

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JACIOMAR ALVES TAVARES

**CRISTALIZAÇÃO E SEPARAÇÃO DE KCl A PARTIR
DE CARNALITA: SÍNTESE DE PROCESSO,
SIMULAÇÃO E VIABILIDADE ECONÔMICA.**

São Carlos – SP
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JACIOMAR ALVES TAVARES

**CRISTALIZAÇÃO E SEPARAÇÃO DE KCl A PARTIR
DE CARNALITA: SÍNTESE DE PROCESSO,
SIMULAÇÃO E VIABILIDADE ECONÔMICA.**

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

Orientador: Prof. Dr. Marco Giulietti (*in memoriam*)
Orientador: Prof. Dr. André Bernardo

São Carlos – SP
2018

"Cada pessoa que passa em nossa vida, passa sozinha, é porque cada pessoa é única e nenhuma substitui a outra. Cada pessoa que passa em nossa vida passa sozinha, e não nos deixa só, porque deixa um pouco de si e leva um pouquinho de nós. Essa é a mais bela responsabilidade da vida e a prova de que as pessoas não se encontram por acaso."

Charles Chaplin

"A vida é uma peça de teatro que não permite ensaios. Por isso cante, ria, dance, chore e viva intensamente cada momento, antes que a cortina se feche e a peça termine sem aplausos."

Charles Chaplin

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.”

Cora Coralina

“A verdadeira coragem é ir atrás de seu sonho mesmo quando todos dizem que ele é impossível.”

Cora Coralina

Alves Tavares, Jaciomar

CRISTALIZAÇÃO E SEPARAÇÃO DE KCl A PARTIR DE
CARNALITA: SÍNTESE DE PROCESSO, SIMULAÇÃO E VIABILIDADE
ECONÔMICA. / Jaciomar Alves Tavares. -- 2018.

188 f. : 30 cm.

Tese (doutorado)-Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos,
São Carlos

Orientador: André Bernardo

Banca examinadora: André Bernardo, João Paulo Silva Queiroz, Luiz
Fernando de Moura, Silas Derenzo, Wagner Aldeia

Bibliografia

1. Carnalita. 2. Cloreto de Potássio. 3. Cristalização. I. Orientador. II.
Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

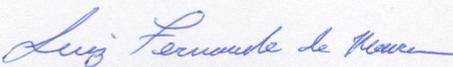
DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

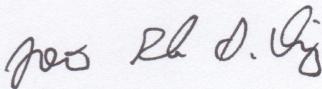
Bibliotecário(a) Responsável: Ronildo Santos Prado – CRB/8 7325

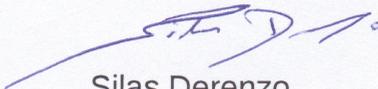
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE JACIOMAR ALVES TAVARES APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 21 DE FEVEREIRO DE 2018.

BANCA EXAMINADORA:


André Bernardo
Orientador, UFSCar


Luiz Fernando de Moura
UFSCar


João Paulo Silva Queiroz
UFSCar


Silas Derenzo
IPT


Wagner Aldeia
IPT

À minha família.

Aos meus amigos.

À minha esposa Carol e meu filho Luís Felipe.

Aos meus pais Jassy e Evangelina.

Aos meus irmãos Carmélia e Carlos.

Aos meus mestres e amigos Prof. Marquito (in memoriam), Prof. Andre e Prof. Moura.

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Dr. Marco Giulietti (in memoriam – 2015) e Dr. Andre Bernardo pelas orientações, pela sua amizade e pela sua dedicação para que eu realizasse o meu trabalho de pesquisa, e pudesse, também, ampliar meus conhecimentos. Ao Prof. Dr. Luiz Fernando de Moura, pela sua amizade, seus conselhos e sua contribuição no desenvolvimento da tese.

Aos funcionários da PPGEQ/UFSCar.

Aos professores da PPGEQ/UFSCar pelo apoio e incentivo.

Aos amigos que fiz durante esse período em São Carlos.

Aos meus irmãos Carmélia Alves Tavares e Carlos Omar Alves pela amizade e apoio em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais Jassy Rodrigues Tavares e Evangelina Alves dos Santos Tavares por terem me dado a vida, apoio e educação. *“Sem vocês não teria conseguido e agradeço a Deus por estarem vivos e ao meu lado”*.

Aos meus Avós que sempre me apoiaram, e em especial a meu Avô materno Antônio Cordeiro dos Santos e minha Avó materna Jorcelina Tavares que por vontade de Deus não estão mais entre nós, nesse momento muito feliz da minha vida e com certeza da deles também.

Aos meus tios, tias e primos pelo apoio e incentivo.

O meu muito obrigado.

RESUMO

Devido à crescente demanda de potássio no Brasil, torna-se factível a exploração de carnalita, a fim de suprir parte da necessidade nacional desse metal alcalino, cujas reservas de matéria-prima - neste caso, a silvinita - apresentam-se em exaustão e, portanto, em risco iminente de escassez. Desta forma, com base em dados teóricos e práticos disponíveis na literatura, este trabalho propôs desenvolver, simular e verificar a viabilidade econômica do processo de dissolução e cristalização do cloreto de potássio (KCl) a partir do minério carnalita. Por meio de métodos aplicados e observação dos resultados, verificou-se que a reconstrução do diagrama do sistema KCl-NaCl-MgCl₂-H₂O (Hoffman, 2004) e a obtenção de sua equação representativa apresentou resultados positivos, constatados durante a comparação entre valores calculados na equação e valores coletados do diagrama original. Outro fator importante na obtenção da equação é que ela possibilita os cálculos das concentrações de cloreto de potássio (KCl) e cloreto de magnésio (MgCl₂) em várias temperaturas, de 0°C a 105°C, o que é mais impreciso a partir da interpolação do diagrama limitado às temperaturas descritas. O processo proposto proporcionou mais de 85% de cristalização de cloreto de potássio, demonstrando seu desempenho superior, em comparação com os procedimentos existentes. Neste trabalho desenvolveu-se a simulação de 3 trajetórias de processos, com todas as suas variáveis e resultados. Estas, apresentaram-se eficazes para estudos de determinação de processos de cristalização de cloreto de potássio (KCl) e suas viabilidades econômicas, uma vez que no Brasil a situação é de um mercado com grande demanda e possibilidade de expansão, por se tratar de um país agrícola e em pleno desenvolvimento de tecnologias para ampliação de produção, o que pode significar uma crescente demanda de cloreto de potássio (KCl) como fertilizante. A melhor configuração (maior produção) simulada, proporciona uma taxa de retorno de 93,71% do capital investido em um ano.

Palavras-chave: Carnalita; Cloreto de Potássio; Cristalização, Síntese de Processos, Viabilidade Econômica.

ABSTRACT

Due to the increasing demand for potassium in Brazil, it is feasible to exploit carnallite in order to supply part of the national need for this alkali metal, whose reserves of raw material - in this case sylvite - are depleted and, therefore, at imminent risk of scarcity. This work proposes to develop, simulate and verify the economic feasibility of the process of dissolution and crystallization of potassium chloride (KCl) from the Carnallite ore, based on theoretical and practical data available in the literature. By means of applied methods and observation of the results, it was verified that the reconstruction of the system diagram KCl-NaCl-MgCl₂-H₂O (Hoffman, 2004) and the obtaining of its representative equation presented positive results, verified during the comparison between values calculated in the equation and values collected from the original diagram. Another crucial factor in obtaining the equation is that it makes it possible to calculate the concentrations of potassium chloride (KCl) and magnesium chloride (MgCl₂) at various temperatures, from 0°C to 105°C, which is more imprecise from the interpolation of the limited diagram temperatures. The proposed process provided more than 85% crystallization of potassium chloride, demonstrating its superior performance compared to existing procedures. In this work the simulation of 3 process trajectories was developed, with all its variables and results. These were effective for studies of the determination of the crystallization processes of potassium chloride (KCl) and its economic feasibility, since in Brazil the situation is of a market with great demand and possibility of expansion, an agricultural country and in full development of technologies to expand production, which may mean an increasing demand for potassium chloride (KCl) as fertilizer. The best simulated configuration (higher yield) provides a return rate of 93.71% of the capital invested in a year.

Keywords: Carnallite, potassium chloride, crystallization, process synthesis, economic feasibility.

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	xiv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo.....	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Potássio.....	5
2.2 Exploração do Potássio.....	11
2.3 Termodinâmica das Soluções.....	16
2.3.1 Leis das Soluções – Raout e Henry.....	16
2.3.2 Atividade da Solução.....	18
2.3.3 Solubilidade.....	22
2.3.4 Efeito da Temperatura na Solubilidade.....	25
2.4 Cristalização de Cloreto de Potássio.....	31
2.4.1 Simulação Termodinâmica para processo de Cristalização de Sais.....	33
2.5 Processos Industriais de Cristalização de Cloreto de Potássio (KCl).....	45

2.6	Processos Patenteados de Cristalização do Cloreto de Potássio (KCl) a partir da Carnalita.....	60
3	MÉTODOS.....	72
3.1	Simulação dos Processos.....	72
3.2	Reconstrução do Diagrama.....	74
3.3	Viabilidade Econômica do Processo.....	75
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	85
4.1	Reconstrução do Diagrama de Hoffman e Obtenção da sua Equação Representativa.....	85
4.2	Fluxograma do Processo de Cristalização do Cloreto de Potássio (KCl)	102
4.3	Simulação do Processo de Cristalização do Cloreto de Potássio (KCl)	106
4.4	Balanço Material.....	109
4.5	Balanço Energia.....	123
4.6	Viabilidade Econômica do Processo.....	126
5	CONCLUSÕES.....	138
6	SUGESTÕES.....	141
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	142
8	ANEXO A.....	145

9 APÊNDICE B.....	151
10 APÊNDICE C.....	187

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Exportação mundial de K_2O dos continentes.	10
Figura 2.2 -	Demanda mundial de K_2O dos continentes.	10
Figura 2.3 -	Produção e importação de potássio pelo Brasil.	11
Figura 2.4 -	Sistema de mineração por dissolução com tubo concêntrico e revestimento de cimento na parede do poço.	13
Figura 2.5 -	Planta do Sistema de mineração por dissolução da carnalita.	14
Figura 2.6 -	Fase de lixiviação de cárter que dura 30 dias.	15
Figura 2.7 -	Fase de lixiviação de rebaixo que dura 120 dias.	15
Figura 2.8 -	Fase lixiviação por mineração de sucessivos cortes com duração de 2 anos.	16
Figura 2.9 -	Curvas de solubilidade para cloreto de potássio em água. E = ponto eutético: gelo - solução de cloreto de potássio.	24
Figura 2.10 -	Solubilidade isotérmica para o sistema (em % mássica) $LiCl-MgCl_2-H_2O$ a $0^\circ C$, (\square ,); a $25^\circ C$, (Δ , -·-·-); a $50^\circ C$, (x, ----); e a $70^\circ C$, (\circ , ——).	27
Figura 2.11 -	Solubilidade isotérmica para o sistema (em % mássica) $NH_4Cl-MgCl_2-H_2O$ a $25^\circ C$, (\square ,); a $50^\circ C$, (Δ , -·-·-); a $60^\circ C$, (x, ----); e a $115^\circ C$, (\circ , ——).	27
Figura 2.12 -	Solubilidade isotérmica para o sistema (em % mássica) $KCl-MgCl_2-H_2O$ a $0^\circ C$, (\square ,); a $25^\circ C$, (Δ , -·-·-); a $50^\circ C$, (x, ----); e a $75^\circ C$, (\circ , ——).	28
Figura 2.13 -	Solubilidade isotérmica para o sistema (em % mássica) $RbCl-MgCl_2-H_2O$ a $25^\circ C$, (Δ , -·-·-); a $50^\circ C$, (x, ----); e a $100^\circ C$, (\circ , ——)	28
Figura 2.14 -	Solubilidade isotérmica para o sistema (em % mássica) $NH_4Br-MgBr_2-H_2O$ a $0^\circ C$, (\square ,); a $25^\circ C$, (\blacktriangle , -·-·-); a $50^\circ C$, (x, ----); e a $75^\circ C$, (\circ , ——).	29
Figura 2.15 -	Solubilidade isotérmica para o sistema (em % mássica) $KBr-MgBr_2-H_2O$ a $0^\circ C$, (Δ , -·-·-); a $25^\circ C$, (x, ----); e a $50^\circ C$, (\circ , ——).	29

Figura 2.16 -	Solubilidade isotérmica para o sistema (em % mássica) RbBr-MgBr ₂ -H ₂ O a 25°C, (x, ----); e a 50°C, (o, —).	30
Figura 2.17 -	Solubilidade isotérmica para o sistema (em % mássica) CsBr-MgBr ₂ -H ₂ O a 25°C, (x, ----); e a 50°C, (o, —).	30
Figura 2.18 -	Diagrama da fase metaestável do sistema ternário KCl + MgCl ₂ + H ₂ O a 323,15 K: •, pontos experimentais da região metaestável; —, curva isotérmica metaestável.	31
Figura 2.19 -	Diagrama da fase metaestável do sistema ternário KCl + RbCl + H ₂ O a 323,15 K: •, pontos experimentais da região metaestável; —, curva isotérmica metaestável.	32
Figura 2.20 -	(a) Diagrama da salmoura do lago Chott El Jerid com a sequência de cristalização: composição de sais. (b) Diagrama da salmoura do lago Chott El Jerid com a sequência de cristalização: teor de água.	34
Figura 2.21 -	Projeção sobre os planos X _K e X _M para solubilidade do NaCl.	37
Figura 2.22 -	Interseção entre o plano vertical (0, c, α, β, γ, δ) e (O, S ₁).	38
Figura 2.23 -	Projeção da composição salina (NC, X _M , Y _S). Interseção do campo de cristalização do NaCl com os pontos 0, S ₂ .	39
Figura 2.24 -	Solubilidade isotérmica a 25°C para o sistema MX-M'X'-H ₂ O e MgCl ₂ .6H ₂ O - MgBr ₂ .6H ₂ O-H ₂ O.	43
Figura 2.25 -	Solubilidade isotérmica a 25°C para o sistema RbCl-CsCl-MgCl ₂ -H ₂ O em íons equivalentes (Christov et. al., 1994)..	44
Figura 2.26 -	Solubilidade isotérmica a 25°C para o sistema RbCl-KCl-MgCl ₂ -H ₂ O em íons equivalentes.	44
Figura 2.27 -	Solubilidade isotérmica a 25°C para o sistema RbCl-RbBr-MgCl ₂ -MgBr ₂ -H ₂ O em íons equivalentes	45
Figura 2.28 -	Fluxograma de um processo de lixiviação quente.	46
Figura 2.29 -	Sistema K ₂ Cl ₂ - MgCl ₂ - H ₂ O (sem escala) representando as coordenadas de Van't Hoff.	48
Figura 2.30 -	Sistema quaternário (K ₂ Cl ₂ - MgCl ₂ - Na ₂ Cl ₂ - H ₂ O) saturado com NaCl.	49

Figura 2.31 -	Lixiviação com a remoção de salmoura – a), b) lixiviação parafuso com elevadores de drenagem; Centrifuga de tela vibratória; d) Clarificador a quente; e) filtro rotativo.	51
Figura 2.32 -	Lixiviação - Processo de cristalização para produção de cloreto de potássio (KCl) – a) Triturador; b) Peneira; c) Tanque Lixiviador; d) Sedimentador; e) Centrifugador; f) Trocador de Calor; g) Injetor de Vapor; h) Condensador Barométrico; i) Cristalizador por resfriamento a vácuo; j) Secador.	52
Figura 2.33 -	Oito fases do cristalizador horizontal – a) Condensador da superfície; b) Condensador barométrico; c) Tanque de água quente; d) Ciclone; e) Centrifugador; f) Tanque de filtrado; g) Tanque de agitação de lodo.	53
Figura 2.34 -	Evaporadores com base cônicas - planta de cristalizador com oito fases de evaporação: a) condensadores de superfície, b) condensadores barométricos, c) Tanque de coleta do condensador barométrico; d) Tanque coletor de salmoura dos evaporadores g1 a g4, e) Tanque de água do condensador barométrico, f) Bombas; g1 a g8) Evaporadores.	54
Figura 2.35 -	Cristalizador Oslo.	55
Figura 2.36 -	Cristalizador DTB.	56
Figura 2.37 -	Detalhamento do 1º núcleo de processamento da carnalita.	57
Figura 2.38 -	Projeção sobre Detalhamento do 2º núcleo de processamento da carnalita.	58
Figura 2.39 -	Detalhamento do 3º núcleo de processamento da carnalita.	59
Figura 2.40 -	Fluxograma do processo de preparação da solução	61
Figura 2.41 -	Fluxograma do processo onde mostra as operações de precipitação dos sais e evaporação da água.	62
Figura 2.42 -	Fluxograma do processo onde mostra as operações unitárias de separação dos sais.	63
Figura 2.43 -	Fluxograma do processo onde mostra as operações unitárias de preparação da solução com baixa concentração de cloreto de magnésio (MgCl ₂).	64
Figura 2.44 -	Fluxograma do processo onde mostra as operações unitárias de cristalização do cloreto de potássio (KCl) com baixa concentração de	65

	cloreto de magnésio ($MgCl_2$).	
Figura 2.45 -	Fluxograma do processo onde mostra as operações unitárias de secagem e compactação do cloreto de potássio (KCl).	66
Figura 2.46 -	Fluxograma do processo de produção de cloreto de potássio (KCl) e cloreto de magnésio ($MgCl_2$) a partir da carnalita.	67
Figura 2.47 -	Fluxograma do processo de produção de cloreto de potássio (KCl) e cloreto de sódio (NaCl) a partir da carnalita.	68
Figura 2.48 -	Fluxograma do processo de produção de cloreto de potássio (KCl) a partir da carnalita.	69
Figura 2.49 -	Fluxograma do processo de produção de cloreto de potássio (KCl) a partir da carnalita e desenvolvido pela Vale S.A.	70
Figura 3.1 -	Cópia do diagrama KCl- $MgCl_2$ - H_2O saturado de NaCl em função da temperatura utilizado para coleta dos valores das concentrações.	75
Figura 4.1 -	Recriação do diagrama de fases do sistema KCl- $MgCl_2$ - H_2O com NaCl saturado.	86
Figura 4.2 -	Diagrama original do sistema KCl- $MgCl_2$ - H_2O saturado de NaCl em função da temperatura.	87
Figura 4.3 -	Parte do Diagrama de fases do sistema KCl- $MgCl_2$ - H_2O com NaCl saturado - Recriado até o equilíbrio da solução com os sólidos carnalita e cloreto de potássio (KCl).	88
Figura 4.4 -	Linhas do Diagrama de fases do sistema KCl- $MgCl_2$ - H_2O com NaCl e KCl saturado à 10 °C, 25 °C, 35 °C, 55 °C, 75 °C, 90 °C e 105 °C, recriada até a linha de equilíbrio da solução com os sólidos carnalita e cloreto de potássio (KCl) - Linha da diagonal cortando a origem representa a dissolução da carnalita – Equações das regressões polinomial.	90
Figura 4.5 -	Linha do Diagrama de fases do sistema KCl- $MgCl_2$ - H_2O com NaCl saturado – Equilíbrio da solução com os sólidos carnalita e cloreto de potássio (KCl) - Cloreto de Potássio (KCl) x Temperatura (°C).	91
Figura 4.6 -	Linha do Diagrama de fases do sistema KCl- $MgCl_2$ - H_2O com NaCl saturado – Equilíbrio da solução com os sólidos carnalita e cloreto de potássio (KCl) - Cloreto de Magnésio ($MgCl_2$) x Temperatura (°C).	91

Figura 4.7 -	Linha do Diagrama de fases do sistema KCl-MgCl ₂ -H ₂ O com NaCl saturado – Dissolução da Carnalita em função da Temperatura (°C).	92
Figura 4.8 -	Linha do Diagrama de fases do sistema KCl-MgCl ₂ -H ₂ O com NaCl saturado – Dissolução da Cloreto de Potássio (KCl) em função da Temperatura (°C).	93
Figura 4.9 -	Linha do Diagrama de fases do sistema KCl-MgCl ₂ -H ₂ O com NaCl saturado – Dissolução da Cloreto de Magnésio (MgCl ₂) em função da Temperatura (°C).	93
Figura 4.10 -	Regressão linear dos coeficientes lineares em função da temperatura obtidos das regressões lineares realizadas no diagrama de Hoffman.	96
Figura 4.11 -	Regressão linear dos coeficientes angulares em função da temperatura obtidos das regressões lineares realizadas no diagrama de Hoffman.	96
Figura 4.12 -	Regressão dos coeficientes c em função da temperatura obtidos das regressões polinomiais realizadas no diagrama de Hoffman.	97
Figura 4.13 -	Valores obtido no gráfico versus os calculados na equação para temperatura de 10°C.	99
Figura 4.14 -	Valores obtido no gráfico versus os calculados na equação para temperatura de 25°C.	99
Figura 4.15 -	Valores obtido no gráfico versus os calculados na equação para temperatura de 35°C.	100
Figura 4.16 -	Valores obtido no gráfico versus os calculados na equação para temperatura de 55°C.	100
Figura 4.17 -	Valores obtido no gráfico versus os calculados na equação para temperatura de 75°C.	101
Figura 4.18 -	Valores obtido no gráfico versus os calculados na equação para temperatura de 90°C.	101
Figura 4.19 -	Valores obtido no gráfico versus os calculados na equação para temperatura de 105°C.	102
Figura 4.20 -	Fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) no 1º núcleo – a: Poço da carnalita; b: Tanque de Salmoura; c: Evaporador; d: Cristalizador; e: Centrifugadora; f: Secador; g: Trocador	103

de Calor e Caldeira.

