos: síntese, reatividade e intercalação em hidróxidos duplos lamelares; Dissertação de mestrado; Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2006.
- BONFIM, R. P. F.; MOURA, L. C.; PIZZALA, H.; CALDARELLI, S.; PAUL, S.; EON, J. G.; MENTRÉ, O.; CAPRON, M.; DELEVOYE, L.; PAYEN, E.; synthesis and structural characterization of a new nanoporous-like Keggin heteropolyanion salt: $K_3(H_2O)_4[H_2SiVW_{11}O_{40}](H_2O)_{8+x}$; Inorg. Chem.; vol. 46; pg 7371-7377; 2007.
- BRASIL ALEMANHA NEWS, BASF amplia produção de catalisadores no Brasil. Disponível em: <<http://www.brasilalemanhanews.com.br/Noticia.aspx?id=3126>>. Acesso em: 15 de julho de 2015.

BRASIL, Lei nº. 10.893 de 13 de Junho de 2004; Dispõe sobre o Adicional ao Frete para a Renovação da Marinha Mercante - AFRMM e o Fundo da Marinha Mercante - FMM, e dá outras providências; Casa Civil; Subchefia para assuntos jurídicos; Brasília, 13 de julho de 2004.

BRASIL; Lei nº. 10.865 de 30 de Abril de 2004; Dispõe sobre a Contribuição para os Programas de Integração Social e de Formação do Patrimônio do Servidor Público e a Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social incidentes sobre a importação de bens e serviços e dá outras providências; Casa Civil; Subchefia para assuntos jurídicos; Brasília, 30 de abril de 2004.

BRASIL; Lei nº. 2.657/96 de 26 de Dezembro de 1996; Lei de ICMS; Secretaria de Estado de Fazenda do Rio de Janeiro; Rio de Janeiro, 12 de dezembro de 1996.

BRASIL; Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior; Brasil – Evolução das alíquotas nominais de importação (1983 a 2014); 2014. Disponível em: <http://www.desenvolvimento.gov.br/portalmidic/arquivos/dwnl_1407264_386.pdf>, Acesso em: 14 de Junho de 2015.

BRASIL; Processo n. E-17/100.288/15; Companhia Estadual de Águas e Esgotos; Despacho do Diretor-Presidente de 29 de junho de 2015; Diário Oficial do Estado do Rio de Janeiro; Rio de Janeiro; 30 de junho de 2015. Disponível em: <http://www.cedae.com.br/div/estrutura_tarifaria_ago_15.pdf>. Acesso em: 12 de junho de 2015.

CAETANO, C. S.; FONSCA, I. M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. E.; Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on silica; Catalysis Communications; vol. 9; pg. 1996-1999; 2008.

CARDOSO, A. L.; Catalisadores heterogêneos a base de heteropoliácidos e estanho para a produção de biodiesel; Tese de doutorado; Universidade Federal de Viçosa; 2011.

CEDAE; Tarifas. Disponível em: <http://www.cedae.com.br/div/tarifas_bairro.pdf>. Acesso em: 12 de junho de 2015.

CEFIC – THE EUROPEAN CHEMICAL INDUSTRY COUNCIL; Chemical Industry Profile 2013; 2013. Disponível em: <<http://www.cefic.org/Facts-and-Figures/Chemicals-Industry-Profile/>>. Acesso em: 09 de julho de 2015.

CHINA SHIPPING BRASIL; Taxas Demurrage; 2015. Disponível em: <http://www.chinashipping.com.br/taxas_demurrage.php>. Acesso em: 14 de julho de 2015.