- Figura 4.21 - Fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) no 2º núcleo – h: Evaporador; i: Cristalizador; j: Centrifugadora; k: Cristalizador; l: Centrifugadora; m: Cristalizador; n: Centrifugadora; o: Secador; p: Secador. 104
- Figura 4.22 - Fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) no 1º e 2º núcleos – a: Poço da carnalita; b: Tanque de Salmoura; c: Evaporador; d: Cristalizador; e: Centrifugadora; f: Secador; g: Trocador de Calor e Caldeira; h: Evaporador; i: Cristalizador; j: Centrifugadora; k: Cristalizador; l: Centrifugadora; m: Cristalizador; n: Centrifugadora; o: Secador; p: Secador. 105
- Figura 4.23 - Trajetória 1 - Parte do Diagrama de fases do sistema KCl-MgCl₂-H₂O com NaCl saturado - Recriado até o equilíbrio da solução com os sólidos carnalita e cloreto de potássio (KCl) com a trajetória do processo desenvolvido. 108
- Figura 4.24 - Trajetória 2 - Parte do Diagrama de fases do sistema KCl-MgCl₂-H₂O com NaCl saturado - Recriado até o equilíbrio da solução com os sólidos carnalita e cloreto de potássio (KCl) com a trajetória do processo desenvolvido – Dissolução da carnalita a 35°C. 108
- Figura 4.25 - Trajetória 3 - Parte do Diagrama de fases do sistema KCl-MgCl₂-H₂O com NaCl saturado - Recriado até o equilíbrio da solução com os sólidos carnalita e cloreto de potássio (KCl) com a trajetória do processo desenvolvido – Dissolução da carnalita a 25°C sem cristalizar a carnalita sintética no processo. 109
- Figura 4.26 - Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 1º núcleo com base de cálculo de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) na trajetória 1. 112
- Figura 4.27 - Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 1º núcleo com base de cálculo de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) na trajetória 2. 113

Figura 4.28 -	Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 1º núcleo com base de cálculo de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K ₂ Cl ₂) na trajetória 3.	114
Figura 4.29 -	Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 2º núcleo com base de cálculo de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K ₂ Cl ₂) no 1º núcleo – trajetória 1.	120
Figura 4.30 -	Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 2º núcleo com base de cálculo de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K ₂ Cl ₂) no 1º núcleo – trajetória 2.	121
Figura 4.31 -	Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 2º núcleo com base de cálculo de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K ₂ Cl ₂) no 1º núcleo – trajetória 3.	122
Figura 4.32 -	Balanço de energia do processo com base de cálculo de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K ₂ Cl ₂) – Trajetória 1.	124
Figura 4.33 -	Balanço de energia do processo com base de cálculo de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K ₂ Cl ₂) – Trajetória 2.	125
Figura 4.34 -	Balanço de energia do processo com base de cálculo de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K ₂ Cl ₂) – Trajetória 3	125
Figura 4.35 -	Regressão potencial do custo do secador rotativo em função da capacidade de secagem.	126
Figura 4.36 -	Regressão polinomial do custo da caldeira em função da capacidade de gerar vapor	127
Figura 4.37 -	Regressão potencial do custo de tanques em função da capacidade volumétrica.	127
Figura 4.38 -	Regressão potencial do custo da centrífuga em função da capacidade de separação.	128
Figura 4.39 -	Regressão potencial do custo do evaporador em função da capacidade volumétrica.	128
Figura 4.40 -	Regressão potencial do custo do cristalizador em função da capacidade volumétrica.	129
Figura 4.41 -	Regressão polinomial do custo do <i>chiller</i> em função da capacidade mássica.	129

Figura 4.42 -	Custo dos equipamentos para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) para trajetória 1.	130
Figura 4.43 -	Custo dos equipamentos para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) para trajetória 2.	130
Figura 4.44 -	Custo dos equipamentos para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) para trajetória 3.	130
Figura 4.45 -	Custo total da planta no Brasil para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) trajetória 1.	131
Figura 4.46 -	Custo total da planta no Brasil para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) trajetória 2.	131
Figura 4.47 -	Custo total da planta no Brasil para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) trajetória 3.	132
Figura 4.48 -	Custo de matéria-prima e receita para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) para trajetória 1.	132
Figura 4.49 -	Custo de matéria-prima e receita para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) para trajetória 2.	132
Figura 4.50 -	Custo de matéria-prima e receita para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) para trajetória 3.	132
Figura 4.51 -	Custo de mão-de-obra e outros custos para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) para trajetória 1.	133
Figura 4.52 -	Custo de mão-de-obra e outros custos para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) para trajetória 2.	134
Figura 4.53 -	Custo de mão-de-obra e outros custos para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) para trajetória 3.	134
Figura 4.54 -	Gráfico comparativo das taxas de retorno versus produção de cloreto de potássio (KCl) para as 3 trajetórias desenvolvida.	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Minerais de potássio e seus teores equivalentes em peso (%).	7
Tabela 2.2 -	Solubilidade do cloreto de potássio (KCl) em água (H ₂ O).	24
Tabela 2.3 -	Valores calculados e experimentais da solubilidade do Clorocarnalita e Bromocarnalita para temperaturas de 25°C, 50°C e 75°C.	25
Tabela 2.4 -	O sistema ternário MgCl ₂ – KCl - H ₂ O a 35°C (%). (Lightfoot et. al., 1946).	33
Tabela 2.5 -	Sistema quinário de NaCl a 25°C: formula química, nome, símbolo e campo de cristalização de todas as fases solidas coprecipitada com NaCl.	35
Tabela 2.6 -	Solubilidade do NaCl a 25°C em pontos invariáveis.	36
Tabela 2.7 -	Coordenadas dos cruzamentos na área de cristalização do NaCl.	38
Tabela 2.8 -	As coordenadas de partidas e finais de cada etapa e seus respectivos sais precipitados	40
Tabela 2.9 -	Parâmetros binários de Pitzer para MX-H ₂ O e MgX ₂ -H ₂ O, onde M = K, Rb e Cs, e X = Cl e Br em sistema a 25°C.	41
Tabela 2.10 -	Parâmetros ternários de Pitzer para MX- MgX ₂ -H ₂ O, MX- M'X'-H ₂ O e MgCl ₂ .6H ₂ O- MgBr ₂ .6H ₂ O-H ₂ O em sistema a 25°C.	41
Tabela 2.11 -	Valores calculados dos logaritmos do produto de solubilidade (ln K _{ps}).	42
Tabela 3.1 -	Expoente para equação de custo de cada equipamento verso a capacidade.	77
Tabela 3.2 -	Fatores de multiplicação de Lang para estimativa de investimento em capital fixo ou investimento em capital total.	82
Tabela 4.1 -	Equações determinadas pelas regressões lineares para suas respectivas temperaturas e as correlações da regressão linear.	94
Tabela 4.2 -	Cálculo do desvio padrão relativo (DPR) entre os valores obtido na equação desenvolvida e os valores coletados no gráfico de Hoffman para as temperaturas de 25, 35, 55, 75, 90, 105°C.	98
Tabela 4.3 -	Propriedades dos componentes para o balanço material.	119
Tabela 4.4 -	Propriedades dos componentes para o balanço de energia.	123
Tabela 4.5 -	Análise econômica para várias alimentações de Cloreto de Potássio (KCl)	135

– Processo tradicional de cristalização por resfriamento da salmoura concentrada. (KCl).

Tabela 4.6 -	Viabilidade econômica para várias alimentações de Cloreto de Potássio (KCl) – Processo elaborado nesse trabalho para trajetória 1 desenvolvida na figura 4.23.	136
Tabela 4.7 -	Viabilidade econômica para várias alimentações de Cloreto de Potássio (KCl) – Processo elaborado nesse trabalho para trajetória 2 desenvolvida na figura 4.24.	136
Tabela 4.8 -	Viabilidade econômica para várias alimentações de Cloreto de Potássio (KCl) – Processo elaborado nesse trabalho para trajetória 3 desenvolvida na figura 4.25.	137

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

Na natureza, o potássio é o sétimo elemento mais abundante na crosta terrestre, o que corresponde a cerca de 2,4 % em peso. É encontrado somente sob a forma de compostos devido à alta reatividade e afinidade com outros elementos, entre eles, os principais são cloretos e sulfatos, além de outros com teores acima de 10% em vários minerais. Os teores mais elevados do potássio são encontrados nos minerais evaporíticos e nos silicatos de potássio. Embora os silicatos contenham entre 10 e 20% de K_2O equivalente⁽¹⁾ e também sejam abundantes na crosta terrestre, eles não constituem importantes fontes de potássio, pois não são solúveis em água e suas estruturas são de difíceis rompimentos, o que inviabiliza sua mineração. Assim, os depósitos evaporíticos constituem as mais importantes fontes de sais de potássio, pois os sais derivados desses depósitos são solúveis em água e podem ser explorados e processados mais facilmente. Dentre esses depósitos, destacam-se os principais compostos evaporíticos de potássio: silvita (KCl), contendo 63% de K_2O ; carnalita ($KCl.MgCl_2.6H_2O$), contendo 17% de K_2O ; cainita ($KCl.MgSO_4.3H_2O$), contendo 19,3% de K_2O ; langbeinita ($K_2SO_4.2MgSO_4$), contendo 22,7% de K_2O ; polialita ($K_2SO_4.MgSO_4.2CaSO_4.2H_2O$), contendo 15,6% de K_2O ; schoenita ($K_2SO_4.2MgSO_4.4H_2O$), contendo 25,7% de K_2O ; singernita ($K_2SO_4.CaSO_4.H_2O$), contendo 28% de K_2O .

O potássio é conhecido pelo ser humano como fertilizante para as plantas desde a antiguidade. Na história, há referência da sua utilização a partir do século III a.C., em que sua produção vinha de cinzas de madeira e salmouras provenientes de sal marinho. Sabe-se que o potássio é um nutriente mineral essencial para as plantas e animais, o terceiro elemento químico mais abundante no corpo humano, excedido apenas pelo cálcio e pelo fósforo. Mais de 85% do potássio do corpo humano e de outros animais é encontrado em órgãos essenciais, por isso, nem animais nem plantas podem sobreviver sem um suprimento adequado de potássio.

¹Usa-se convencionalmente a unidade “ K_2O equivalente” para expressar o potássio contido, embora esta unidade não expresse a composição química da substância. Fatores de Conversão: KCl puro $\times 0,63177 = K_2O$ equivalente, K_2O equivalente $\times 0,83016 = K$

Em 1840, J. Von Liebig lançou as bases da teoria de fertilizantes minerais em seu artigo “A aplicação da química orgânica na agricultura e fisiologia”, no qual ele diz que o potássio é um dos elementos mais importantes para os vegetais e seres humanos (Ulmann’s, 1974-1984).

Em 1851, as empresas de mineração de Stassfurt, na Alemanha, começaram a explorar os minerais contendo potássio e magnésio, embora eles não fossem utilizados como fertilizantes, mas, em 1861, Adolph Frank desenvolveu um processo para produção de sal de potássio a partir da carnalita para pleno uso como fertilizante, o que levou ao desenvolvimento de outros processos de mineração do potássio e à busca de novas minas de exploração, chegando ao número de 198, em 1918 (Ulmann’s, 1974-1984). Desde então e até o início da década de 30, antes da Segunda Guerra Mundial, conferiram à Alemanha a hegemonia desse mercado em tecnologia e produção dos fertilizantes à base de potássio. Em 1931, a União Soviética começou a produção de potássio para utilização como fertilizante, mas, só em 1963, tornou-se a maior produtora mundial. Hoje, a Rússia – membro da antiga União Soviética – é o segundo maior produtor e detém a segunda maior reserva mundial de potássio, com 35,6% em termos de K_2O do mundo. Nos Estados Unidos, a produção de potássio começou durante a Primeira Guerra Mundial porque o país não podia comprar mais da Alemanha. Contudo, por não ter grandes reservas, aconteceu que a produção foi diminuindo e o Canadá, seu vizinho, tornou-se o maior fornecedor de fertilizante de potássio do mundo, uma vez que o país tem a maior reserva mundial de potássio, que gira em torno de 47,5% em termos de K_2O , fato que o tornou, após a queda da União Soviética, o maior produtor e exportador mundial de fertilizante a base de potássio.

O hemisfério sul é escasso em depósitos de potássio. As reservas desse metal alcalino conhecidas no Brasil, em termos de K_2O , são estimadas na ordem de 16 bilhões de toneladas, distribuídas nas regiões norte e nordeste do Brasil, onde há maior concentração no estado de Sergipe, descoberta em 1963, durante a procura por petróleo na região. Tal reserva de potássio é estimada em, aproximadamente, 14.400 milhões de toneladas de carnalita e 482,6 milhões de toneladas de silvinita com teores médios de, aproximadamente, 8,31 % e 10,40 % de K_2O contido, respectivamente. Esses depósitos encontram-se nos municípios de Carmópolis, Santa Rosa de Lima e Rosário do Catete, em sub-bacias evaporíticas de Taquari-Vassouras e Santa Rosa de Lima, e também nos municípios de Japaratuba e Capela, em Sergipe. No estado Amazonas, a reserva estimada de potássio é de aproximadamente, 1.008,1

milhões de toneladas de silvinita, com teor médio de 18,47 % de K_2O equivalente (DNPM, 2012). Esses depósitos encontram-se no município de Nova Olinda do Norte. Destas reservas, há apenas uma em operação: a de Taquari-Vassouras, no estado de Sergipe, desde 1985. Em 2012, essa reserva atendeu apenas cerca de 7,60% do consumo interno, o que corresponde a 1% da produção mundial. Em virtude da pequena produção interna, comparada à demanda interna pelo produto, o Brasil situa-se, no contexto mundial, como grande importador de potássio, tendo como principais fornecedores em 2015, o Canadá, com 26,60%, Bielorrússia, com 25,60%, Rússia, com 18,35% e Alemanha com 12,86% (DNPM, 2015). Em termos mundiais, mais de 95% da produção de potássio é usada como fertilizante, sendo que 90% dessa produção está na forma de cloreto de potássio (KCl), o restante é consumido pela indústria química (DNPM, 2012).

Devido à crescente demanda de potássio no país, torna-se impreterível a exploração de carnalita, a fim de suprir parte da necessidade nacional desse metal alcalino, cujas reservas de silvinita apresentam-se em exaustão e, portanto, em risco iminente de escassez.

O Consumo Aparente (produção + importação – exportação) gira em torno de 5,73 milhões de toneladas de K_2O equivalente; esse valor menos a produção de 0,30 milhões de toneladas de K_2O equivalente, o que resulta num déficit de demanda interna de 5,43 milhões de toneladas de K_2O equivalente (DNPM, 2015), fato que demonstra que, no Brasil, há grande possibilidade de crescimento interno para produção de potássio.

O processo de produção de KCl a partir de carnalita inicia-se pela dissolução com injeção de água quente por um sistema de perfuração no interior do leito do depósito. Essa solução formada com a injeção da água tem sua composição analisada em função da temperatura da dissolução de modo a otimizar a dissolução do minério. A dissolução da carnalita forma uma solução concentrada em cloreto de potássio (KCl), cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de magnésio ($MgCl_2$) que, em seguida, é bombeada para a superfície em um tanque de salmoura, de onde ocorrerá a alimentação para o processo de cristalização e separação dos cristais do cloreto de potássio (KCl).

O processo de lixiviação da carnalita tem três desvantagens quando comparado com o da silvinita: 1° - A solubilidade será menor porque está com grande quantidade de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), assim para extrair uma dada quantidade de cloreto de potássio (KCl) será preciso de mais solução e energia, se comparado com o processo da silvinita; 2° -

Com grande quantidade de cloreto de magnésio ($MgCl_2$) e sulfato de magnésio ($MgSO_4$), podem ser introduzidos resíduos nos cristais de cloreto de potássio (KCl) e incrustações nos equipamentos por cristalização indesejada nesses equipamentos; 3º - Outra desvantagem é a cristalização do cloreto de sódio (NaCl) junto com cloreto de potássio (KCl) quando resfriados à vácuo, formando cloreto de potássio (KCl) com pouco mais de 40% de K_2O , o que torna insuficiente para uso em fertilizantes, que precisam de um teor mínimo de 60% de K_2O em cloreto de potássio (KCl). Uma alternativa para resolver esse problema seria a adição de água no resfriamento a vácuo, o que impediria a cristalização do cloreto de sódio (NaCl), em consequência, causaria a diminuição do rendimento. Para evitar essa diminuição do rendimento, é necessário evaporar a água dos licores do processo (Ulmann's, 1974-1984).

1.1.Objetivos

Este trabalho acadêmico propõe desenvolver um novo processo de produção de cloreto potássio a partir de carnalita. Especificamente, este trabalho propõe desenvolver, simular e verificar a viabilidade econômica do processo de dissolução e cristalização do cloreto de potássio (KCl) a partir do minério carnalita, com base em dados teóricos e práticos disponíveis na literatura.

CAPITULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica foi elaborada e direcionada para os seguintes tópicos: potássio, exploração do potássio, termodinâmica das soluções, cristalização de sais e processos industriais de cristalização de sais.

2.1 Potássio

O potássio é um dos elementos mais importantes da natureza e um dos dez mais abundantes na crosta terrestre, encontrado somente sob a forma de compostos. Ele é, principalmente, formado por cloretos e sulfatos, além de outros com teores acima de 10 % em centenas de minerais.

Desde a antiguidade, a importância do potássio é reconhecida como fertilizante para as plantas. Há referência da utilização do potássio desde o século III a.C., quando sua produção consistia na obtenção de K_2CO_3 , chamada à época de *potash*, por ser obtido a partir de cinzas de madeira e salmouras provenientes de sal marinho (Nascimento et al., 2008).

No final do século XIX, em 1851, o mineral carnalita, contendo cloretos de potássio e magnésio, começou a ser explorado nas minas de Stassfurt, na Alemanha, embora naquela época a sua aplicação não fosse ainda para fertilização de solos agrícolas. Entretanto, após dez anos, Adolph Frank desenvolveu um processo para produção de sal de potássio a partir da carnalita, para pleno uso como fertilizante (Schultz et al., 1993). Desde então e até o início da década de 30, século passado, conferiu-se à Alemanha a hegemonia do mercado em tecnologia e produção dos fertilizantes potássicos.

O início da 1ª Guerra Mundial e interrupção das exportações alemãs levou os Estados Unidos a iniciarem a produção industrial do sal de potássio, bem como pesquisas

sobre novas fontes desse metal, o que levou à descoberta de extensos depósitos em Carlsbad, Novo México, em 1921, que corresponde a cerca de 77 % da produção americana, embora ainda insuficiente para atendimento da demanda interna (Nascimento et al., 2008).

O mais importante depósito de sais de potássio na América do Norte foi descoberto em Saskatchewan, no Canadá, durante a 2ª Guerra Mundial. Mas fez-se necessário solucionar problemas decorrentes da localização da jazida, cujo minério se encontrava a grandes profundidades e próxima de lençóis freáticos na região de extração, problemas estes que só foram solucionados em 1960 quando as minas entraram em operação (Nascimento et al., 2008). Na atualidade, o Canadá é o maior produtor mundial de sais de potássio.

No hemisfério sul, encontram-se poucas minas por tratar-se de uma região pobre em potássio. Por exemplo: no Brasil, há apenas uma mina em operação e ela fica na região nordeste do país, localizada no estado de Sergipe, em Taquari-Vassouras. Essa mina entrou em operação em 2007, com uma produção anual de 471 mil toneladas de K_2O , o que representa 11 % da demanda nacional.

O potássio é um dos mais importantes minerais para agricultura brasileira por causa das características do solo. A proporção média de consumo de alguns minerais - como pode ser visto a seguir: N: P_2O_5 : K_2O foi de [1: 1,5: 1,7] – se comparado a outros grandes produtores de alimentos tais como China, EUA e França, possui uma relação, respectivamente, de [1: 0,4: 0,6], [1: 0,4: 0,4] e [1: 0,4: 1,0], enquanto a média mundial é de [1: 0,4: 0,3] (Nascimento et al., 2008). Ou seja, a relação de proporção de potássio com o nitrogênio é bem superior aos outros produtores mundiais de alimentos.

As principais funções do potássio na agricultura são (Nascimento et al., 2008):

- I. Ativadora da catálise biológica e enzimas e promotora do metabolismo do N e da síntese de proteínas, nas plantas verdes;
- II. Reguladora da osmose, absorção e perda de água;
- III. Promotora da síntese do açúcar e da sua ida para os tecidos de armazenagem.

O potássio está presente em diversos minerais, na sua maioria com presença significativa na rede cristalina, mas apenas um pequeno número é constituído por cloretos e/ou sulfatos, que são considerados de interesse econômico devido, principalmente, ao conteúdo de potássio e à sua fácil solubilização. Embora os feldspatos constituam o mais abundante grupo de minerais da crosta terrestre e que, na sua maioria, apresentam teores elevados de

potássio, não são considerados minerais de minério pela dificuldade de extração do potássio (Nascimento et al., 2008). Assim, apenas a carnalita ($\text{KCl.MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$) e a silvita (KCl) são largamente processadas como minerais de potássio, outros, menos explorados, são os sulfatos langbeinita ($\text{KMg}_2(\text{SO}_4)_3$), polihalita ($\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4.2\text{H}_2\text{O}$) e kainita ($4\text{KCl}.4\text{MgSO}_4.11\text{H}_2\text{O}$). Na sua maioria, o potássio está em rede cristalina, o que o torna insolúvel e o processo para dissolução só é possível a partir de forte ataque químico acompanhado de tratamento térmico, em virtude desses processos não são considerados minerais de minério (Nascimento et al., 2008).

A Tabela 2.1 apresenta os principais e mais comuns cloretos e sulfatos de potássio.

Tabela 2.1 – Minerais de potássio e seus teores equivalentes em peso (%).

Minerais	Fórmula	Teores Equivalentes (%)			
		K	KCl	K ₂ O	K ₂ SO ₄
Silvita*	KCl	52,44	100,00	63,17	-
Carnalita*	KCl.MgCl ₂ .6H ₂ O	14,07	26,83	16,95	-
Silvinita*	KCl + NaCl	-	-	10-35	-
Kainita**	KCl.MgSO ₄ .3H ₂ O	15,71	29,94	19,26	-
Arcanita	K ₂ SO ₄	44,88	-	54,06	100,00
Glaserita	3K ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄	35,29	-	42,51	78,63
Langbeinita**	K ₂ SO ₄ .2MgSO ₄	18,84	-	22,69	41,99
Leonita	K ₂ SO ₄ .2MgSO ₄ .4H ₂ O	21,33	-	25,69	47,52
Polyhalita**	K ₂ SO ₄ . MgSO ₄ .2CaSO ₄ .2H ₂ O	12,97	-	15,62	28,90

*Principais minerais de minério **Minerais de minério secundários

Fonte: Harben (1995).

Os depósitos desses minérios foram formados na Era Paleozóica superior, nos períodos Permiano (345 a 280 M.a.) e Devoniano (435 a 395 M.a.). Um dos prováveis mecanismos de formação dessas camadas de sais com espessuras consideráveis foi o fato de a água dos rios transportar diversos sais solúveis e, ao desaguardarem em mares fechados, passam por um processo de evaporação superior ao aporte das águas pluviais e, com isso, há um aumento progressivo na concentração dos sais. Outra forma disso acontecer pode ser através do isolamento de oceanos por formação de barragens arenosas (Nascimento et al., 2008).

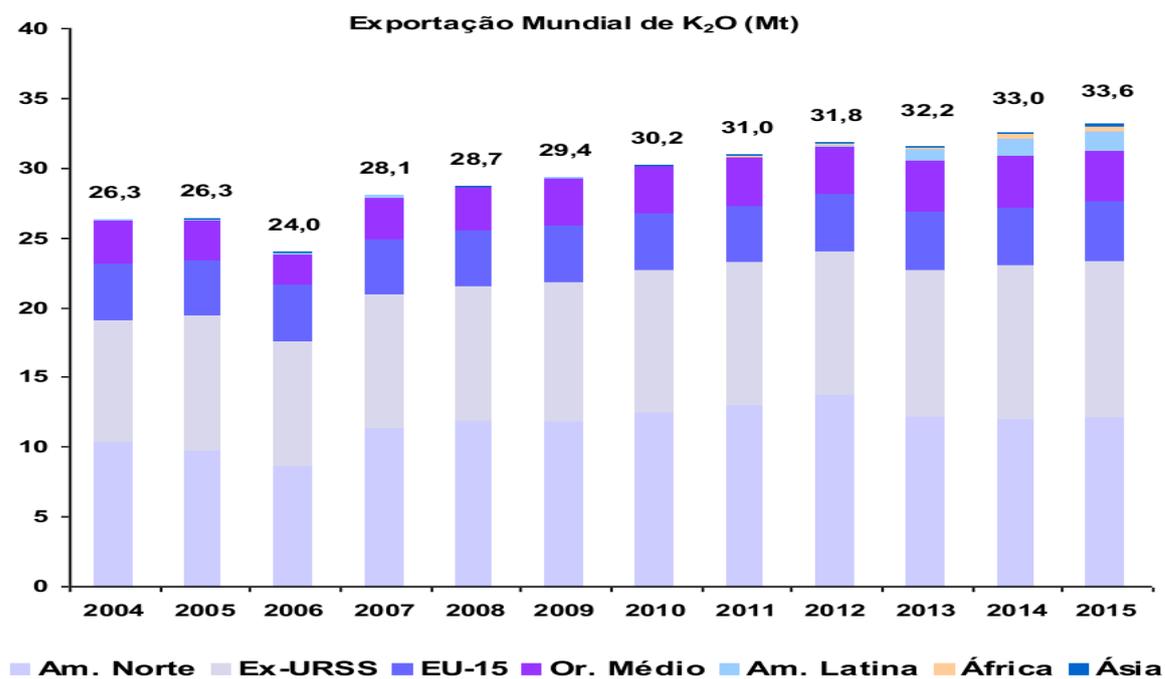
As camadas de sais de potássio apresentam-se, frequentemente, interstratificadas com outros sais. Na Província de Saskatchewan, no Canadá, uma das mais importantes regiões de mineração mundial, as camadas de minério ocorrem a profundidades que oscilam de 1.000 m a 3.000 m. Nesta região, as camadas são praticamente horizontais e com espessuras que variam entre 2,5 a 3,5 m (Nascimento et al., 2008).

As reservas medidas de potássio, no Brasil, em termos de K_2O , são estimadas na ordem de 16 bilhões de toneladas, de acordo com Departamento Nacional de Produção Mineral, em 2012, incluídas as reservas de carnalita e silvinita. Sua maior concentração é no estado de Sergipe, a qual foi descoberta em 1963, durante a procura de petróleo na região e no Amazonas. Em Sergipe, estima-se que a reserva de potássio gira em torno de 14,4 bilhões de toneladas de carnalita e 482,6 milhões de toneladas de silvinita (medidas + indicadas + inferidas), com teores de, aproximadamente, entre 8,31 % e 10,40 % de K_2O contido, respectivamente. Esses depósitos encontram-se nos municípios de Carmópolis, Santa Rosa de Lima e Rosário do Catete, nas sub-bacias evaporíticas de Taquari-Vassouras e Santa Rosa de Lima, e mais recente nos municípios de Japaratuba e Capela, em Sergipe, onde se trava uma disputa sobre qual localidade terá instalada uma planta de exploração da Vale (DNPM, 2012). Desde 1985, já foram explotadas cerca de 44,08 milhões de toneladas de minérios silvinita desta região (DNPM, 2014). No Amazonas, estima-se que a reserva de potássio gira em torno de 1.008,1 milhões de toneladas de silvinita (medidas + indicadas), com teor médio de 18,47 % de K_2O contido. Esses depósitos encontram-se nas localidades de Fazendinha e Arari, na região de Nova Olinda do Norte, onde ainda não há projeto para exploração dessa reserva (DNPM, 2012).

Já no contexto mundial, como grandes produtores de potássio se destacam a Bielorrússia (22,6%), o Canadá (30,2%) e a Rússia (18,1%), nas três primeiras posições do ranking mundial das reservas de sais de potássio, sendo esses países também os maiores

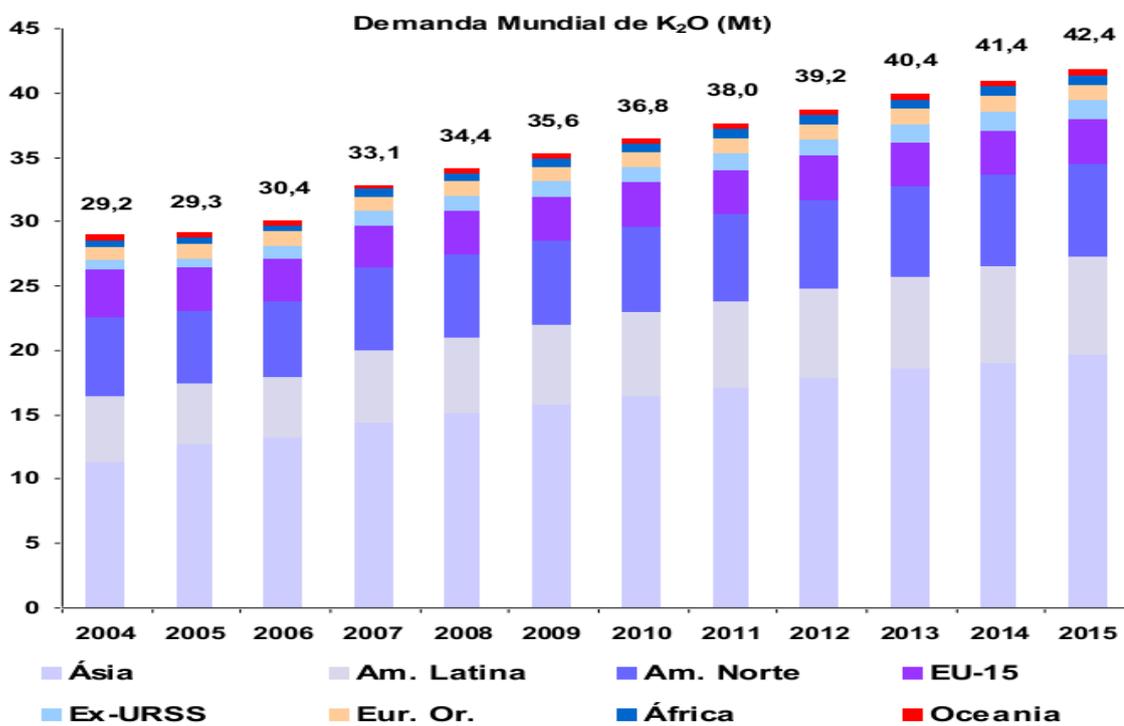
produtores mundiais, uma vez que, juntos, somam cerca de 70,9% do total de potássio fertilizante produzido no ano (DNPM, 2015). O Brasil ficou com a 11ª colocação em termos de reservas e ocupou também a 11ª posição em relação à produção mundial. Em virtude da pequena produção interna, comparada à grande demanda interna do produto, o Brasil situa-se no contexto mundial como grande importador de potássio fertilizante, tendo importado em 2013 US\$ 3,32 bilhões, correspondentes a 4,9 Mt de K₂O equivalente. Os principais fornecedores, em 2013, foram o Canadá (31,59%), a Alemanha (16,46%), a Rússia (15,63%), a Bielorrússia (14,86%) e Israel (9,43%), os quais, juntos, forneceram cerca de 4,3 Mt de K₂O equivalente, correspondentes a um valor de importação da ordem US\$ 2,91 bilhões. Em termos mundiais, mais de 95% da produção de potássio é usada como fertilizante, sendo 90% dessa produção na forma de cloreto de potássio (KCl), e o restante é consumido pela indústria química (DNPM, 2014). Entre os maiores consumidores, destacam-se a Ásia (44% do total), seguida da América do Norte (19%), que deverão ser ultrapassadas pela América Latina (17%) até 2015, com previsão feita, em 2008, pela FERTECON, de que o consumo atinja mais de 42 Mt de K₂O, frente às 34,4 Mt atuais (também em 2008). Estes dados informados podem ser vistos mais detalhadamente nas Figuras 2.1 a 2.2, da FERTECON (2008). No Brasil, consome-se, atualmente, cerca de 5,2 Mt anuais de K₂O (DNPM, 2014), e deverá se atingir, aproximadamente, 6,0 Mt até o final de 2015. Do consumo próprio, o Brasil produz cerca de 8,6% do cloreto de potássio e tal percentual tende a diminuir nos próximos anos por causa do aumento da demanda sem aumento de oferta (DNPM 2015). Essa avaliação pode ser vista na estimativa feita pela FERTECON em 2008, na Figura 2.3.

Figura 2.1: Exportação mundial de K₂O dos continentes.



Fonte: FERTECON (2008).

Figura 2.2: Demanda mundial de K₂O dos continentes.



Fonte: FERTECON (2008).

Figura 2.3: Produção e importação de potássio pelo Brasil.



Fonte: FERTECON (2008).

2.2 Exploração do Potássio

A exploração do minério potássio segue tradicionalmente os seguintes métodos: mineração subterrânea convencional ou métodos de lavra, que consiste na escavação do minério por meio de escavadoras ou explosivos, seguido pela flotação. Esse método corresponde a 82 % da produção mundial; já a mineração por dissolução seguida da cristalização fracionada dos sais é um método que corresponde a 12 % da produção mundial. A evaporação solar a partir de salmouras, seguida de flotação ou separação eletrostática ou cristalização a frio, é um método que corresponde a 6 % da produção mundial (Nascimento et al., 2008).

Na mineração subterrânea convencional, o minério de potássio, na sua maioria, é encontrado na profundidade de até 1400m, e é extraído, principalmente, pela técnica do tipo “câmaras e pilares” (Nascimento et al., 2008). Através dessa técnica, o sal de potássio é minerado a partir de depósitos sub-horizontais, como acontece em Colonsay-SK, Canadá. A empresa que explora o minério, a IMC Global Inc., levou cinco anos na abertura do primeiro poço, tantas foram as dificuldades encontradas durante o processo. Utilizaram-se máquinas mineradoras contínuas, cujos rotores têm capacidade de extrair até 19 t/min de minério. As câmaras têm larguras que podem variar entre 18 e 23 m e comprimento com mais 914 m. Os

pilares, blocos não minerados da rocha, dão sustentação para o teto da câmara. Esse método permite extrair 45% do minério. Na unidade do Novo México, EUA, a IMC Global Incorporation também utiliza a mesma técnica de exploração. O minério é extraído numa série de câmaras, com largura média de 10 m, que são sustentadas por pilares que, em segunda etapa, são minerados. Numa segunda fase, eleva-se a capacidade de produção para 90% (Nascimento et al., 2008).

No norte da Alemanha, os depósitos de potássio, muito profundos, iniciaram a lavração pelo teto das câmaras e, em seguida, pelo piso (Bauer, 1993).

No Brasil, a técnica usada é a de “câmaras e pilares” na mina de Taquari-Vassouras, explotada pela Vale S.A. A existência de lençóis aquíferos trouxe dificuldades na abertura dos poços da mina, que tiveram de ser recobertos por concreto especial e um tipo de resina epóxi a fim de sustentar e impedir a inundação. A mina é composta por um poço principal e outro de serviço, ambos com 5m de diâmetro e 450m de profundidade. A extração é feita por três mineradores contínuos, com produção de 1,16 t/min e uma mineradora de cabeça de corte com capacidade de produção de 0,7 t/min. A exploração da mina é de 46% (Baltar et. al., 2001).

O processo por dissolução é empregado, normalmente, quando a extração subterrânea não é economicamente viável. Essa técnica possui algumas vantagens, tais como a eliminação dos custos de perfuração de poços. Além disso, os depósitos que eram de extração convencional podem ser utilizados por essa técnica para um melhor aproveitamento. Essa técnica é utilizada desde 1964, por Kalium Chemicals, na extração de salmoura a uma profundidade de 1500m para se obter o KCl de alto grau de pureza.

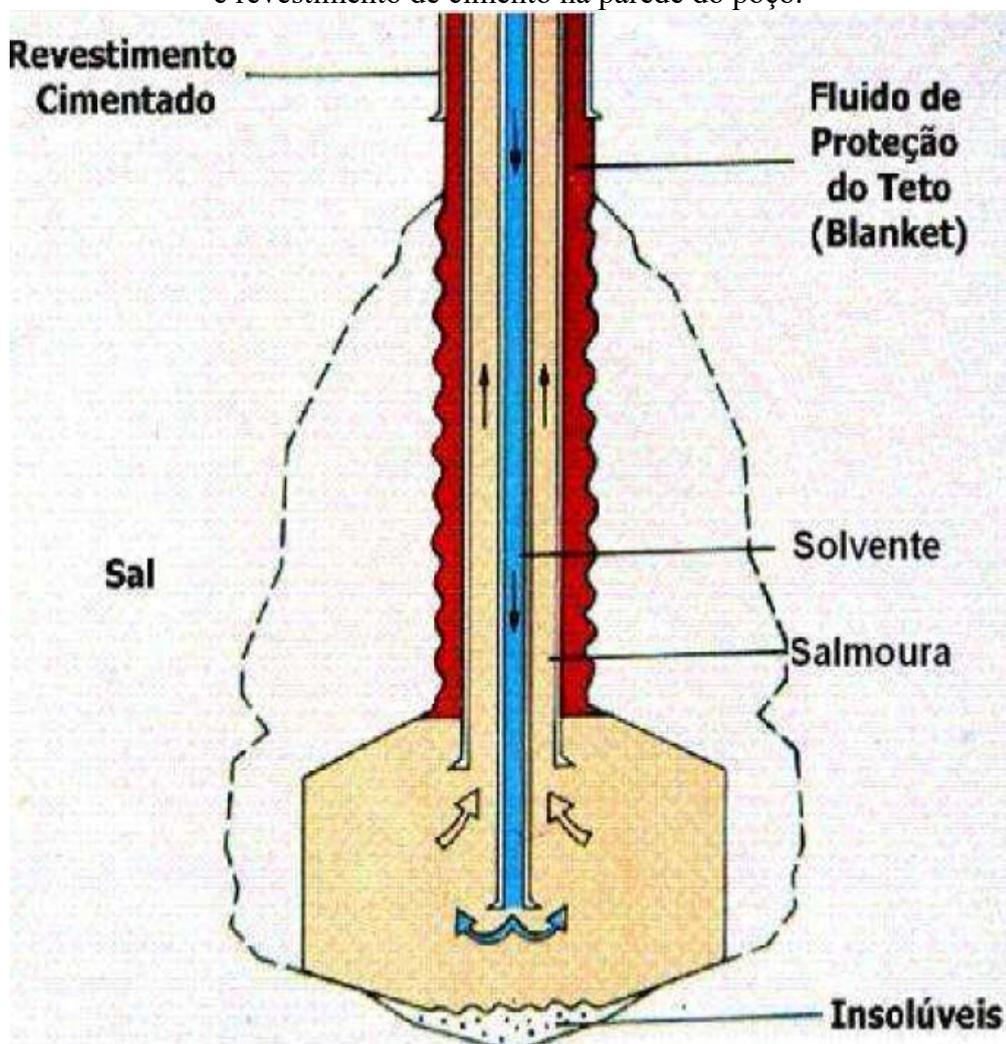
Nos EUA, em Utah, a mineração convencional não pode ter continuidade por problemas geológicos e técnicos e, por causa disso, passou a utilizar a dissolução, em 1972, para produzir uma mistura de cloretos de sódio e de potássio que, após a extração, passava por flotor e produzia KCl com 60% de K_2O (Schultz, 1993).

No Brasil, a técnica de exploração para produção do cloreto de potássio (KCl) a partir da carnalita será através de dissolução no projeto realizado pela Vale S.A para implementação de uma mina de produção de cloreto de potássio (KCl).

Mineração por dissolução se baseia na injeção de água ou solução diluída de cloreto de potássio (KCl) por um sistema de perfuração no interior do leito do depósito. Dessa forma, a solução já concentrada em cloreto de potássio (KCl) é, então, bombeada para

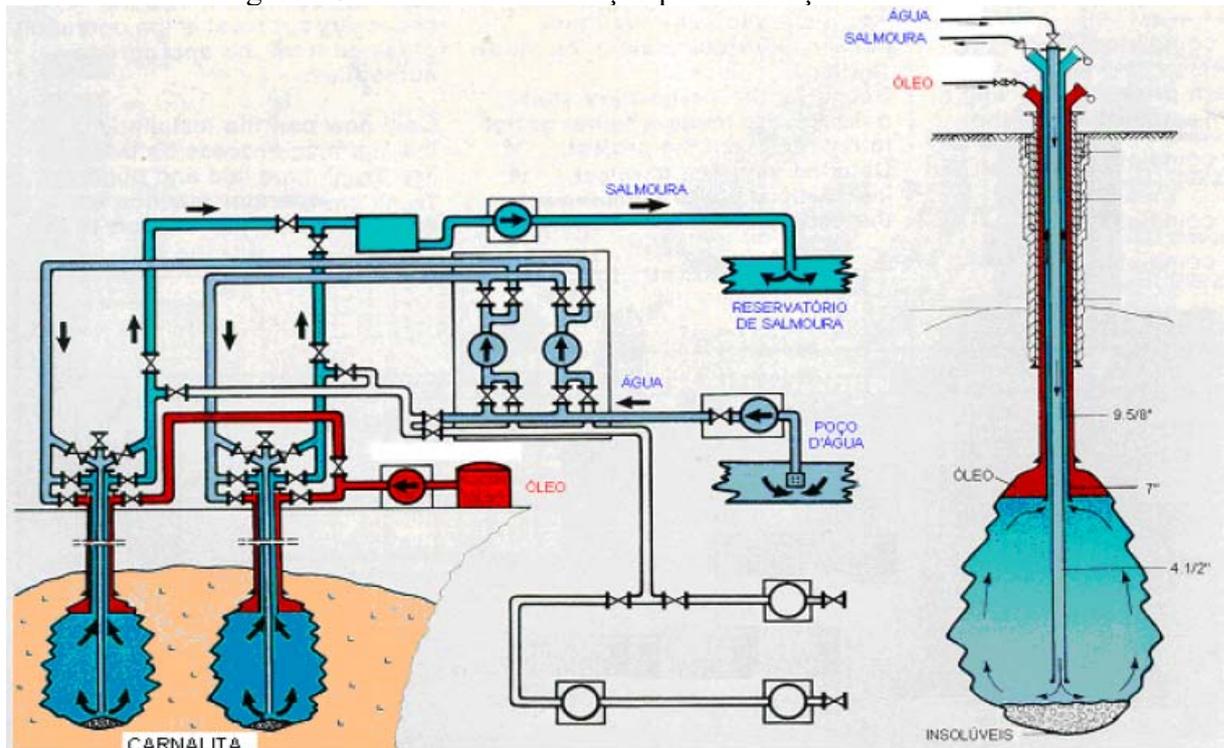
superfície para, em seguida, ser cristalizada. As Figuras 2.4 e 2.5 apresentam uma ilustração bastante simplificada deste processo, que consiste em injeção de solvente no corpo do minério através de um buraco perfurado e revestido com cimento, pelo qual se insere um tubo concêntrico de passagem de solvente para dentro poço e salmoura para fora do poço. Entre o tubo concêntrico e o revestimento de cimento circula óleo térmico para controlar a temperatura de passagem do solvente e salmoura, no intuito de controlar a temperatura e evitar uma cristalização indesejada e uma consequente incrustação no tubo pelos cristais.

Figura 2.4: Sistema de mineração por dissolução com tubo concêntrico e revestimento de cimento na parede do poço.



Fonte: ADEMA (2013).

Figura 2.5: Sistema de mineração por dissolução da carnalita.

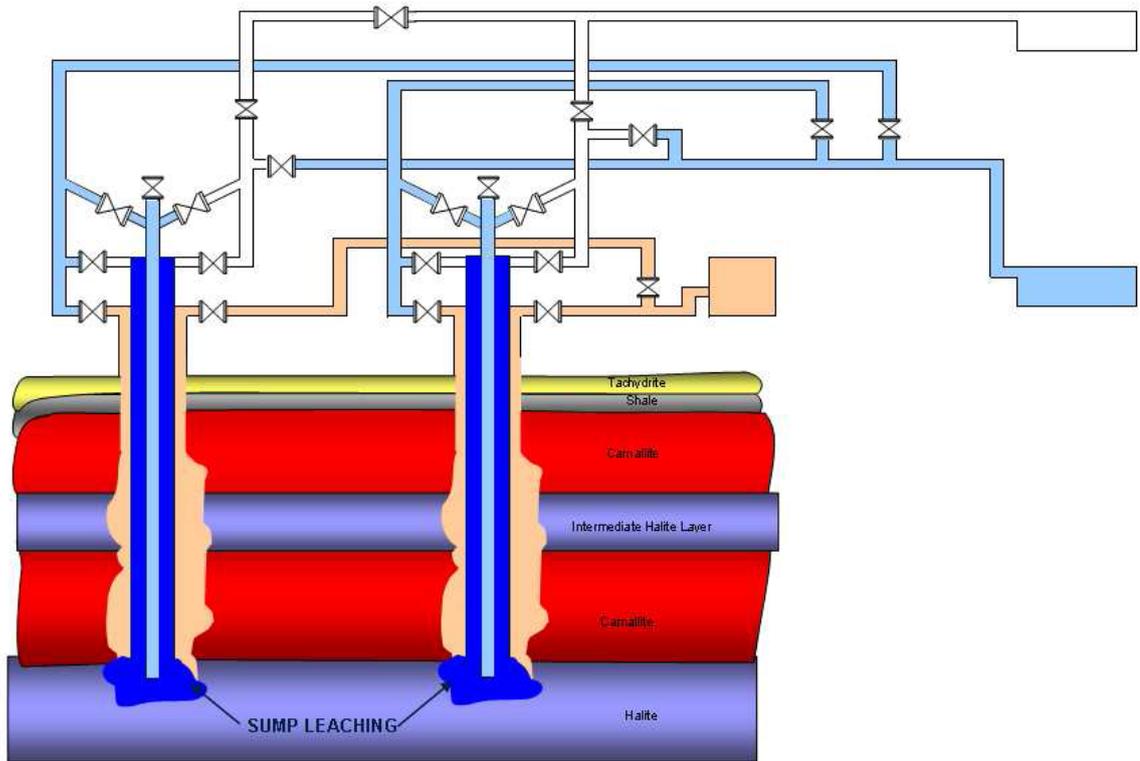


Fonte: ADEMA (2013).