- CHORGHAE, G. S.; POPE, M. T.; Heteropolyanions as nucleophiles. 1. Synthesis, characterization, and reactions of Keggin- and Dawson-type tungstostannates(II); J. Am. Chem. Soc.; vol. 109; pg. 5134-5138; 1987.
- DOCAS DO RIO; Tarifas dos portos do Rio de Janeiro e Niterói; 2008. Disponível em: <<http://www.antaq.gov.br/portal/tarifas/Documentacao/Pdf/TarifasPortuariasRioJaneiroNiteroi.pdf>>. Acesso em: 14 de julho de 2015.
- EUROMED, Container types and measurements. Disponível em: <http://www.euromed-uk.com/container_types.php>. Acesso em: 12 de julho de 2015.
- EVARISTO, K. S.; FIGUEIREDO, R. S.; Custo do vapor em agroindústria; 2008; XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, Apresentação Oral; Goiânia, Goiás, Julho de 2008.
- EVONIK; Soluções inovadoras para a indústria de Catalisadores Químicos. Disponível em: <<http://corporate.evonik.com.br/region/brazil/pt/products/markets/markets-in-brazil/catalysts/Pages/default.aspx>>. Acesso em: 15 de julho de 2015.
- FÁBRICA CARIOCA DE CATALISADORES; Parque Tecnológico de Santa Cruz - Iniciativa pioneira a serviço do desenvolvimento econômico e tecnológico do RJ. Disponível em: <http://www.fccsa.com.br/templates/fccsa/noticia/noticia.asp?cod_Canal=1&cod_noticia=39&cod_idioma=0>. Acesso em: 12 de julho de 2015.
- FACTO; Revista Facto; ABIFINA – Associação Brasileira das Indústrias de Química Fina, Biotecnologia e suas Especialidades; n. 31; pg. 9-11. 2011.
- FIRJAN; Compare o custo da energia para a indústria. Disponível em: <<http://www.quantocustaenergia.com.br/quantocusta/comparacoes/confira-os-rankings/estados/ranking-estados-quanto-custa-a-energia-eletrica-para-a-industria-no-brasil-sistema-firjan.htm>>. Acesso em: 15 de julho de 2015.
- FIRJAN; Estrutura remuneratória SESI-RJ (Mensalistas); Janeiro de 2015. Disponível em: <<http://www.firjan.org.br>>. Acesso em: 16 de junho de 2015.
- FREEDONIA – THE FREEDONIA GROUP; World catalysts – Industry study with forecasts for 2018 and 2023; Brochure; 2014. Disponível em: <<http://www.freedoniagroup.com/World-Catalysts.html>>. Acesso em: 15 de julho de 2015.
- FROUFE, C.; FERNANDES, A.; MARTINS, V.; Banco Central aumenta a projeção da inflação para 9% em 2015; O Estado de São Paulo; 24 de Junho de 2015. Disponível em: <<http://economia.estadao.com.br/noticias/geral,bc-aumenta-projecao-da-inflacao-para-9-em-2015,1712384>>. Acesso em: 16 de junho de 2015.

- HARPST, J. A.; HOLT, A.; LYONS, P. A.; Diffusion in Dilute Hydrochloric Acid-Water Solutions; The Journal of Physical Chemistry; vol. 69; n. 7; pg. 2333-2335; 1965.
- HERRMANN, S.; RITCHIE, C.; STREB, C.; Polyoxometalate - conductive polymer composites for energy conversion, energy storage and nanostructured sensors; Dalton Transactions; vol. 44; n. 16; pg. 7092-7104; 2015.
- INTELLIGEN; INTELLIGEN INC. Company Website. Disponível em: <<http://www.intelligen.com/index.html>>. Acesso em: 14 de julho de 2015.
- INVISTA; Innovative polyurethane intermediates. Disponível em: <<http://www.terathane.invista.com>>. Acesso em: 15 de julho de 2015.
- KHAN, M. I.; SWENSON, L.; New and future developments in catalysis - hybrid materials, composites, and organocatalysts; Editor Steven L. Suib.; Elsevier; cap. 2; pg. 27-54; 2013.
- KOBAYASHI, A.; SASAKI, Y. The crystal structure of α -Ba₄SiW₁₂O₄₀.13H₂O.16H₂O; Bulletin of the Chemical Society of Japan; vol. 48; n. 3; pg. 885-888; 1975.
- KOURASI, M.; WILLS, R. G. A., SHAH A. A.; WALSH, F. C.; Heteropolyacids for fuel cell applications; Electrochimica Acta; vol. 127, pg 454-466; 2014.
- LIU, H.; BANDEIRA, N. A. G.; FELIX, V.; CALHORDA, M. J.; Tris(organotin)tungstogermanate, a sandwich organometallic derivative of a Keggin-type polyoxometalate: synthesis and DFT study; European Journal of Inorganic Chemistry; vol. 2013; n. 10-11; pg 1713-1719; 2013.
- MAERSK; Procedimentos para serviços de importação. Disponível em: <https://classic.maerskline.com/link/?page=ihp&path=/south_america/brazil/import/procedures&lang=pt_BR>. Acesso em: 14 de junho de 2015.
- MATSUMOTO, K. Y.; SASAKI, Y.; The crystal structure of α -K₈SiW₁₁O₃₉.13H₂O; Bulletin of the Chemical Society of Japan; vol. 49; n. 1; pg. 156-158; 1976.
- MECÂNICA ONLINE, BASF comemora 15 anos da fábrica de Indaiatuba e atinge marca de 14 milhões de catalisadores. Disponível em: <<http://mecanicaonline.com.br/wordpress/2015/03/25/basf-comemora-15-anos-da-fabrica-de-indaiatuba-e-atinge-marca-de-14-milhoes-de-catalisadores/>>. Acesso em: 15 de julho de 2015.
- MIZUNO, M.; MISONO, M.; Heteropolyanions in catalysis; Journal of Molecular Catalysis; vol.. 86; pg. 319-342; 1994.