O método por dissolução consiste em três etapas:

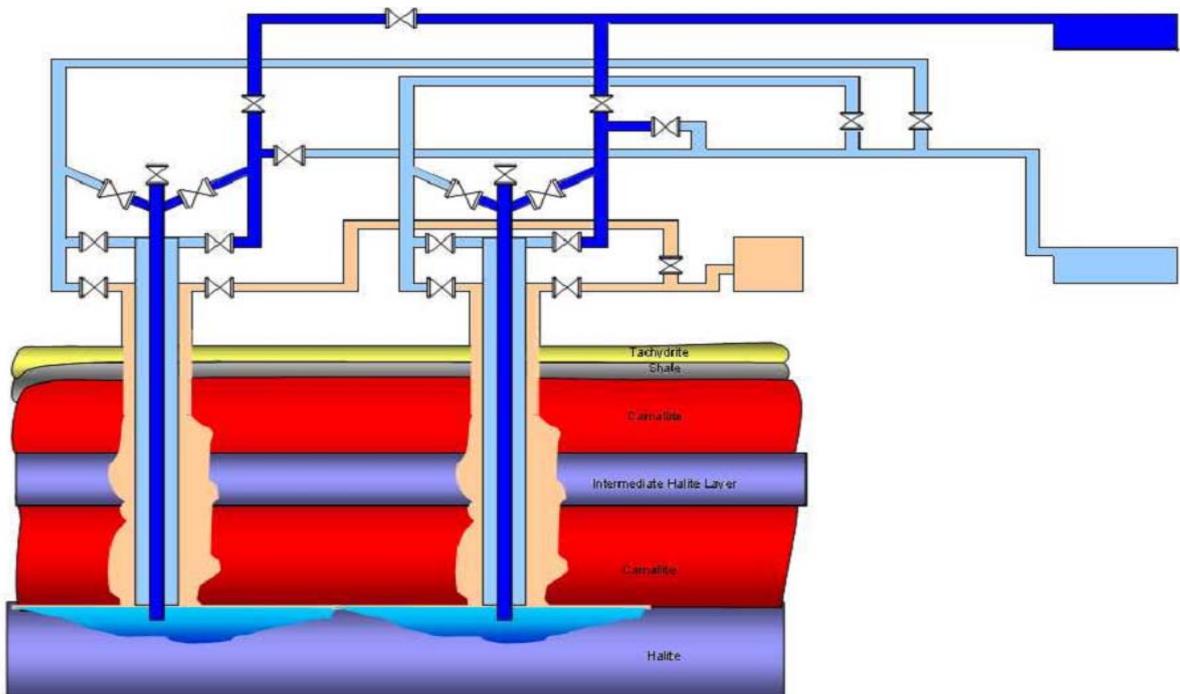
- Fase *sump leaching* (lixiviação de carter): Consiste na abertura de um espaço na base da caverna. Nessa abertura, sedimentar-se-ão os resíduos insolúveis após a dissolução dos sais. Esse processo dura aproximadamente 30 dias. A Figura 2.6 apresenta um desenho esquemático do processo.
- Fase *undercut leaching* (lixiviação de rebaixo): Consiste na abertura de espaço horizontal das duas cavernas, ainda não conectadas. Essa etapa termina quando as duas cavernas se conectam. Esse processo dura, aproximadamente, 120 dias. A Figura 2.7 apresenta um desenho esquemático do processo.
- Fase *successive mining cut leaching* (lixiviação por mineração de sucessivos cortes): Ocorre quando as duas cavernas já estão conectadas, quando a injeção de solvente é efetuada a partir de um dos dois poços e a salmoura no outro, alternadamente, de forma a cortar as camadas. Nessa etapa, produz-se a salmoura mais concentrada de potássio, com duração aproximada de 2 anos. A Figura 2.8 apresenta um desenho esquemático do processo.

Figura 2.6: Fase de lixiviação de carter que dura 30 dias.



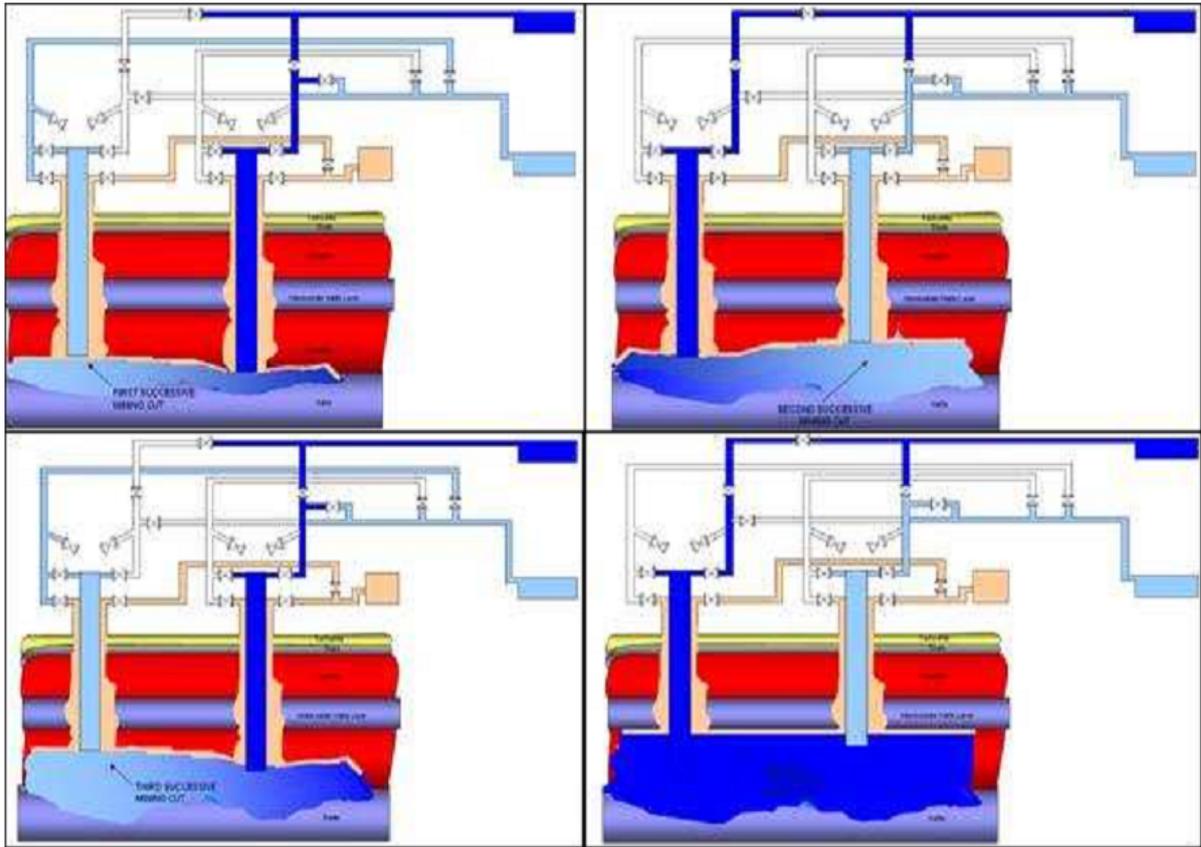
Fonte: ADEMA (2013).

Figura 2.7: Fase de lixiviação de rebaixo que dura 120 dias.



Fonte: ADEMA (2013).

Figura 2.8: Fase lixiviação por mineração de sucessivos cortes com duração de 2 anos.



Fonte: ADEMA (2013).

2.3 Termodinâmica das Soluções Salinas

2.3.1 Energia Livre de Gibbs

A relação fundamental que pode ser feita para propriedades das soluções de composição variável dá-se através da equação de energia livre de Gibbs com relação à temperatura e pressão para um sistema fechado em que não ocorra reação química (Smith et. al., 2007):

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT, \quad (2.1)$$

E, para um sistema fechado de composição constante, a relação fundamental das propriedades fica assim:

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} = nS, \quad (2.2)$$

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} = nV, \quad (2.3)$$

Após essa definição, pode-se estender este sistema simples e fechado para um sistema aberto, que troca matéria com a vizinhança. Em virtude dessa definição, a energia livre de Gibbs depende, além da temperatura e pressão, do número de moles das espécies químicas presentes, logo:

$$nG = g(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i), \quad (2.4)$$

Onde n_i são número de moles das espécies, assim a equação de Gibbs fica:

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} dP - \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i, \quad (2.5)$$

Substituindo os dois primeiros termos da equação acima pelas duas derivadas parciais das equações (2.2) e (2.3), tem-se (Smith et. al., 2007):

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i, \quad (2.6)$$

O último termo da equação (2.6) em relação a n_i é denominada de potencial químico das espécies i na mistura μ_i , assim:

$$\mu_i = \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i, \quad (2.7)$$

Substituindo na equação geral (2.6), tem em termos de μ_i :

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (2.8)$$

A equação (2.8) é uma relação fundamental em termos de propriedades para um sistema contendo um fluido simples. Essa relação é válida para sistemas de massa e composição, variável ou constante, tornando-se uma equação fundamental para termodinâmica de soluções (Smith et. al., 2007).

2.3.2 Atividade da Solução

O potencial químico de uma determinada substância i em mistura pode ser descrito em função da atividade da substância naquela mistura:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (2.9)$$

Em que μ_i^0 é o potencial químico da substância pura, R é a constante geral dos gases, T a temperatura absoluta, e a_i a atividade da substância i em solução.

A atividade pode ser determinada pela equação:

$$a_i = \gamma_i c_i, \quad (2.10)$$

Em que γ_i é o coeficiente de atividade da substância i e c_i é a concentração da substância i em solução.

Para soluções de sais que se dissociam no solvente (geralmente água), pode-se definir um coeficiente de atividade médio (γ_{\pm}):

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_+^n \gamma_-^m \right)^{1/(m+n)},$$

(2.11)

Em que m e n são os coeficientes estequiométricos do cátion e do ânion, respectivamente, do sal A_mB_n .

- Teoria de Debye-Hückel

Todos os cálculos teóricos de coeficiente de atividade para eletrólitos em solução são baseados na teoria de Debye-Hückel em 1923. Nessa teoria, assume-se que os íons em solução se comportam como cargas isoladas com um valor de constante dielétrica igual ao do solvente em que se encontram. Sendo assim, em soluções diluídas e eletrólitos completamente dissociados, o coeficiente de atividade média de um eletrólito do tipo AB, com íons de carga Z_i e Z_j e dado por:

$$\log \gamma_i = -A |Z_i \cdot Z_j| \sqrt{I}, \quad (2.12)$$

Onde a força iônica com limite $I < 0,001M$:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i c_i Z_i^2, \quad (2.13)$$

A constante A depende da temperatura e da constante dielétrica do solvente. A 25°C e em água o valor de $A=0,509$. Para o caso de um único íon, tem a equação dessa forma:

$$\log \gamma_i = -A |Z^2| \sqrt{I}, \quad (2.14)$$

Comparando com os valores experimentais, verifica-se que para forças iônicas maiores que 0,001 M, o limite de Debye-Hückel deixa de ser válido, havendo necessidade de incluir outro termo na equação:

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A |Z_i \cdot Z_j| \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}}, \quad (2.15)$$

Com a força iônica sendo $I < 0,1 \text{ M}$ e os parâmetros a correspondendo ao diâmetro efetivo do íon hidratado, na unidade de medida Angström e constante B , depende da temperatura e da constante dielétrica do solvente. A 25°C e em água $B=0,33$.

Na equação geral de Debye-Hückel, o valor de a é aproximadamente 3 Angströms para maioria dos íons monocarregados, sendo assim, tem-se a lei de Guntelberg para $I < 0,1 \text{ M}$:

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A |Z_i \cdot Z_j| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad (2.16)$$

Onde: $1 + aB \sqrt{I} \approx 1 + \sqrt{I}$

Os coeficientes de atividade médios experimentais passam, em sua maioria, por um valor mínimo à medida que as concentrações aumentam, devido a variações da constante dielétrica da água, que diminui com o aumento da força iônica na solução.

Guggenheim introduziu na equação de Debye-Hückel um termo linear em relação à concentração, esse parâmetro (b) introduzido varia com a natureza do eletrólito e é válido para $I < 0,1 \text{ M}$:

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A |Z_i \cdot Z_j| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + bI, \quad (2.17)$$

Posteriormente, em 1962 Davies propôs um valor para esse parâmetro b e demonstrou que a nova equação permite o cálculo de coeficientes de atividade bem próximo dos valores experimentais, isso valendo para $I < 0,5 \text{ M}$:

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A |Z_i \cdot Z_j| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,2I, \quad (2.18)$$

Bromley propôs uma modificação empírica da equação de Debye-Hückel que permite o cálculo de coeficientes de atividade em valores próximos aos experimentais para $I < 6 \text{ M}$:

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|Z_i \cdot Z_j| \sqrt{I}}{1 + \rho \sqrt{I}} + \frac{(0,06 + 0,6 B|Z_i \cdot Z_j|)I}{\left(1 + \frac{1,5}{|Z_i \cdot Z_j|} I\right)^2} + BI, \quad (2.19)$$

Em que os valores de B foram tabulados pra diferentes sais.

Pitzer (1973) utilizou termodinâmica rigorosa para obter uma equação capaz de descrever o coeficiente de atividade de sais em soluções com até 10 M. Trata-se de uma equação bem extensa com muitos parâmetros. Essa equação desenvolvida para eletrólito tem a seguinte forma:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \frac{\partial G^{\text{ex}}}{\partial n_i} = \frac{z_i^2}{2} 2 \sum_j \lambda_{ij} m_j + \frac{z_i^2}{2} \sum_{j,k} \lambda'_{jk} m_j m_k + 3 \sum_{j,k} \mu_{ijk} m_j m_k \quad (2.20)$$

$$\text{Onde } f' = \frac{df}{dI}, \quad \lambda'_{ij} = \frac{d\lambda_{ij}}{dI}, \quad \text{e } m_i = \frac{n_i}{n_w},$$

Assim: n - número de moles para as espécies i,j,k,..., f - força eletroestática, m - molaridade, λ - coeficiente virial e ϕ - coeficiente osmótico. Combinando os termos M (cátion) e X (ânion) para o coeficiente de atividade, temos:

$$\ln \gamma_{MX} = \frac{|z_M z_X|}{2} f' + \frac{2\nu_M}{\nu_M + \nu_X} \sum_j \lambda_{Mj} m_j + \frac{2\nu_X}{\nu_M + \nu_X} \sum_j \lambda_{Xj} m_j + \frac{|z_M z_X|}{2} \sum_{j,k} \lambda'_{jk} m_j m_k + \frac{3\nu_M}{\nu_M + \nu_X} \sum_{j,k} \mu_{Mjk} m_j m_k + \frac{3\nu_X}{\nu_M + \nu_X} \sum_{j,k} \mu_{Xjk} m_j m_k \quad (2.21)$$

Onde ν é o número de íons. Em uma solução de um eletrólito MX a equação se reduz a:

$$\ln \gamma = \frac{|Z_M Z_X|}{2} f' + \frac{m}{\nu} \left\{ \begin{array}{l} 2\nu_M \nu_X (2\lambda_{MX} + I\lambda_{MX}') + \\ \nu_M^2 (2\lambda_{MM} + I\lambda_{MM}') + \\ \nu_X^2 (2\lambda_{XX} + I\lambda_{XX}') \end{array} \right\} \frac{9\nu_M \nu_X m^2 (\nu_M \mu_{MMX} + \nu_X \mu_{MXX})}{\nu} \quad (2.22)$$

2.3.3 Solubilidade

Solubilidade é a propriedade que uma substância tem de se dissolver em outra substância denominada solvente, este é um componente cujo estado físico se preserva, os demais componentes da mistura são denominados solutos. Uma vez misturados, soluto e solvente formam uma mistura homogênea denominada de solução. As misturas homogêneas são aquelas em que não se distinguem os diferentes componentes, ou seja, apenas uma fase pode ser identificada. A quantidade de substância que se dissolve em determinada quantidade de solvente varia muito, em função das características das substâncias envolvidas e da compatibilidade entre elas, soluto e solvente. Quando a água é o solvente, algumas substâncias possuem solubilidade infinita, ou seja, misturam-se em qualquer proporção com a água. Outras, possuem solubilidade limitada, ou são insolúveis; devido a essa capacidade de dissolver um grande número de substâncias, a água é considerada um solvente universal. Por isso, as relações entre soluto e solvente podem ser classificadas como insolúveis, parcialmente solúveis ou solúveis, mas, para tanto, é preciso especificar a temperatura e pressão dessa solução, porque ela pode se modificar com a temperatura e pressão. Com essas informações, define-se solubilidade como a concentração de soluto dissolvido em um solvente à temperatura e pressão especificadas. Isso quer dizer que é a medida máxima de soluto que o solvente pode dissolver, formando uma solução chamada de solução saturada. Pode-se também classificá-las dada uma temperatura e pressão constante: solução insaturada, quando o soluto é pouco em relação ao poder de dissolução do solvente; solução saturada, quando o

soluto é suficiente em relação ao poder de dissolução do solvente; supersaturada, quando o soluto é em excesso ao poder de dissolução do solvente.

A solubilidade de sólido em líquido pode ser determinada através de métodos experimentais ou estimativa de solubilidade pela equação de Van't Hoff modificada.

A estimativa de solubilidade é obtida pela equação de Van't Hoff modificada:

$$\ln(\gamma x) = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right), \quad (2.23)$$

Para determinar experimentalmente a solubilidade de sólidos em líquido, os métodos mais presentes na literatura são os analíticos e sintéticos. O método analítico consiste em preparar uma solução saturada para retirada de amostras que serão analisadas e, conseqüentemente, determinadas à solubilidade. Já no método sintético, a composição ou temperatura são alteradas para obter a saturação, que é monitorada pela condutividade ou pH da solução até alcançar o equilíbrio. Esses métodos podem ser realizados de modo estático em relação à temperatura, composição e pressão. Também pode ser dinâmico, ao introduzir o tempo como variável independente para tais medidas. Os métodos dinâmicos mais comuns são curva de resfriamento e cinética do crescimento e dissolução dos cristais.

No método analítico, existem vários projetos de células para determinar a solubilidade, como o método usado para determinar a solubilidade de NaBr em duas soluções aquosas com etanol e n-propanol, no qual são recolhidas as amostras após uma hora de repouso em um cilindro de vidro termostaticado e, em seguida, analisados através da gravimetria, conseguindo-se bom resultado comparado à literatura (Babinets et. al., 1981). Outro método projetado foi uma célula de vidro em forma de U com um filtro acoplado na célula. A análise consiste em colocar o sal sobre o filtro de vidro em um dos lados da célula e no outro lado a solução; após esse procedimento é, então, pressurizado a célula com ar para auxiliar o transporte dos íons por difusão entre as duas partes da célula e, também, promover a agitação para o processo de saturação (Lombardo, 1967).

Na literatura, está disponível a solubilidade de diversos sais em água em forma de tabelas e gráficos em função da temperatura, como, por exemplo, o do cloreto de potássio

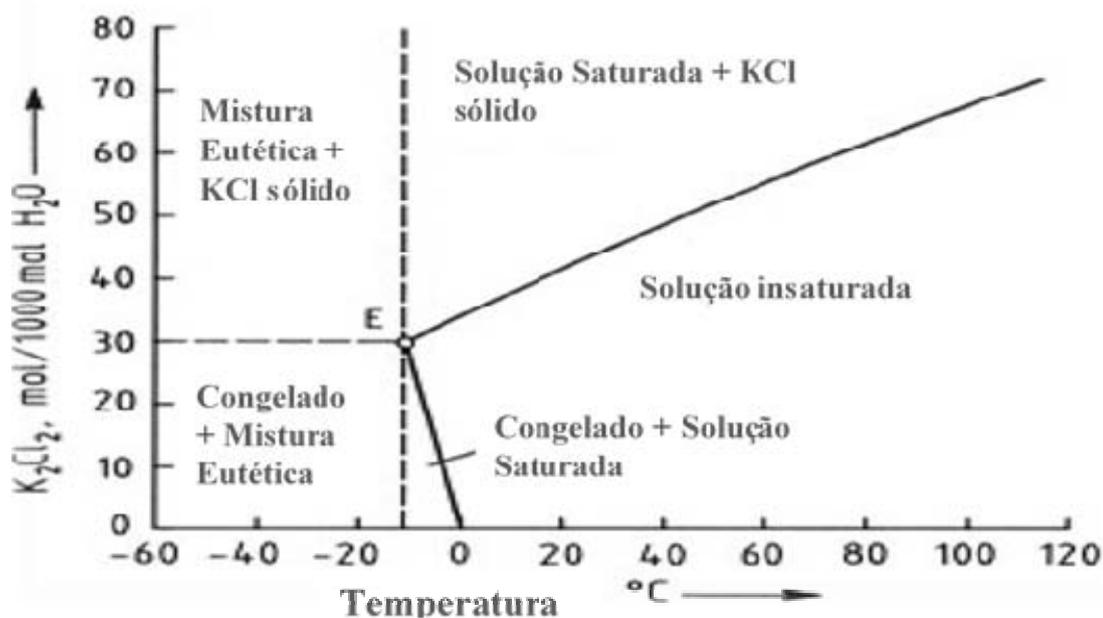
(KCl) em forma de tabela mostrada na Tabela 2.2 e em diagrama de fase mostrado na Figura 2.9.

Tabela 2.2: Solubilidade do cloreto de potássio (KCl) em água (H₂O).

Temperatura (°C)	Solubilidade (g/100g H ₂ O)
0	28,1
10	31,2
20	34,2
30	37,2
40	40,2
50	43,1
60	45,9
70	48,6
80	51,3
90	53,0
100	56,2

Fonte: Ulmann's (1974-1984).

Figura 2.9: Curvas de solubilidade para cloreto de potássio em água. E = ponto eutético: gelo - solução de cloreto de potássio.



Fonte: Ulmann's (1974-1984).

2.3.4 Efeito da Temperatura na Solubilidade

Christov et. al. (1995) calculou a solubilidade de Clorocarnalita e Bromocarnalita utilizando o método de Pitzer e comparou com dados experimentais para diferentes temperaturas. As solubilidades de Clorocarnalita e Bromocarnalita foram determinadas experimentalmente para 25°C, 50°C e 75°C, com soluções preparadas a partir de soluções saturadas dos sais duplos em sistema ternários. A solubilidade foi determinada pela diminuição das faixas isotérmicas supersaturadas. Os resultados das solubilidades são apresentados na tabela 2.3, em que mostraram boa concordância com erro experimental entre 0,1 e 0,3%, com valores médios de três determinações paralelas.

Tabela 2.3: Valores calculados e experimentais da solubilidade do Clorocarnalita e Bromocarnalita para temperaturas de 25°C, 50°C e 75°C.

Solubilidade (mol/1000 ml de H ₂ O)				
		25°C	50°C	75°C
Sal duplo	Calc.	Experimental	Experimental	Experimental
NH ₄ Cl.MgCl ₂ .6H ₂ O	3,08	-	3,43	3,90
NH ₄ Br.MgBr ₂ .6H ₂ O	3,26	-	-	4,65
KCl.MgCl ₂ .6H ₂ O	3,07	-	-	-
KBr.MgBr ₂ .6H ₂ O	3,30	-	-	-
RbCl.MgCl ₂ .6H ₂ O	2,31	2,36	3,12	3,35
RbBr.MgBr ₂ .6H ₂ O	2,98	-	3,55	4,91
CsCl.MgCl ₂ .6H ₂ O	3,26	3,25	4,96	5,26
CsBr.MgBr ₂ .6H ₂ O	4,49	-	-	-
LiCl.MgCl ₂ .7H ₂ O	5,35	-	-	-

Fonte: Christov et. al. (1995).

As solubilidades dos sais foram encontradas usando parâmetros ternários θ_{MN} e ψ_{MNX} para calcular o logaritmo do produto de solubilidade $\ln K_{ps}^0$. Para sais simples, foram utilizados parâmetros binários de interação Interiônicas para determinar o $\ln K_{ps}^0$. Assim, foi proposto por Christov et. al., em 1995, o seguinte método para calcular os parâmetros: no equilíbrio químico de um determinado sal duplo em solução saturada, o logaritmo da atividade será uma constante:

$$\ln a(l_1, l_2, l_3) = l_1 \ln a_1 + l_2 \ln a_2 + l_3 \ln a_3 = \text{Const}, \quad (2.24)$$

onde a_1 , a_2 e a_3 são atividades dos componentes A_1 , A_2 e H_2O na solução saturada, e l_1 , l_2 e l_3 indicam os coeficientes estequiométricos dos sais. Em uma solução binária, o logaritmo do produto de solubilidade $\ln K_{ps}^0$ é igual ao logaritmo da atividade em relação aos pontos (m_1 , m_2), que correspondem ao coeficiente estequiométrico (molaridade):

$$\ln a(l_1, l_2, l_3; m_1, m_2) = \ln K_{ps}^0(l_1, l_2, l_3) \quad (2.25)$$

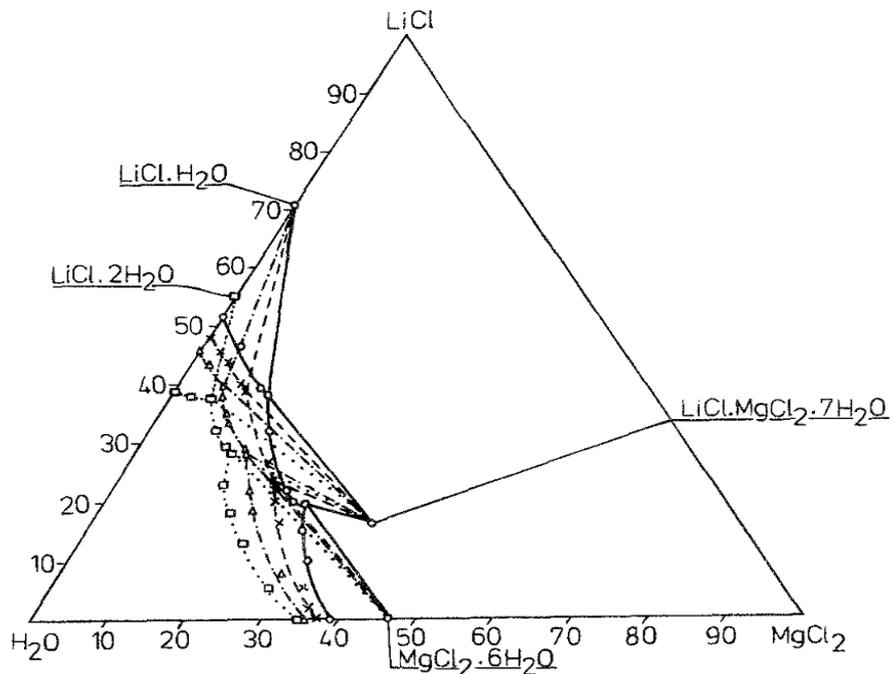
Por analogia, pode-se escrever a equação da seguinte forma para calcular os parâmetros θ_{MN} e ψ_{MN} :

$$\ln a(l_1, l_2, l_3) = f^*(l_1, l_2, l_3) + \theta f_1(l_1, l_2, l_3) + \psi f_2(l_1, l_2, l_3) \quad (2.26)$$

Relacionados os termos aos parâmetros θ e ψ , a função f^* representa $\ln a(l_1, l_2, l_3)$ para $\theta = \psi = 0$; f_1 e f_2 são as concentrações para θ e ψ , que correspondem a m_1 e m_2 , respectivamente. Assim, os parâmetros ternários podem ser determinados através da minimização do desvio de $\ln a(l_1, l_2, l_3)$ e $\ln K_{ps}^0(l_1, l_2, l_3)$ nos pontos (m_1, m_2) (Christov et. al., 1995).

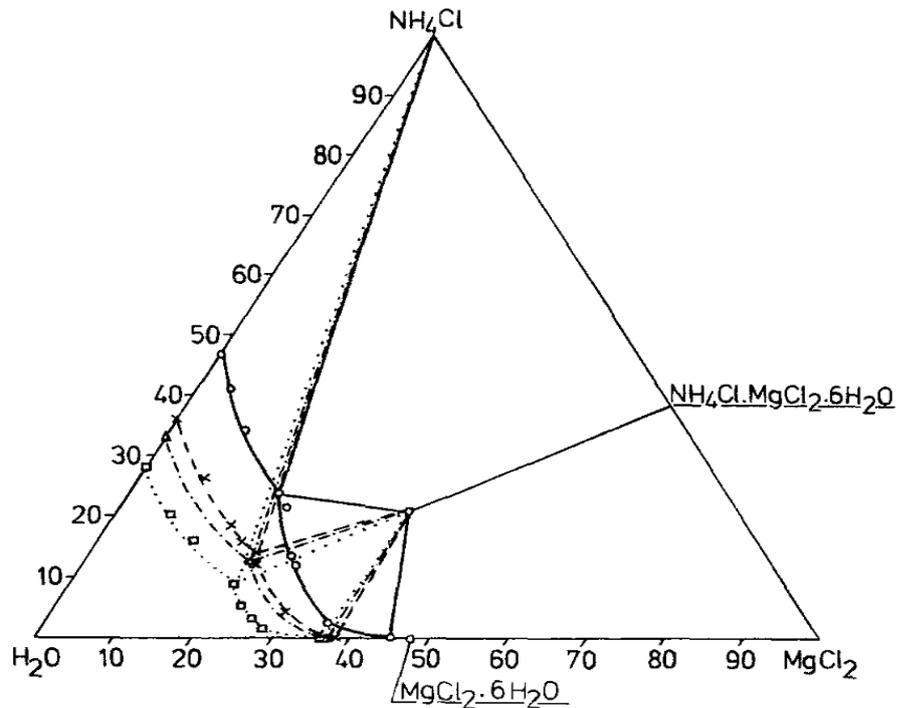
Em pesquisas anteriores, nas quais se calculou a energia livre de Gibbs, foi constatado que, sob condições normais, a cristalização de Clorocarnalita é termodinamicamente mais favorável que a cristalização do bromocarnalita. Então, quanto menos solúvel for o sal duplo, mais é termodinamicamente favorável sua cristalização. Encontram-se resumidos os resultados disponíveis na literatura sobre solubilidade dos sistemas ternários de carnalita para ampla faixa de temperatura mostrado nas Figuras 2.10 à 2.17 (Christov et. al., 1995).

Figura 2.10: Solubilidade isotérmica para o sistema (em % mássica) LiCl-MgCl₂-H₂O a 0°C, (□,); a 25°C, (Δ, -·-·-); a 50°C, (x, ----); e a 70°C, (○, —).



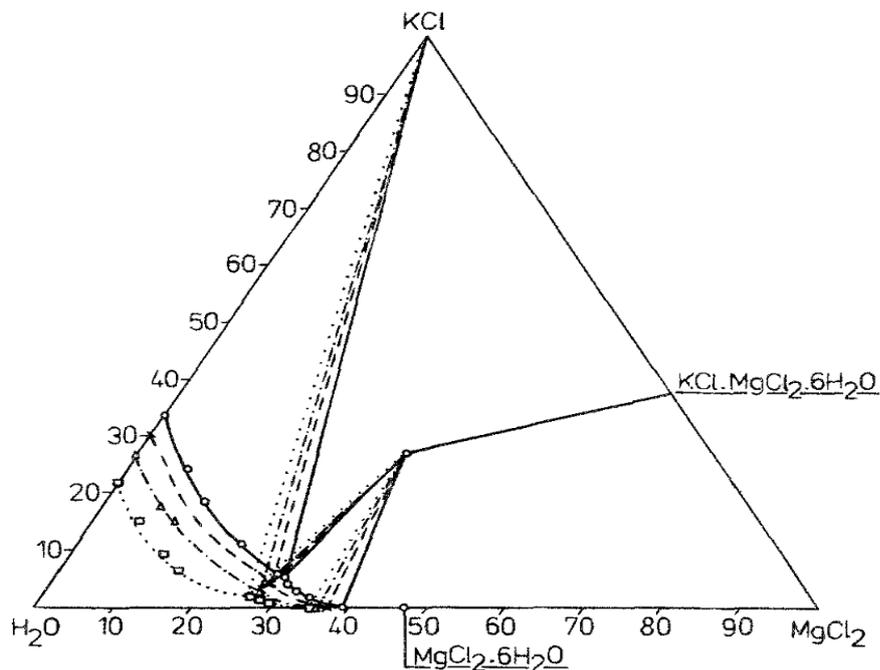
Fonte: Christov et. Al. (1995).

Figura 2.11: Solubilidade isotérmica para o sistema (em % mássica) NH₄Cl-MgCl₂-H₂O a 25°C, (□,); a 50°C, (Δ, -·-·-); a 60°C, (x, ----); e a 115°C, (○, —).



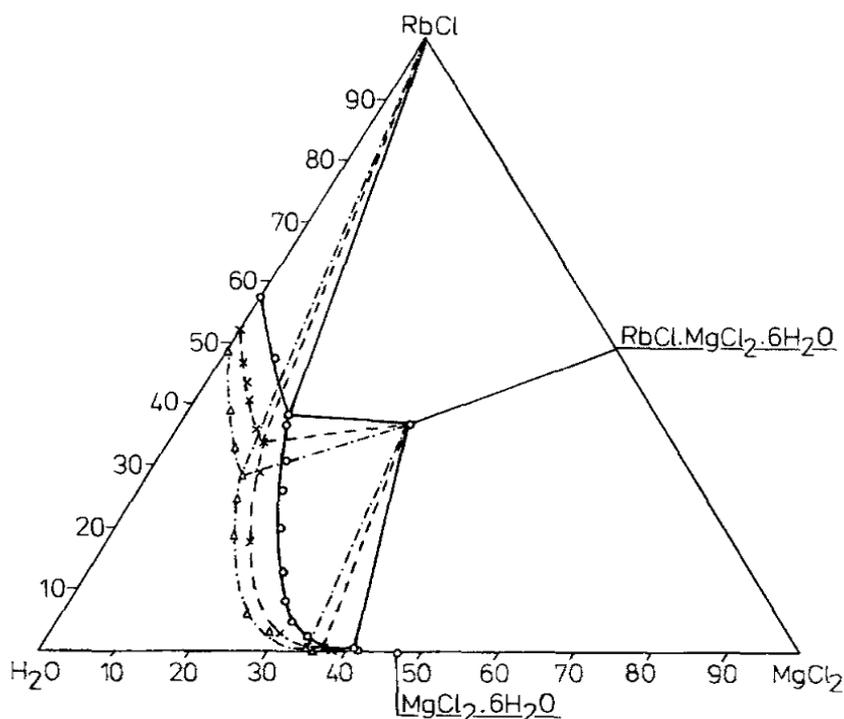
Fonte: Christov et. al. (1995).

Figura 2.12: Solubilidade isotérmica para o sistema (em % mássica) KCl-MgCl₂-H₂O a 0°C, (□,); a 25°C, (Δ, -·-·-); a 50°C, (x, ----); e a 75°C, (○, ———).



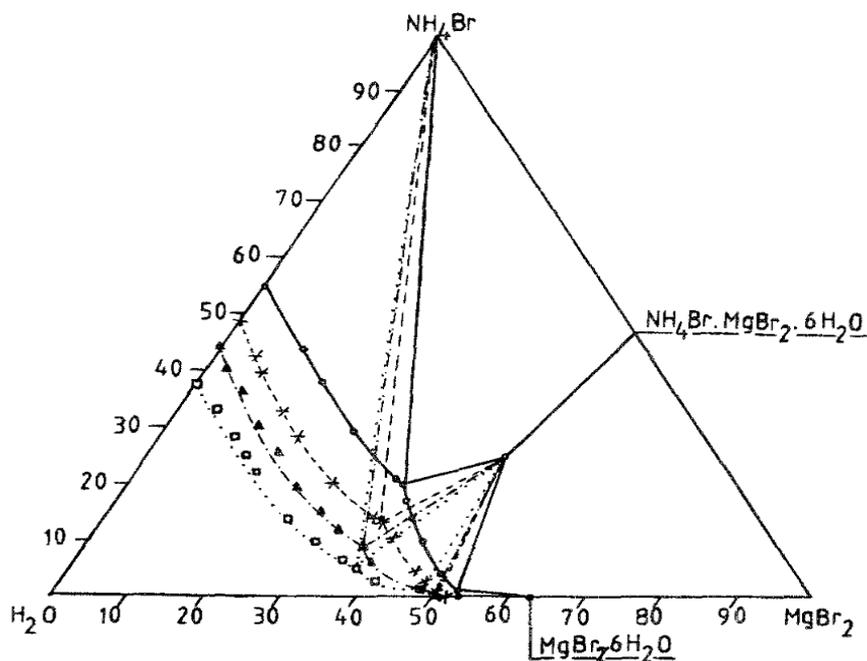
Fonte: Christov et. al. (1995).

Figura 2.13: Solubilidade isotérmica para o sistema (em % mássica) RbCl-MgCl₂-H₂O a 25°C, (Δ, -·-·-); a 50°C, (x, ----); e a 100°C, (○, ———).



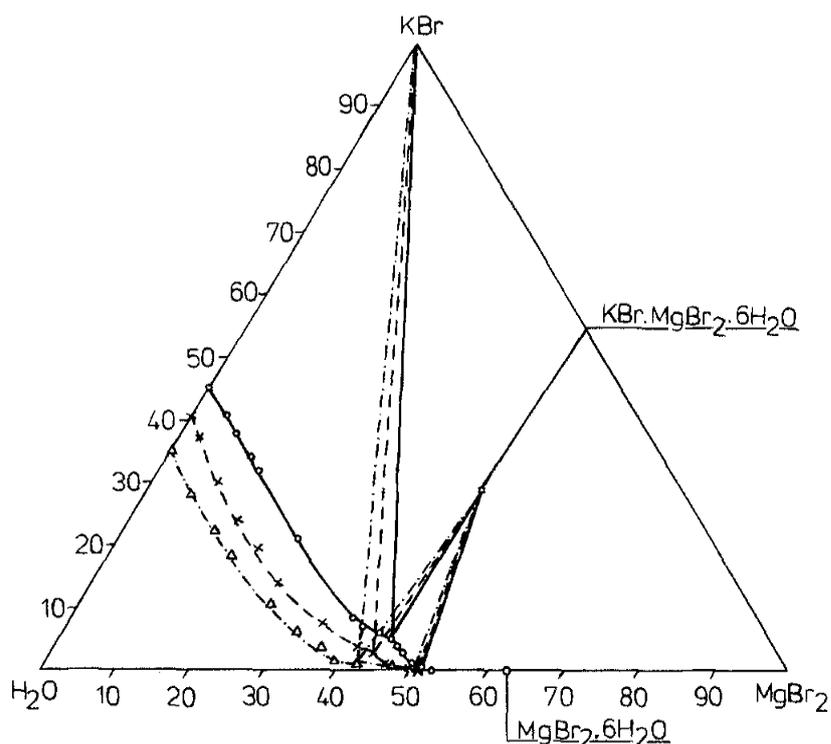
Fonte: Christov et. al. (1995).

Figura 2.14: Solubilidade isotérmica para o sistema (em % mássica) $\text{NH}_4\text{Br}-\text{MgBr}_2-\text{H}_2\text{O}$ a 0°C , (\square ,); a 25°C , (\blacktriangle , -·-·-); a 50°C , (x, ----); e a 75°C , (\circ , ———).



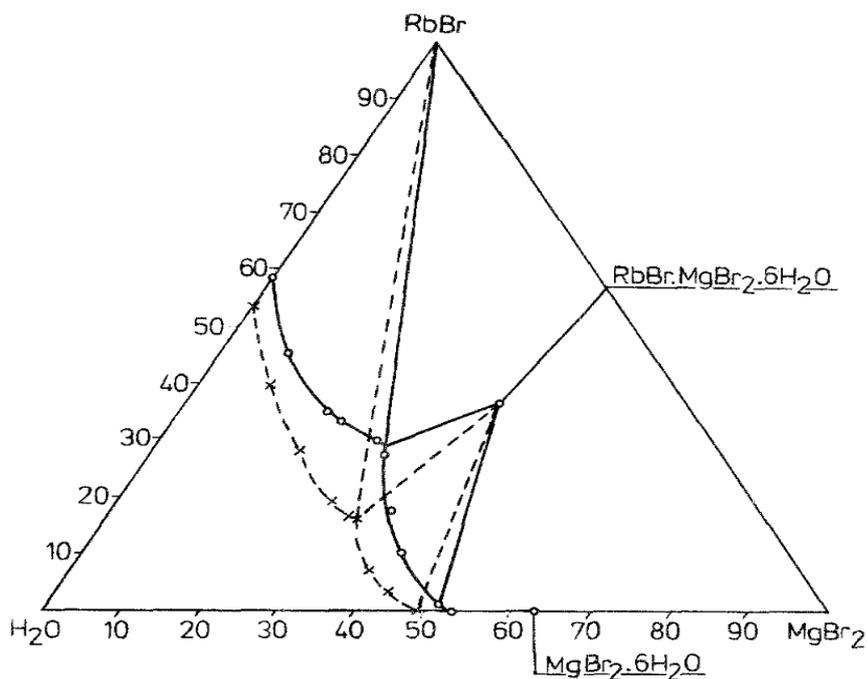
Fonte: Christov et. al. (1995).

Figura 2.15 – Solubilidade isotérmica para o sistema (em % mássica) $\text{KBr}-\text{MgBr}_2-\text{H}_2\text{O}$ a 0°C , (Δ , -·-·-); a 25°C , (x, ----); e a 50°C , (\circ , ———).



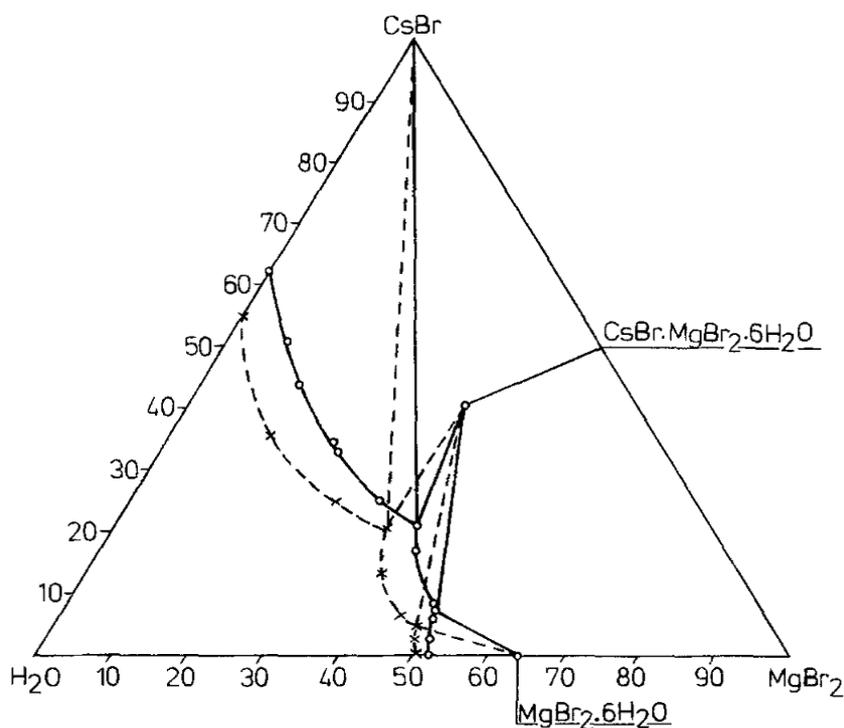
Fonte: Christov et. al. (1995).

Figura 2.16: Solubilidade isotérmica para o sistema (em % mássica) RbBr-MgBr₂-H₂O a 25°C, (x, ----); e a 50°C, (o, —).



Fonte: Christov et. al. (1995).

Figura 2.17: Solubilidade isotérmica para o sistema (em % mássica) CsBr-MgBr₂-H₂O a 25°C, (x, ----); e a 50°C, (o, —).