- MIZUNO, N.; KAMATA, K.; Catalytic oxidation of hydrocarbons with hydrogen peroxide by vanadium-based polyoxometalates; *Coordination Chemistry Reviews*; vol. 255; n. 19-20; pg. 2358-2370; 2011.
- NEUMANN, R.; VEJA, M.; Oxidation of alkylaromatic compounds with hydrogen peroxide catalyzed by mixed addenda Keggin heteropolyanions; *Journal of molecular catalysis*; vol. 84; n. 1; pg. 93-108; 1993.
- OMWOMA, S.; GORE, C. T.; JI, Y. HU, C.; SONG, Y. -F.; Environmentally benign polyoxometalate materials; *Coordination Chemistry Reviews*; vol. 286; pg 17-29. 2014.
- PERLINGEIRO, C.A.G.; *Engenharia de Processos*; Ed. Edgard Blücher; pg. 87; 2013.
- PERRY, R., GREEN, D.; *Perry's Chemical Engineers' Handbook*; 8th edition; McGraw-Hill; cap. 2; pg. 2-126; 2008.
- PETERS, M. S.; TIMMERHAUS K. D.; *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*; McGraw-Hill International Editions; 4th ed; pg. 167,169, 171, 267. 1991.
- PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D.; WEST, R. E.; *Equipments Costs*. Disponível em: <<http://www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/>>. Acesso em 16 de Julho de 2015.
- POPE, M. T.; *Heteropoly and isopoly oxometalates*; Springer-Verlag; New York; cap. 1, 2, 5; pg. 3-4, 31-32, 93-96; 1983.
- ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, C.; FOURNIER, M.; FRANCK, R.; THOUVENOT, R.; *Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure*; *Inorganic Chemistry*, vol. 22; n. 2; pg 207-216; 1983.
- ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, C.; THOUVENOT, R.; *Spectres infrarouge et Raman des isomères α des hétéropolyanions 11 et 9-tungstosilicates, métalli-11-tungstosilicates et tungstomolybdosilicates*; *C. R. Acad. Sc. Paris – Série C*; n. T278; pg 857-860; 1974.
- SCIENCE LAB; *Material safety data sheet –*
- Hydrochloric acid MSDS. Disponível em:
<<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9924285>>;
- Hydrogen peroxide 30% MSDS. Disponível em:
<<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9924299>>;
- Potassium chloride MSDS. Disponível em:
<<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927402>>;

Potassium hydroxide MSDS. Disponível em:
<<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927230>>;

Sodium silicate 40 Be' MSDS. Disponível em:
<<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9925036>>;

Sodium tungstate, 10% (w/v) MSDS. Disponível em:
<<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9926910>>;

Stannous chloride MSDS. Disponível em:
<<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9925079>>. Acesso em: 14 de julho de 2015.

SHOUTEN, A.; CROS, B.; New mixed heteropolytungstates containing Ge(IV) or Sn(IV); Polyhedron; vol. 1; n. 3; pg. 283-287; 1982.

SIGMA-ALDRICH;

516813 Sigma-Aldrich Hydrogen peroxide solution 50 wt.% in H₂O stabilized.
Disponível em:
<<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/516813?lang=pt®ion=BR>>;

96208 Fluka Hydrochloric Acid 30-35%, Trace Select Ultra, for ultratrace analysis.
Disponível em:
<<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/96208?lang=en®ion=US>>.
Acesso em: 14 de julho de 2015.

SINDAERJ – SINDICATO DOS DESPACHANTES ADUANEIROS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO; Referência de valores de mercado para serviços de despacho aduaneiro através de despachante aduaneiro do estado do Rio de Janeiro; Janeiro de 2015. Disponível em: <http://www.sda-rj.com.br/sda/upload/editor/20150115142606_829667.pdf>. Acesso em: 14 de julho de 2015.

SINGH, S.; PATEL, A.; 12-Tungstophosphoric acid supported on mesoporous molecular material: synthesis, characterization and performance in biodiesel production; Journal of Cleaner Production; vol. 72; pg-46-56; 2014.

SRILATHAA, K.; SREEA, R.; DEVIB, B. L. A. P.; PRASADA, P. S. S.; PRASADB, R. B. N.; LINGAIAHA, N.; Preparation of biodiesel from rice bran fatty acids catalyzed by heterogeneous cesium-exchanged 12-tungstophosphoric acids; Bioresource Technology; vol. 116; pg. 53-57; 2012.

TANG, M. J.; COX, R. A.; KALBERER M.; Compilation and evaluation of gas phase diffusion coefficients of reactive trace gases in the atmosphere: volume 1. Inorganic compounds; Atmos. Chem. Phys., n. 14; pg. 9233–9247; 2014.

- TÉZÉ, A.; HERVÉ, G.; Relationship between structures and properties of undecatungstosilicate isomers and of some derived compounds; *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*; vol. 39; n. 12; pg. 2151-2154; 1977.
- TÉZÉ, A.; HERVÉ, G.; α -, β - and γ -dodecatungstosilic acids: isomers and related lacunary compounds; *Inorganic Synthesis* vol. 27; Editor Alvin P. Ginsberg; cap. 16; pg. 85-90; 1990.
- UMICORE; Catalysts. Disponível em: <www.unicore.com.br/nossosNegocios/catalysis>. Acesso em: 15 de julho de 2015.
- VONCI, M.; BOSKOVIC, C.; Polyoxometalate-supported lanthanoid single-molecule magnets; *Australian Journal of Chemistry*; vol. 67, n. 11; pg 1542-1552; 2014.
- WANG, X. H.; DAI, H. C.; LIU, J. F.; Synthesis and characterization of organotin-substituted heteropoly tungstosilicates and their biological activity I; *Polyhedron*, vol. 18. n. 17; pg 2293-2300; 1999.
- WANG, Z. J.; ZHANG, L. C.; ZHU, Z. M.; CHEN, W. L.; YOU, W. S.; WANG, E. B.; Two new sandwich-type tungstobismuthates constructed from trivacant Keggin units, estertin and transition metals; *Inorganic Chemistry Communications*; vol. 17; pg 151-154; 2012.
- WEAKLEY, T. J. R.; MALIK, S. A.; Heteropolyanions containing two different heteroatoms – I; *Journal Inorganic Nuclear Chemistry*; vol. 29; pg. 2935-2944; 1967.
- WEBER, J. M; Ionic radii in crystals; In: LIDE, D. R. (Ed.); *CRC Handbook of chemistry and physics*; 85th Ed; New York; CRC Press; pg. 12-15; 2004.
- WIBERG, E. WIBERG, N. HOLLEMAN, A. F.; *Inorganic chemistry*; Academic Press; cap. 15; pg. 908; 2001.
- WORLD FREIGHT RATES; Freight Calculator. Disponível em: <<http://worldfreightrates.com/en/freight>>. Acesso em: 12 de julho de 2015.
- XIN, F.; POPE, T. M.; Lone-pair-induced chirality in polyoxotungstate structures: tin(II) derivatives of a-type $XW_9O_{34}^{n-}$ (X = P, Si). Interaction with amino acids; *J. Am. Chem. Soc.*; vol. 188.; n. 33.; pg. 7731-7736.
- ZHOU, Y.; CHEN, G.; LONG, Z.; WANG, J.; Recent advances in polyoxometalate-based heterogeneous catalytic materials for liquid-phase organic transformations; *RSC Advances*; vol. 4; n. 79; pg 42092-42113; 2014.
- MORI, H-O.; MIZUNO, N.; MISONO, M.; Factors controlling the selectivity of the oxidation of acetaldehyde over heteropoly compounds; *Journal of Catalysis*; vol. 131; pg. 133-142; 1991.