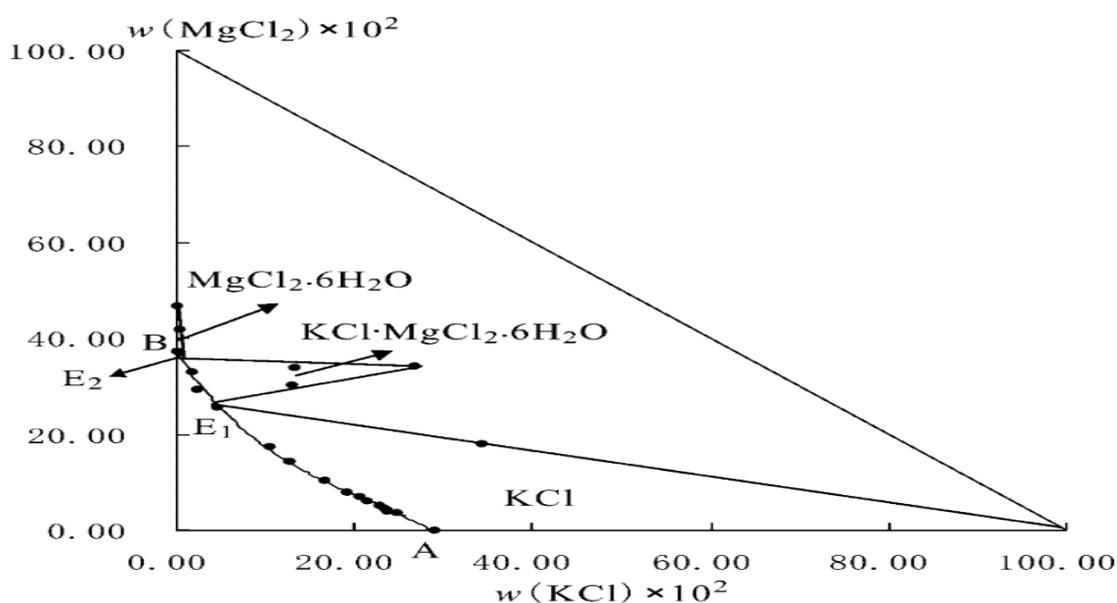
Fonte: Christov et. al. (1995).

2.4 Cristalização de Cloreto de Potássio

O objetivo é avaliar os principais métodos de cristalização do Potássio em relação às diversas composições em soluções.

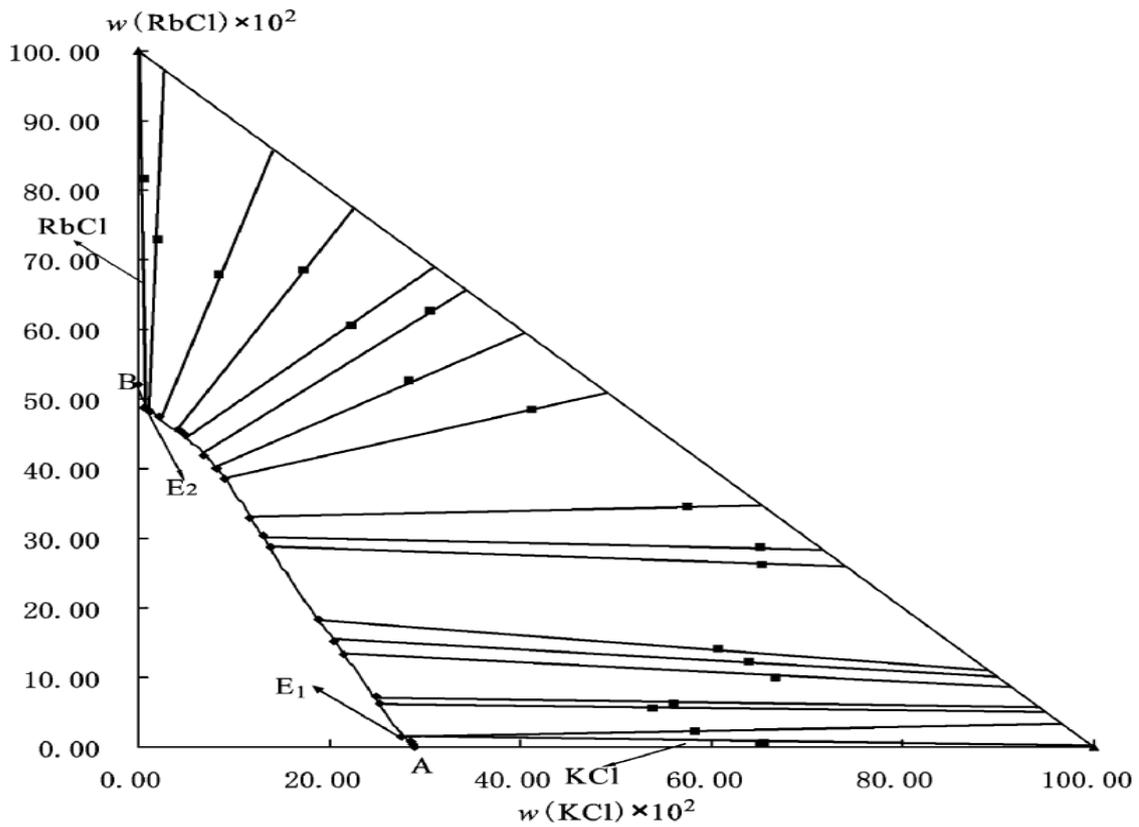
Yu et. al. (2010) avaliou o equilíbrio de fases dos sistemas ternários $\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{KCl} + \text{RbCl} + \text{H}_2\text{O}$, em que se estudou o método de evaporação isotérmico a 325,15 K através da montagem dos diagramas ternários, nos quais foi constatado que há dois pontos invariáveis, três curvas univariáveis e três campos de cristalização, que correspondem ao cloreto de potássio (KCl), cloreto de magnésio hexa hidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e um de cloreto de potássio e cloreto de magnésio hexa hidratado chamado de carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para o diagrama ternário $\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ mostrado na Figura 2.18. O cloreto de potássio tem o maior campo de cristalização e pode ser facilmente separado da solução aquosa contendo cloreto de magnésio, utilizando-se o método de evaporação. Já no diagrama ternário $\text{KCl} + \text{RbCl} + \text{H}_2\text{O}$, que contém o cloreto de rubídio, foram constatados dois pontos invariáveis e três de cristalização, que correspondem ao cloreto de potássio (KCl), cloreto de rubídio (RbCl) e cloreto de potássio (KCl) mais cloreto de rubídio (RbCl), que ocupa a maior área do diagrama e com difícil separação pelo método de evaporação, mostrado na Figura 2.19.

Figura 2.18: Diagrama da fase metaestável do sistema ternário $\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ a 323,15 K: • , pontos experimentais da região metaestável; –, curva isotérmica metaestável.



Fonte: Yu et. al. (2010).

Figura 2.19: Diagrama da fase metaestável do sistema ternário KCl + RbCl + H₂O a 323,15 K: •, pontos experimentais da região metaestável; –, curva isotérmica metaestável.



Fonte: Yu et. al. (2010).

O diagrama ternário KCl + MgCl₂ + H₂O retrata a variação da solubilidade dos compostos pela variação dos componentes no diagrama, como pode ser visto na tabela 2.4, que mostra que a composição do cloreto de potássio (KCl) é inversamente proporcional ao cloreto de magnésio (MgCl₂), pois, quando se aumenta a composição do cloreto de magnésio (MgCl₂) na solução a de cloreto de potássio (KCl) diminui na solução, o que mostra que, para cristalizar cloreto de potássio (KCl), basta adicionar uma solução de água e cloreto de magnésio (MgCl₂) para precipitar o cloreto de potássio (KCl) (Lightfoot et. al., 1946).

Tabela 2.4: O sistema ternário MgCl₂ – KCl - H₂O a 35°C (%). (Lightfoot et. al., 1946).

Solução Saturada		Resíduo Úmido		
Peso (%)				
MgCl ₂	KCl	MgCl ₂	KCl	Fase sólida
0	28,04	-	-	KCl
3,70	23,53	1,70	64,91	KCl
9,41	16,95	4,53	59,70	KCl
15,24	11,42	7,38	57,10	KCl
21,41	6,85	9,96	57,09	KCl
27,32	3,80	25,59	24,04	KCl + Carnalita
27,34	3,81	28,13	21,74	KCl + Carnalita
30,40	1,38	31,30	8,06	Carnalita
33,63	0,38	33,90	17,11	Carnalita
36,17	0,14	36,55	10,86	Carnalita + MgCl ₂ .6H ₂ O
36,17	0,14	39,90	4,89	Carnalita + MgCl ₂ .6H ₂ O
36,28	0	-	-	MgCl ₂ .6H ₂ O

Fonte: Lightfoot et. al. (1946).

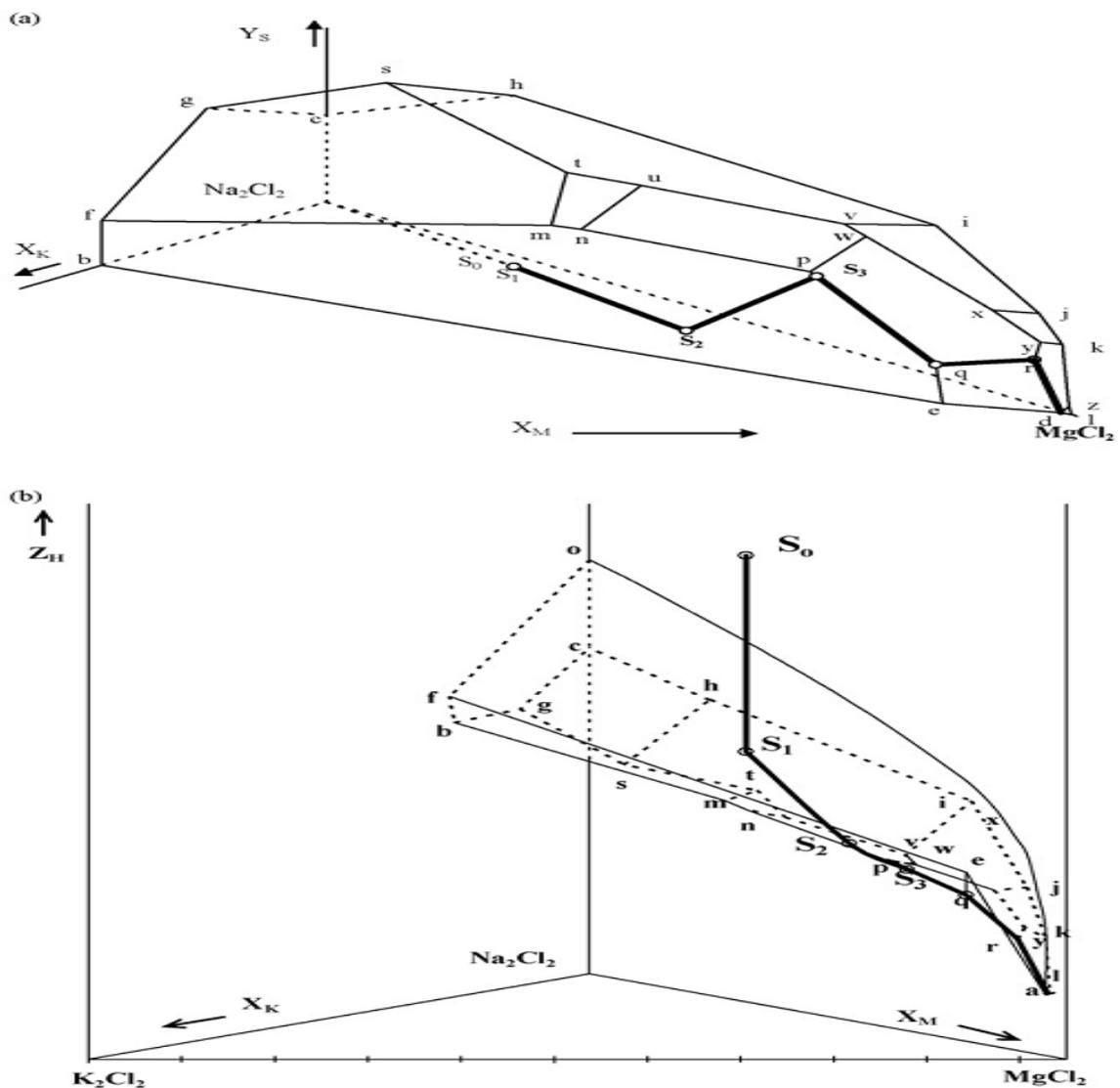
2.4.1 Simulação termodinâmica para processo de cristalização de sais

A utilização de diagramas de fases em processo de cristalização facilita o entendimento de cada etapa de cristalização de seus componentes na solução. Nesse trabalho realizado por Attia-Essaies et. Al em 2010, simulou-se o processo de evaporação a 25°C do lago Chott El Jerid, no sul da Tunísia, onde se encontra uma grande concentração de minerais e salmoura com concentração média de 330 g/l dos principais minerais utilizados na indústria e agricultura. Destacam-se, entre eles, os principais íons, tais como Na⁺, K⁺, Mg⁺, Cl⁻ e SO₄⁻² em água, em que formam um sistema quinário, no qual esse trabalho fez uma representação gráfica da salmoura e descreveu todas etapas de cristalização de seus componentes. O gráfico da salmoura foi montado utilizando as seguintes equações:

$$X_i = \frac{100z_i n_i}{D}; \quad y_i = \frac{100z_j n_j}{D}; \quad Z_H = \frac{100n_H}{D}; \quad D = \sum_i z_i n_i = \sum_j z_j n_j, \quad (2.27)$$

onde i e j representa os íons, H a água, n a quantidade, z a taxa de um componente e D o número de moles da solução. Assim, o diagrama da salmoura é montado ao se envolverem quatro variáveis (X_K , X_M , Y_S , Z_H), e sua representação gráfica exige dois gráficos tridimensionais, um para composição dos sais e o outro com sais e água, como pode ser visto na Figura 2.20 (Attia-Essaies et. al., 2010).

Figura 2.20: (a) Diagrama da salmoura do lago Chott El Jerid com a sequência de cristalização: composição de sais. (b) Diagrama da salmoura do lago Chott El Jerid com a sequência de cristalização: teor de água.



Fonte: Attia-Essaies et. al. (2010).

O diagrama mostra todas as etapas de precipitação dos componentes do sistema quinário com o NaCl a 25°C e a tabela 2.5 mostra as fórmulas, nomes, símbolos e campo de cristalização de todas as fases sólidas de coprecipitação com NaCl (Attia-Essaies et. al., 2010).

Tabela 2.5: Sistema quinário de NaCl a 25°C: fórmula química, nome, símbolo e campo de cristalização de todas as fases sólidas, coprecipitada com NaCl.

Formula	Nome	Símbolo	Campo de Cristalização
H ₂ O	Água	H	-
NaCl	Halita	NC	-
KCl	Silvinita	KC	Fmnpqeb
MgCl ₂ ·6H ₂ O	Bichofita	MC6	Zlad
KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O	Carnalita	KMC6	qrdze
Na ₂ SO ₄	Ternadita	NS	Chgs
MgSO ₄ ·6H ₂ O	Hexahidrita	MS6	Jkyx
MgSO ₄ ·4H ₂ O	Leonardita	MS4	ykl dr
MgSO ₄ ·7H ₂ O	Epsomita	MS7	vijxw
Na ₂ SO ₄ ·3K ₂ SO ₄	Glaserita	N3KS	fgstm
Na ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·4H ₂ O	Astracanita	NMS4	shivut
K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·6H ₂ O	Schoenita	KMS6	tumn
K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·4H ₂ O	Leonita	KMS4	uvwpn
KCl·MgSO ₄ ·3H ₂ O	Kainita	KCMS3	wxyrpq

Fonte: Attia-Essaies et. al. (2010).

A Tabela 2.6 fornece os pontos invariáveis da solubilidade do NaCl a 25°C.

Tabela 2.6: Solubilidade do NaCl a 25°C em pontos invariáveis.

Pontos	X _K	X _M	Y _S	Z _H	Fase solida em equilíbrio
c	0,00	0,00	20,21	802	NC + NS
g	14,71	0,00	21,80	722	NC + NS + N3KS
h	0,00	25,29	28,90	762	NC + NMS4 + NS
s	14,25	22,15	30,72	694	NC + NS + NMS4 + N3KS
t	14,38	47,94	25,34	685	NC + NMS4 + N3KS + KMS6
u	13,96	56,52	25,85	663	NC + NMS4 + KMS6 + KMS4
v	9,01	77,47	24,65	628	NC + NMS4 + KMS4 + MS7
w	9,04	79,85	24,20	619	NC + MS7 + KMS4 + KCMS3
i	0,00	81,79	23,55	682	NC + NMS4 + MS7
f	29,68	0,00	6,95	738	NC + N3KS + KC
m	19,37	49,06	19,38	678	NC + N3KS + KMS6 + KC
n	18,62	52,93	19,50	669	NC + KMS6 + KC + KMS4
p	11,38	75,89	18,31	623	NC + KC + KMS4 + KCMS3
x	4,28	91,69	15,15	595	NC + MS7 + MS6 + KCMS3
j	0,00	94,64	14,25	596	NC + MS7 + MS6
q	7,00	88,32	6,30	598	NC + KC + KCMS3 + KMC6
z	0,34	99,02	1,04	475	NC + MC6 + MS1 + KMC6
l	0,00	99,10	1,25	476	NC + MC6 + MS1
a	0,00	99,25	0,00	480	NC + MC6
e	6,91	88,04	0,00	615	NC + KMC6 + KC
b	30,20	0,00	0,00	770	NC + KC
k	0,00	96,95	10,06	540	NC + MS6 + MS1
y	2,21	96,13	11,05	552	NC + MS6 + KCMS3 + MS1
r	2,25	95,31	8,08	539	NC + KCMS3 + KMC6 + MS1
d	0,41	98,84	0,00	478	NC + KMC6 + MC6

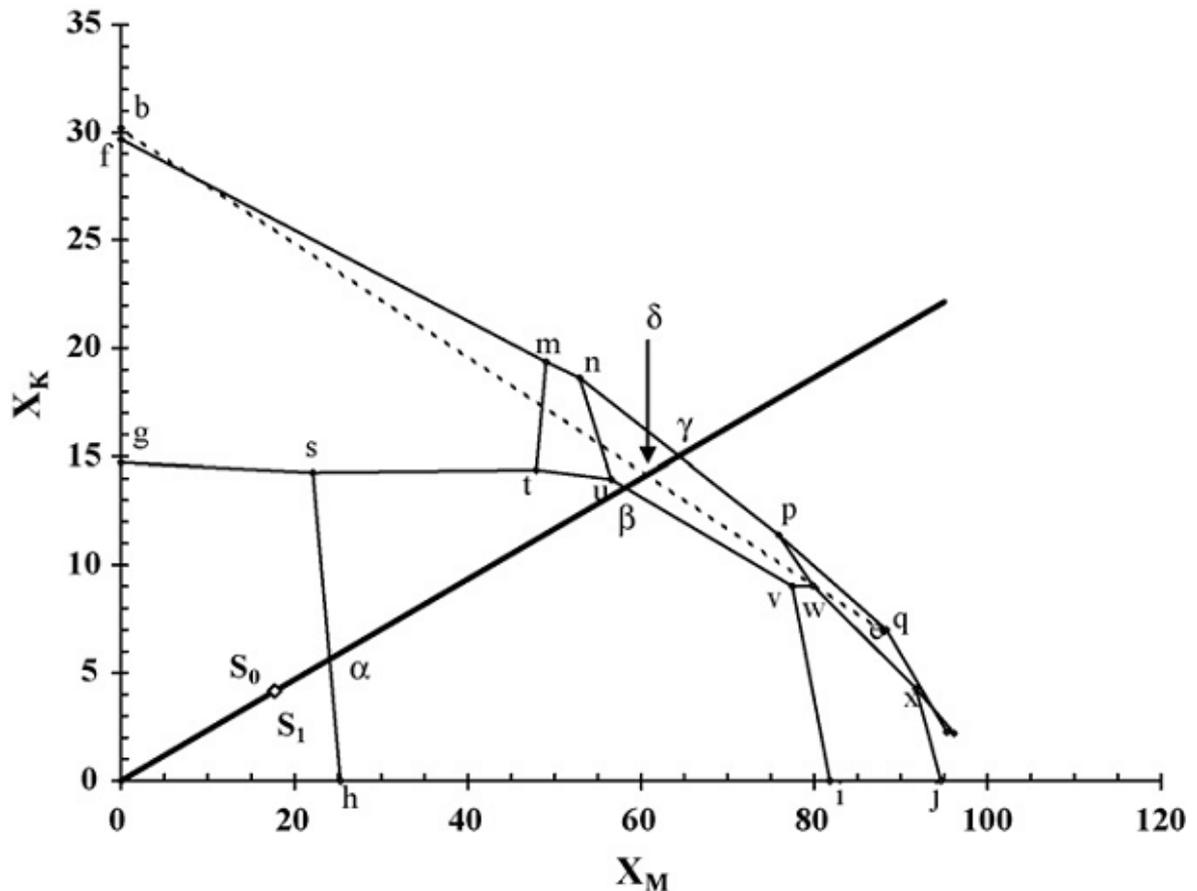
Fonte: Attia-Essaies et. al. (2010).

Para determinar a sequência de cristalização, as faces do campo de solubilidade do NaCl são consideradas como planos e as arestas desse plano como linhas retas. A sequência de cristalização é determinada pelo passo sucessivo a cada mudança de fase, o que corresponde ao fim de uma etapa e início da outra. As etapas de cristalização dependem da composição da solução de salmoura e o cálculo de composição é feito através da regra da alavanca, na qual foram determinadas as seis etapas de cristalização, o que pode ser visto a seguir:

Primeira etapa: Partindo do ponto S_0 para o ponto S_1 , há um intervalo em que ocorre a passagem da solução de salmoura insaturada com NaCl para solução de salmoura saturada com NaCl pelo processo de evaporação da água.

Segunda etapa: Partindo do ponto S_1 para o ponto S_2 , há um intervalo em que ocorre a precipitação do NaCl que, pela regra da alavanca, pode ser identificada a composição no NaCl ao longo da linha NaCl- S_1 mostrada na Figura 2.21 e Tabela 2.7 (Attia-Essaies et. al., 2010).

Figura 2.21: Projeção sobre os planos X_K e X_M para solubilidade do NaCl.



Fonte: Attia-Essaies et. al. (2010).

Tabela 2.7: Coordenadas dos cruzamentos na área de cristalização do NaCl.

Pontos	Coordenadas de Janecke			
	X_K	X_M	Y_S	Z_H
α	6,20	26,65	29,69	739
β	13,56	58,21	29,69	619
γ	15,00	64,39	24,23	646
δ	14,14	60,70	0,00	663

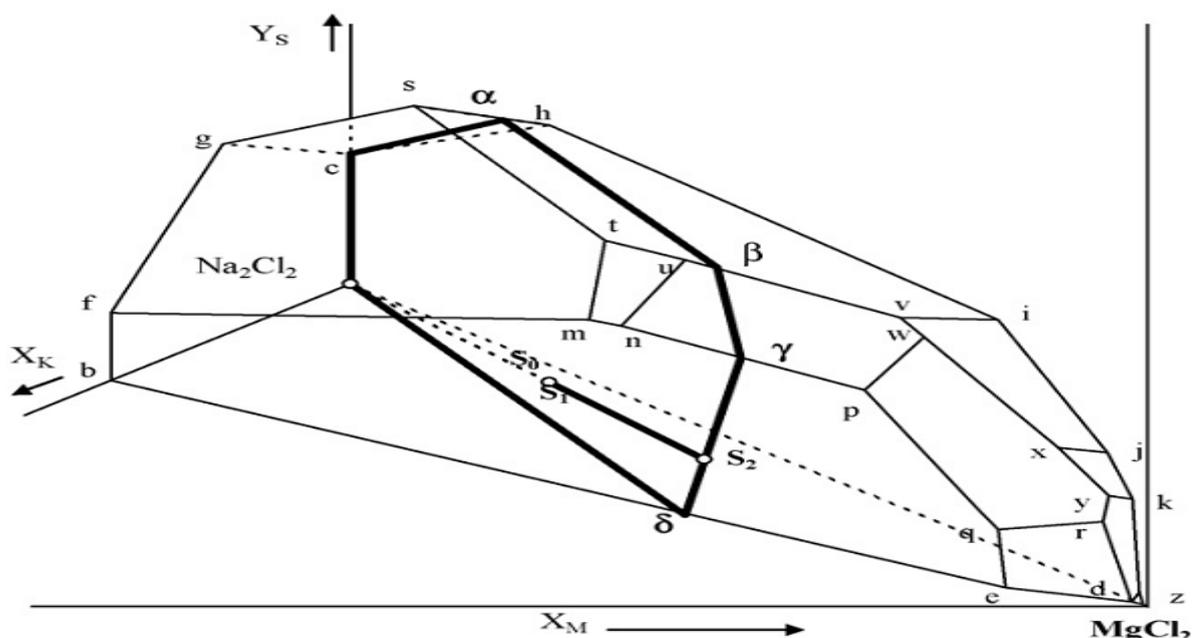
Fonte: Attia-Essaies et. al. (2010).

A Figura 2.22 mostra o ponto S_2 , que fica localizado entre os pontos γ e δ , e, com esses dados, obteve-se uma equação semi-empírica de cristalização do NaCl para modelar o diagrama de equilíbrio do sistema quinário Na^+ , K^+ , Mg^+ , Cl^- e $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$:

$$Z_H = p(X_N Y_C)^{1/2} \exp(qX_M) - 200 + \left(\frac{Y_S + X_M}{2} \right), \quad (2.28)$$

onde p e q são parâmetros que podem ser calculados a partir do domínio de solubilidade do NaCl (Attia-Essaies et. al., 2010).

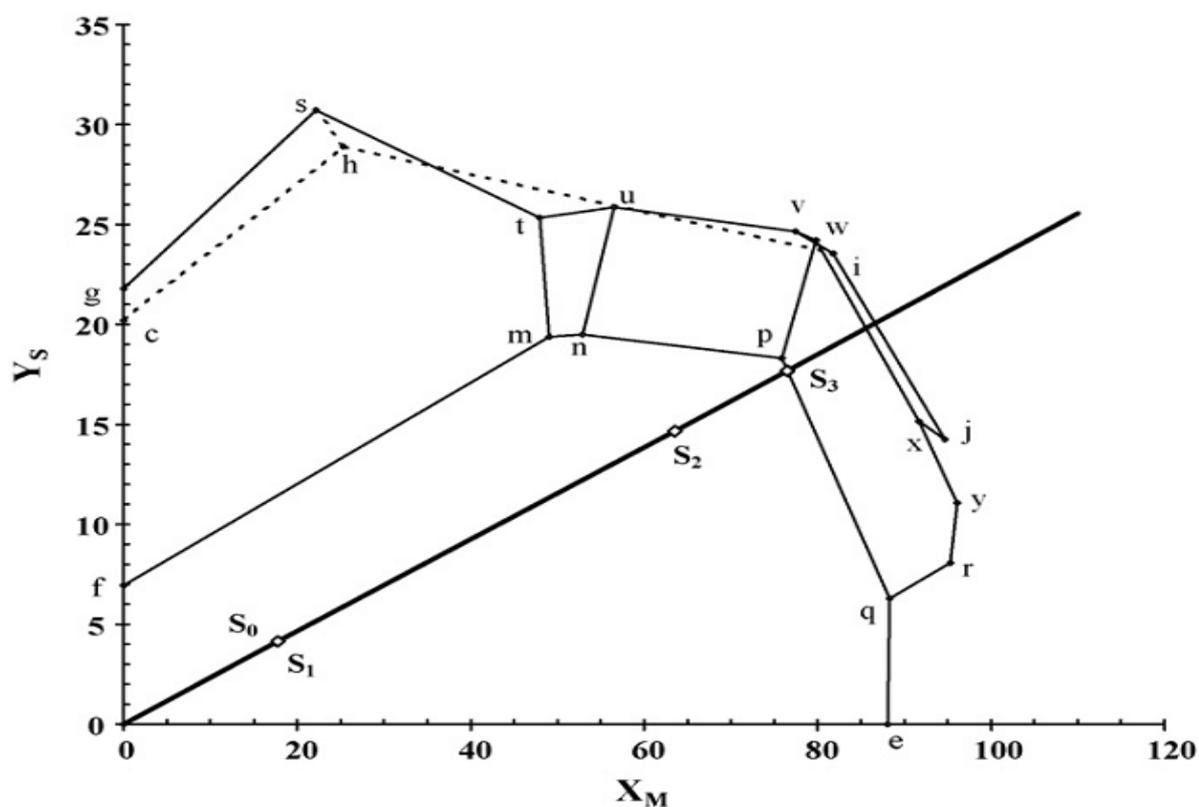
Figura 2.22: Interseção entre o plano vertical $(0, c, \alpha, \beta, \gamma, \delta)$ e (O, S_1) .



Fonte: Attia-Essaies et. al. (2010).

Terceira etapa: A partir do ponto S_2 seguindo em direção ao ponto S_3 , ocorre a precipitação do NaCl e do KCl, e os pontos representativos dessa etapa são mostrados na Figura 2.23, em que o ponto S_3 é uma interseção entre a face da limitação do campo de solubilidade do NaCl (bfmnpqe) e o plano definido pelo ponto S_2 (Attia-Essaies et. al., 2010).

Figura 2.23: Projeção da composição salina (NC , X_M , Y_S). Interseção do campo de cristalização do NaCl com os pontos 0, S_2 .



Fonte: Attia-Essaies et. al. (2010).

Quarta etapa: Do ponto S_3 seguindo em direção ao ponto q, ocorre equilíbrio de três sais: NaCl, KCl e $KClMgSO_4 \cdot 3H_2O$. Nessa etapa, há observação do quarto sal (KMC6) durante a evaporação da salmoura, quando não há variação dos componentes e sim um desaparecimento de uma das fases (Attia-Essaies et. al., 2010).

Quinta etapa: Entre os pontos q e r é observado que há uma diminuição de água quando se aproxima do ponto r e nota-se, também, que a fase sólida da silvinita se perde quando sai do ponto q. Além disso, é observado no ponto r o quarto sal (KMC6) e que, ao sair do ponto, há um desaparecimento do $KClMgSO_4 \cdot 3H_2O$ (Attia-Essaies et. al., 2010).

Sexta etapa: Partindo do ponto r em direção ao ponto d, observa-se a precipitação da halita, carnalita e leonardita (Attia-Essaies et. al., 2010).

Em resumo, todas as etapas da tabela 2.8, mostram-se as concentrações de partida e final de cada etapa com respectivos sais precipitados da solução de salmoura do lago Chott El Jerid (Attia-Essaies et. al., 2010).

Tabela 2.8: As coordenadas de partidas e finais de cada etapa e seus respectivos sais precipitados.

Etapas	Pontos	Partida				Final				Precipitado
		X _K	X _M	Y _S	Z _H	X _K	X _M	Y _S	Z _H	
1	S ₀ -S ₁	4,15	17,75	4,14	960	4,15	17,75	4,14	880	
2	S ₁ -S ₂	4,15	17,75	4,14	880	14,80	63,52	14,63	650	NC
3	S ₂ -S ₃	14,80	63,52	14,63	650	11,16	76,51	17,67	646	NC + KC
4	S ₃ -q	11,16	76,51	17,67	646	7,00	88,32	6,30	598	NC + KC + KCMS3
5	q-r	7,00	88,32	6,30	598	2,25	95,31	8,08	539	NC + KCMS3 + KMC6
6	r-d	2,25	95,31	8,08	539	0,34	99,02	1,04	475	NC + KMC6 + MS4

Fonte: Attia-Essaies et. al. (2010).

Para simular as solubilidades de sistemas com 4 componentes adotando os modelos de Pitzer, foram feitas as seguintes abordagens (Christov et. al.,1994):

- 1- Determinação dos parâmetros binários de Pitzer $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ e C^ϕ , levando-se em conta as interações de dois íons e três íons, de mesmo sinal e de diferentes sinais;
- 2- Determinação dos parâmetros ternários de Pitzer θ_{MN} e ψ_{MN} entre dois e três íons, diferentes de mesmo sinal;
- 3- Cálculo da solubilidade isotérmica de sistema com três componentes;
- 4- Cálculo da solubilidade isotérmica de sistema com 4 componentes.

Os cálculos da simulação realizado para solubilidade do sistema MX-MgX₂-H₂O, onde M = Li, K, NH₄, Rb e Cs, e X = Cl e Br, obteve uma boa concordância com dados experimentais que permitiu uma simulação dos sistemas com 4 componentes, a partir de

subsistemas binários e ternários isolados. Todos os parâmetros binários e ternários necessários para simulação foram obtidos pela literatura e mostrados nas Tabelas 2.9 e 2.10, respectivamente. A escolha dos parâmetros foi adotada pelo critério de desvio mínimo do logaritmo do produto de solubilidade ($\ln K_{sp}$) para cada campo de cristalização, a partir do seu valor no sistema binário correspondente (Christov et. al.,1994).

Tabela 2.9: Parâmetros binários de Pitzer para MX-H₂O e MgX₂-H₂O, onde M = K, Rb e Cs, e X = Cl e Br em sistema a 25°C.

Sistema	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^ϕ	max. m
KCl-H ₂ O	0,0483	0,2122	0,0000	-0,0008	4,88
RbCl-H ₂ O	0,0409	0,1919	0,0000	-0,0007	7,51
RbBr-H ₂ O	0,0370	0,1520	0,0000	-0,0007	6,40
CsCl-H ₂ O	0,0390	-0,0374	0,0000	-0,0012	11,30
MgCl ₂ -H ₂ O	0,3511	1,6512	0,0000	-0,0065	5,76
MgBr ₂ -H ₂ O	0,4328	1,7457	0,0000	0,0029	5,37

Fonte: Christov et. al. (1994).

Tabela 2.10: Parâmetros ternários de Pitzer para MX- MgX₂-H₂O, MX- M'X'-H₂O e MgCl₂.6H₂O- MgBr₂.6H₂O-H₂O em sistema a 25°C.

Sistema	θ_{MN}	ψ_{MN}
KCl-MgCl ₂ -H ₂ O	0,00000	-0,02200
RbCl-MgCl ₂ -H ₂ O	-0,10400	0,00000
RbBr-MgBr ₂ -H ₂ O	-0,10400	-0,01900
CsCl-MgCl ₂ -H ₂ O	-0,12600	0,00000
RbCl-KCl-H ₂ O	-0,00007	-0,00001
RbCl-CsCl-H ₂ O	+0,00025	-0,00060
RbCl-RbBr-H ₂ O	-0,00001	-0,00001
MgCl ₂ .6H ₂ O-MgBr ₂ .6H ₂ O-H ₂ O	+0,00110	+0,00020

Fonte: Christov et. al. (1994).

Os resultados experimentais desses sistemas a 25°C indicam formações mistas de cristais. Os parâmetros ternários calculados com base nos dados dos sistemas binários foram calculados e, então, foram encontrados valores muito baixos, quando, então, se assumiu para $\theta_{MN} = \psi_{MN} = 0$. Essa abordagem foi proposta por Pitzer e Kim para uma série de sistemas. Os valores de $\ln K_{ps}$, com base nesses parâmetros, são mostrados na Tabela 2.11 (Christov et. al., 1994).

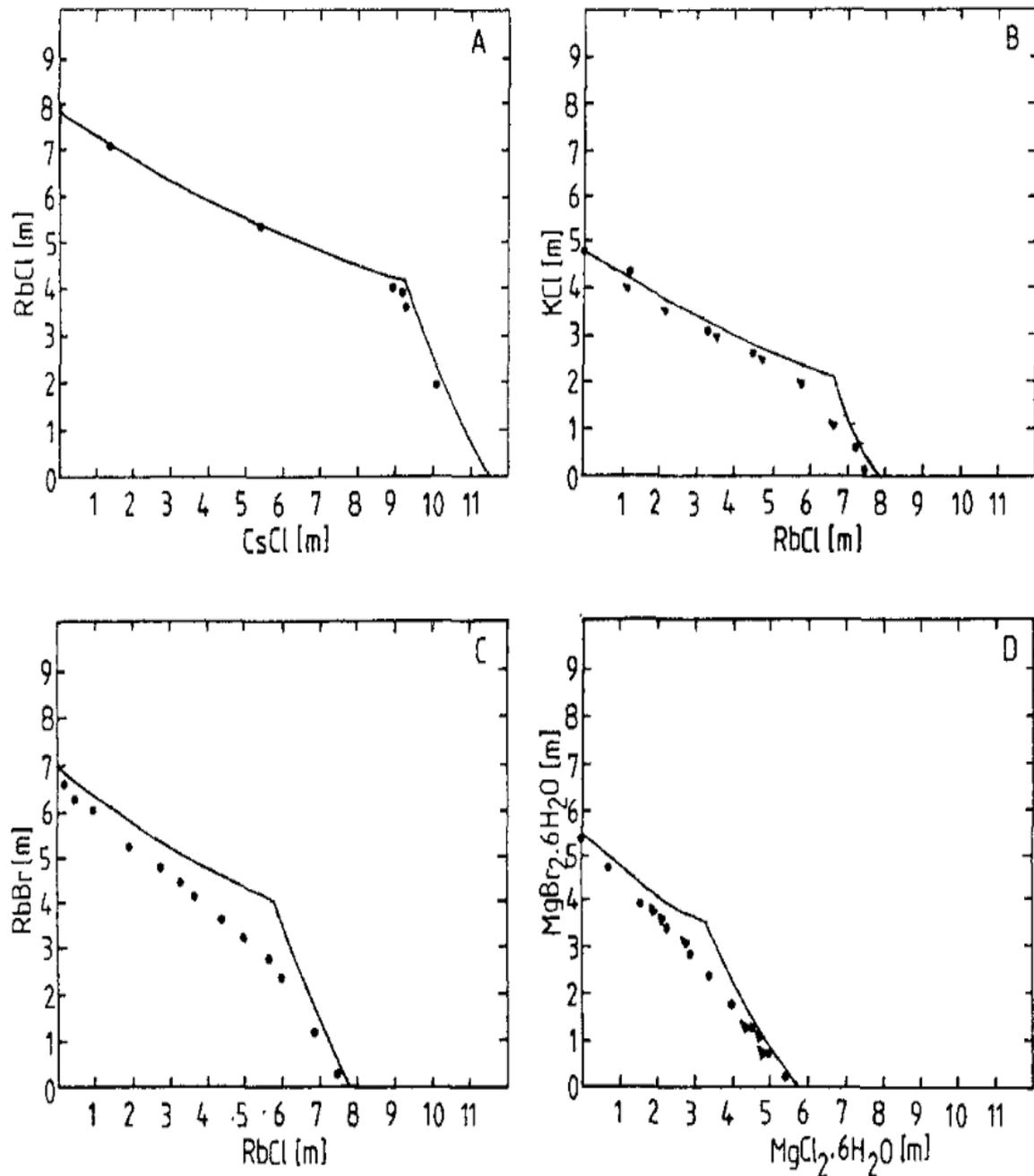
Tabela 2.11: Valores calculados dos logaritmos do produto de solubilidade ($\ln K_{ps}$).

Composição dos sais	$\ln K_{sp}^0$
MgCl ₂ .H ₂ O	10,397
KCl	2,090
KCl.MgCl ₂ .6H ₂ O	10,109
RbCl	3,050
RbCl.MgCl ₂ .6H ₂ O	7,100
CsCl	3,485
CsCl.MgCl ₂ .6H ₂ O	10,400
MgBr ₂ .6H ₂ O	12,120
RbBr	2,526
RbBr.MgBr ₂ .6H ₂ O	10,620

Fonte: Christov et. al. (1994).

A Figura 2.24 mostra as solubilidades calculadas de sistemas ternários obtidos experimentalmente e com base nos parâmetros binários e ternários, assumindo-se que apenas sais simples cristalizam (Christov et. al., 1994).

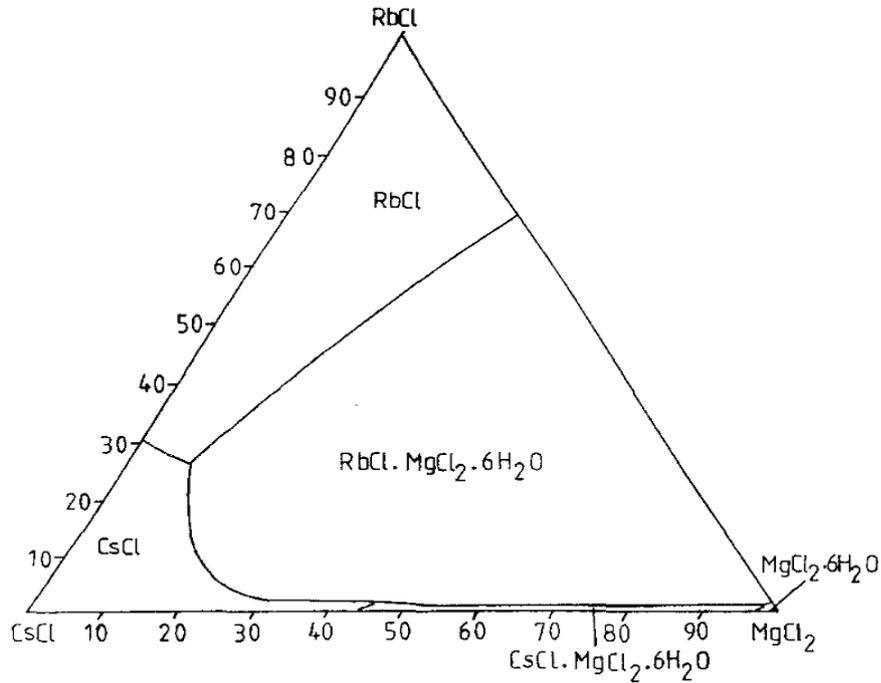
Figura 2.24: Solubilidade isotérmica a 25°C para o sistema MX-M'X'-H₂O e MgCl₂.6H₂O - MgBr₂.6H₂O-H₂O.



Fonte: Christov et. al. (1994).

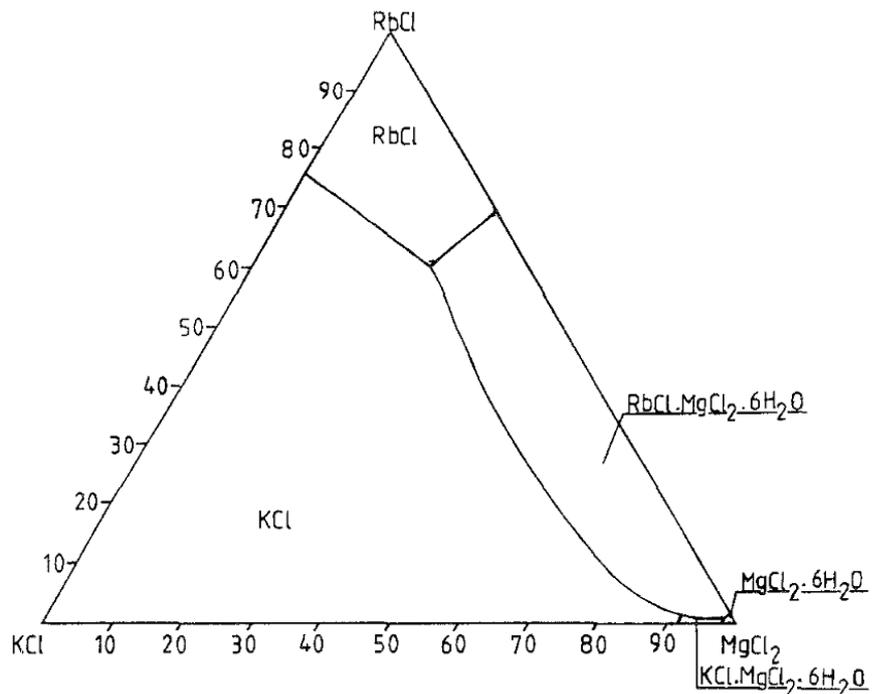
A solubilidade isotérmica a 25°C dos sistemas de quatro componentes RbCl-CsCl MgCl₂-H₂O, RbCl-KCl-MgCl₂-H₂O e RbCl-RbBr-MgCl₂-MgBr₂-H₂O estão apresentados nas Figuras 2.25, 2.26 e 2.27, respectivamente, e as composições são dadas em percentagem de íons equivalentes (Christov et. al., 1994).

Figura 2.25: Solubilidade isotérmica a 25°C para o sistema RbCl-CsCl-MgCl₂-H₂O em íons equivalentes (Christov et. al., 1994).



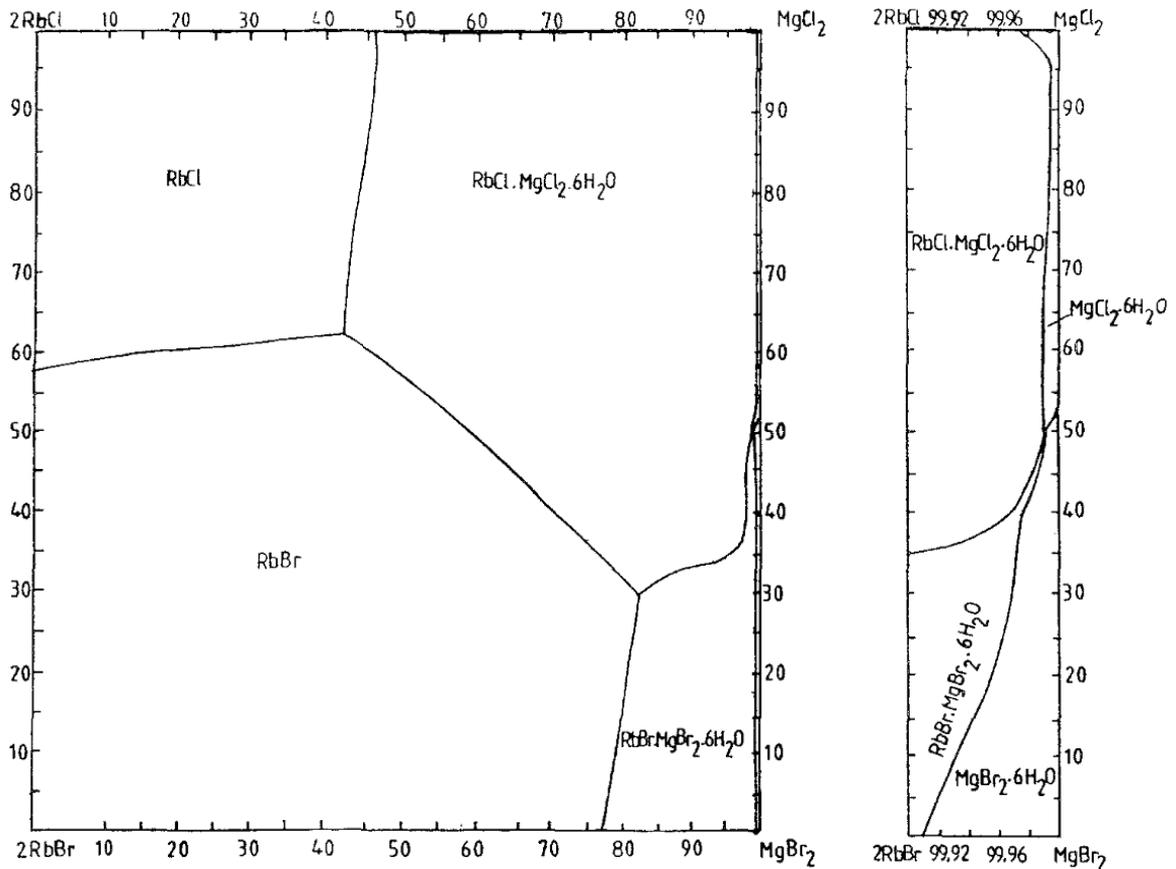
Fonte: Christov et. al. (1994).

Figura 2.26: Solubilidade isotérmica a 25°C para o sistema RbCl-KCl-MgCl₂-H₂O em íons equivalentes.



Fonte: Christov et. al. (1994).

Figura 2.27 – Solubilidade isotérmica a 25°C para o sistema RbCl-RbBr-MgCl₂- MgBr₂-H₂O em íons equivalentes



Fonte: Christov et. al. (1994).

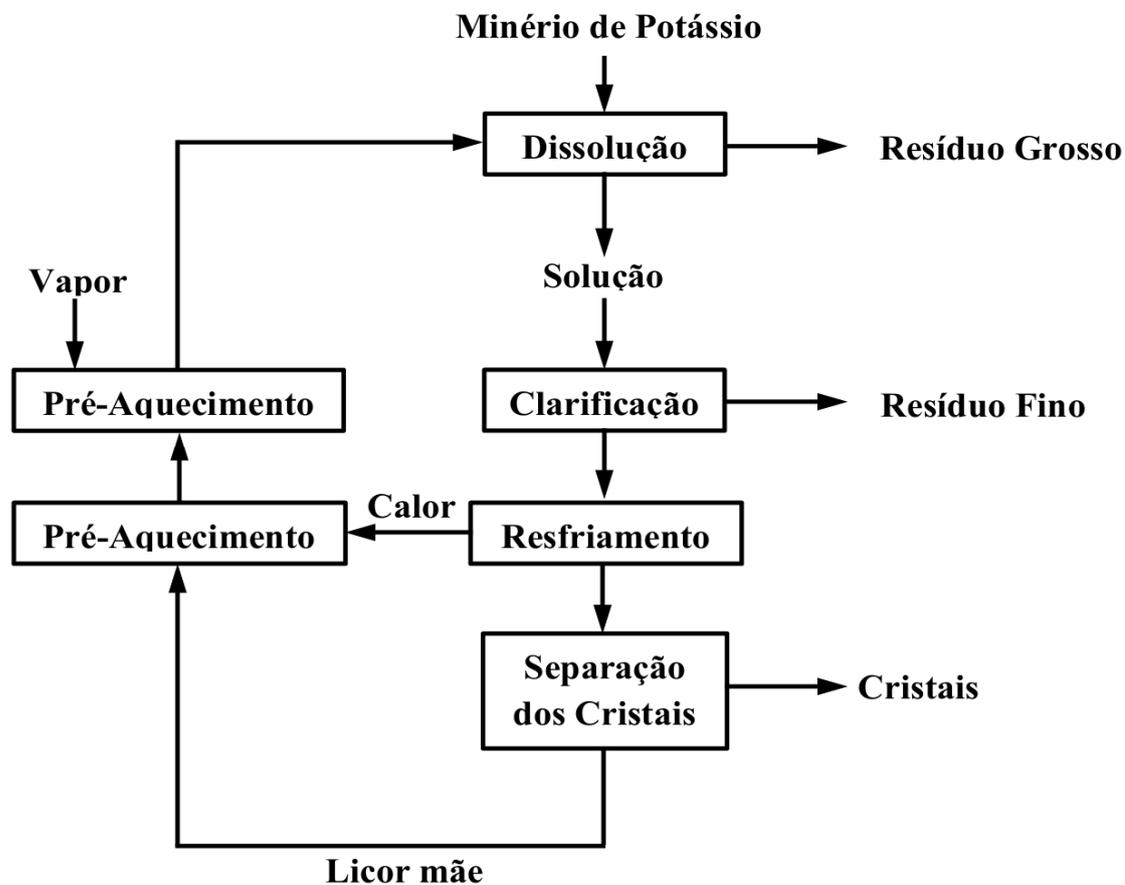
2.5 Processos Industriais de Cristalização de Cloreto de Potássio (KCl)

O processo mais antigo da indústria para extração de sal a partir de um minério sólido é a lixiviação. A lixiviação é o processo de extração de uma substância de sólido através da sua dissolução num líquido, e começou a ser utilizado em 1860, na cidade alemã de Stassfurt. É um processo no qual se permite a recristalização com alto grau de pureza e tamanho uniforme. No Canadá, utiliza-se a lixiviação para recristalizar cristais pequenos do processo por flotação e a cristalização dos resíduos da flotação. Dois processos são usados para realizar a lixiviação, que dependem da composição do minério. Para a lixiviação da Silvinita quente, sais como MgCl₂ e MgSO₄ são influência no processo de cristalização dos sais KCl e NaCl. Na lixiviação da Carnalita, tais sais interferem na solubilidade do KCl e

NaCl e fazem com que a solubilidade aumente ou diminua. Com aumento desses sais na solução, a solubilidade dos sais KCl e NaCl diminuem (Ulmann's, 1974-1984).

O processo de cristalização e separação dos cristais formados consiste em se obter a maior quantidade do sal desejado em forma de cristal. E, para esse objetivo, existem vários processos na literatura, tal como o da Figura 2.28, que pode ser analisado, de forma que se perceba que o minério de potássio é lixiviado em uma solução de salmoura e aquecido a uma temperatura pouco abaixo do ponto de ebulição da solução. A quantidade de salmoura na lixiviação é determinada pela quantidade de KCl presente. Da solução aquecida são formadas duas frações, uma fina e outra grossa, e essas frações são filtradas. O filtrado é reciclado na corrente de salmoura. O filtrante, que contém os sais dissolvidos, é, então, levado para resfriamento, quando ocorre a cristalização do cloreto de potássio (KCl) e cloreto de sódio (NaCl) que, em seguida, são separados do licor-mãe por filtração. Já o licor-mãe é reciclado para corrente de salmoura, que alimenta a lixiviação (Ulmann's, 1974-1984).

Figura 2.28: Fluxograma de um processo de lixiviação quente.



Fonte: Ulmann's (1974-1984).

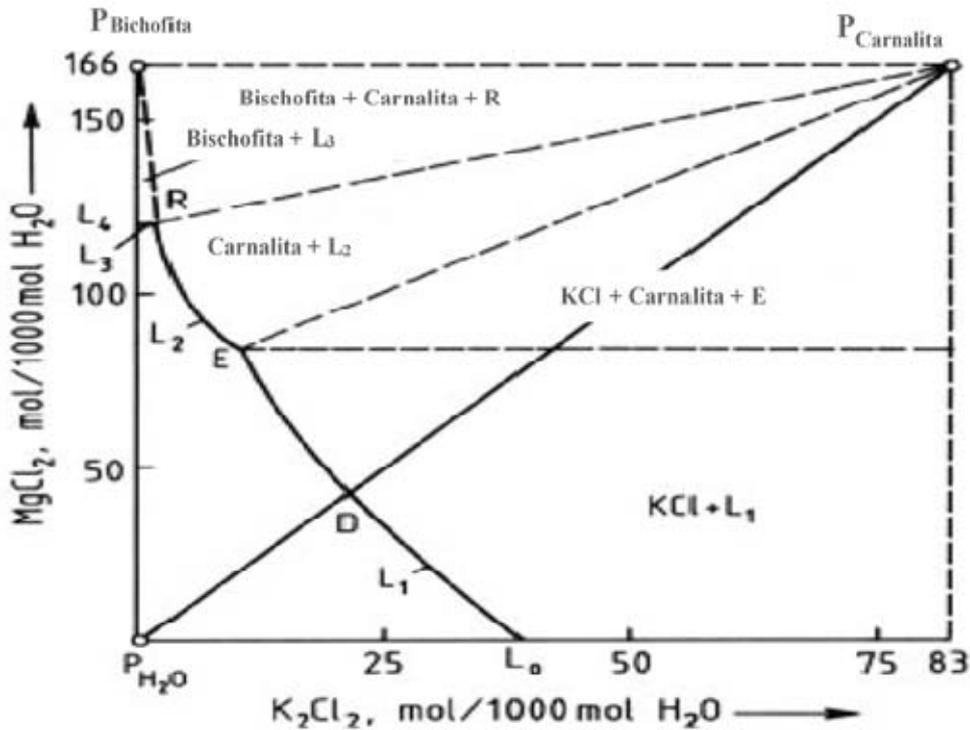
No processamento da carnalita, que contém grande quantidade de cloreto de magnésio ($MgCl_2$) e sulfato de magnésio ($MgSO_4$), o processo de lixiviação torna-se mais difícil nos sais cloreto de potássio (KCl) e cloreto de sódio ($NaCl$), porque o sulfato de magnésio ($MgSO_4$) vem da Kieserita ($MgSO_4 \cdot H_2O$), que é muito solúvel em água, mas o processo é lento por ter grande quantidade de cloreto de magnésio ($MgCl_2$) na solução. Dessa forma, entende-se que o processo de lixiviação da carnalita torna-se lento, embora uma forma de diminuir esse problema seja a retirada de parte da solução de reciclo - que está com grande quantidade de cloreto de magnésio ($MgCl_2$) - durante o processo (Ulmann's, 1974-1984).

O processamento da carnalita é o menos comum para obtenção do cloreto de potássio (KCl) por alguns fatores desfavoráveis, quando comparados ao processo da silvinita, que são eles: Propriedade mecânica desfavorável para mineração; Baixo teor de K_2O , que é de 17% na carnalita, enquanto na silvinita é de 63% K_2O ; Considerando o processo de cristalização do cloreto de sódio ($NaCl$) da silvinita - que pode ser feito por flotação e não envolve mudança de fase - diminuem os custos de consumo de energia comparados aos da carnalita, que precisa de energia para decomposição e purificação do cloreto de potássio (KCl). O processo de lixiviação da carnalita gera uma grande quantidade de resíduo contendo cloreto de magnésio ($MgCl_2$) que é descartado do processo (Ulmann's, 1974-1984). Por estas razões, o processamento da carnalita é pouco utilizado para produção de cloreto de potássio (KCl), um exemplo é o que ocorre em Israel e na Jordânia, onde se produz o cloreto de potássio (KCl) a partir da mistura da carnalita com halita da água do mar morto pela evaporação solar (Ulmann's, 1974-1984).

A base teórica para produção de cloreto de potássio (KCl) a partir da carnalita é apresentada na Figura 2.29 para temperaturas entre $3^\circ C$ e $117^\circ C$, de acordo com a teoria de Van't Hoff (Ulmann's, 1974-1984), os pontos representam a composição da água (P_{H_2O}), carnalita ($P_{carnalita}$) e bishofita ($P_{bishofita}$). São apresentadas todas as misturas possíveis de carnalita e água, na razão molar de $MgCl$ 2:1 K_2Cl_2 igual a composição molecular da carnalita. A curva isotérmica dos pontos L_4 ao L_0 , que passa pelos pontos R e E, indica o ponto de equilíbrio entre as soluções e o sólido. O ponto L_0 representa a solubilidade do cloreto de potássio (KCl) em água. A linha L_1 representa as soluções em equilíbrio com cloreto de potássio (KCl) em fase sólida. O ponto E representa o equilíbrio das soluções com as fases sólidas do cloreto de potássio (KCl) e da carnalita; já a curva L_2 representa o equilíbrio só com a carnalita. O ponto R representa o equilíbrio da solução com a bishofita e a

carnalita. Na linha L_3 , as soluções estão em equilíbrio com a bishofita e, no ponto L_4 , mostra a solubilidade da bishofita em água. No processo em que a carnalita é dissolvida em água, ela segue a linha reta entre os dois pontos de água pura e carnalita pura indicado no gráfico com P_{H_2O} e $P_{carnalita}$, respectivamente, reta esta que intercepta a curva L_1 no ponto D . Nesse ponto, a solução está saturada com cloreto de potássio (KCl), no qual se adiciona a carnalita, que, por sua vez, dissolve o cloreto de magnésio ($MgCl_2$) precipitando o cloreto de potássio (KCl) até atingir o ponto E . Esse procedimento é a base para o processo de decomposição da carnalita a frio por licor mãe (Ulmann's, 1974-1984).

Figura 2.29: Sistema $K_2Cl_2 - MgCl_2 - H_2O$ (sem escala) representado usando as coordenadas de Van't Hoff.

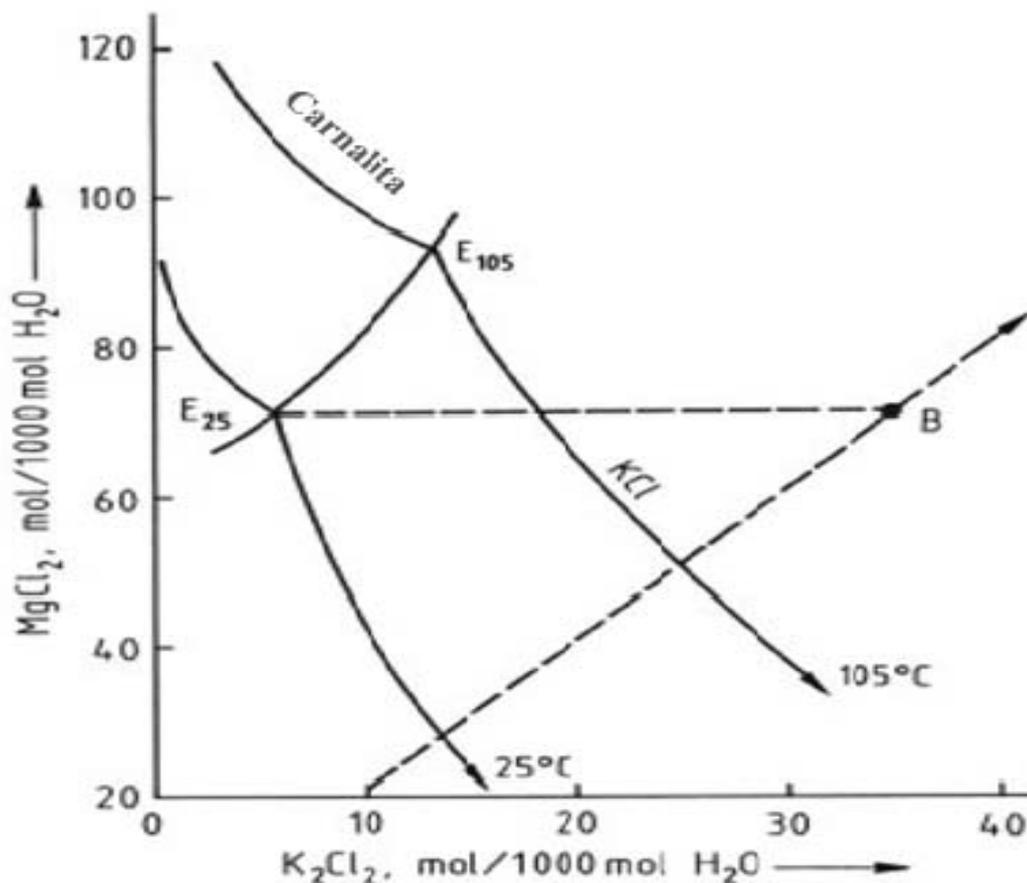


Fonte: Ulmann's (1974-1984).

O processo mais comum e mais facilmente encontrado na literatura é o de decomposição a frio pelo licor mãe, descrito na Figura 2.30, que mostra o minério carnalita misturado com uma solução que contém baixo teor de cloreto de magnésio ($MgCl_2$) e corresponde ao ponto B do gráfico. Esta mistura provoca a cristalização do cloreto de potássio (KCl) na curva do ponto B ao ponto E_{25} , com a formação de uma solução formada com cloreto de potássio (KCl), cloreto de magnésio ($MgCl_2$) e cloreto de sódio (Na_2Cl_2) nas

concentrações 5,8 mols/1000 mol H₂O, 70,8 mols/1000 mol H₂O e 4,4 mols/1000 mol H₂O, respectivamente. Esse cloreto de potássio (KCl) cristalizado forma partículas muito finas e com cloreto de sódio (NaCl), halita não dissolvida, kieserita e, em alguns casos, até argila. Esse processo cristaliza aproximadamente 85% do cloreto de potássio (KCl) contido na carnalita, mas pode aumentar o rendimento com a evaporação do licor mãe. Durante a evaporação, pode-se cristalizar cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de magnésio (MgSO₄), que deve ser removido; a carnalita cristalizada é retirada e alimentada no licor mãe no processo a frio. O cloreto de potássio (KCl) cristalizado passa pelo processo de purificação por flotação, mas, como os cristais são pequenos, isso se torna muito difícil e, assim, o melhor é realizar a lixiviação a quente. Se a carnalita utilizada na decomposição a frio contiver pequena quantidade de halita e for dissolvida por água, não será necessário purificá-la do cloreto de potássio (KCl) em virtude do cloreto de sódio (NaCl) ser dissolvido no licor mãe (Ulmann's, 1974-1984).

Figura 2.30: Sistema quaternário (K₂Cl₂ - MgCl₂ - Na₂Cl₂ - H₂O) saturado com NaCl.



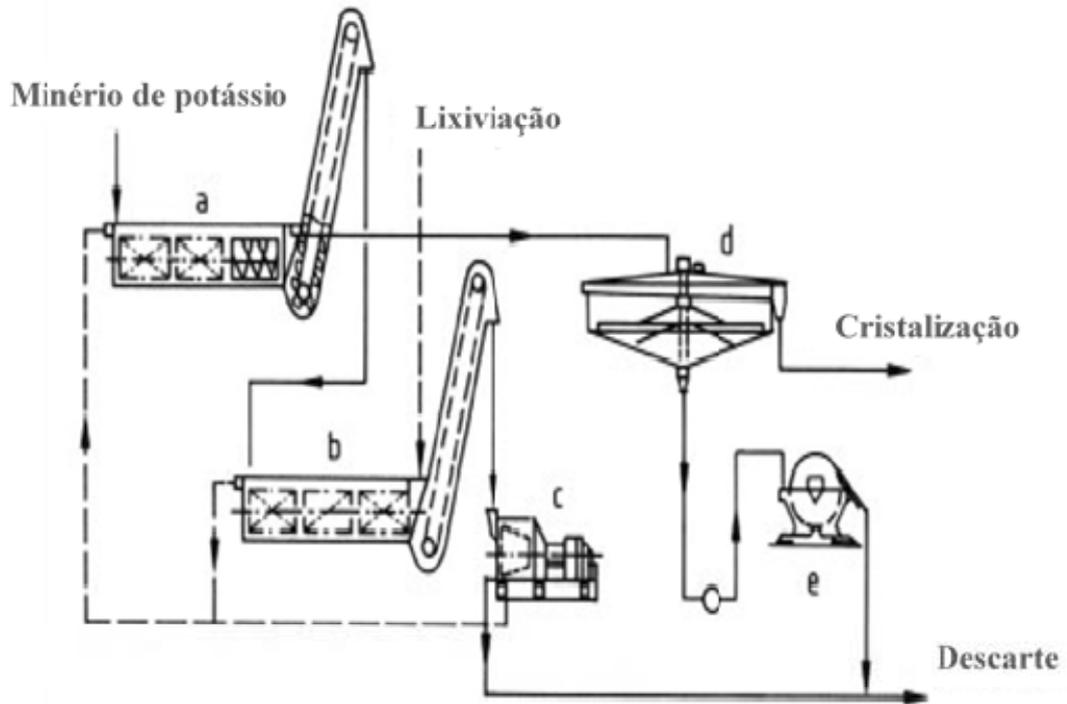
Fonte: Ulmann's (1974-1984).

Quando realizado o tratamento eletrostático da carnalita, produz-se halita e silvinita, formando uma composição com a carnalita, e estas, dissolvidas em salmoura ou água no processo de decomposição a frio, produzirá K_2O , cuja quantidade dependerá da quantidade de halita presente nessa solução. Esse processo é utilizado na Alemanha, onde o sal bruto é extraído da mina em que é dissolvido por uma solução que contém cloreto de magnésio ($MgCl_2$), com teor ajustado nessa solução, na temperatura de $80^\circ C$, quando a carnalita é totalmente dissolvida sem a cristalização do cloreto de potássio (KCl). Essa solução, que estará quase saturada com carnalita, é bombeada para fora e, em seguida, é evaporada e resfriada, cristalizando a carnalita, a qual é tratada pelo processo de decomposição a frio para produzir o cloreto de potássio (KCl).

Os equipamentos utilizados serão detalhados de acordo com o processo de cristalização mencionado nesse capítulo.

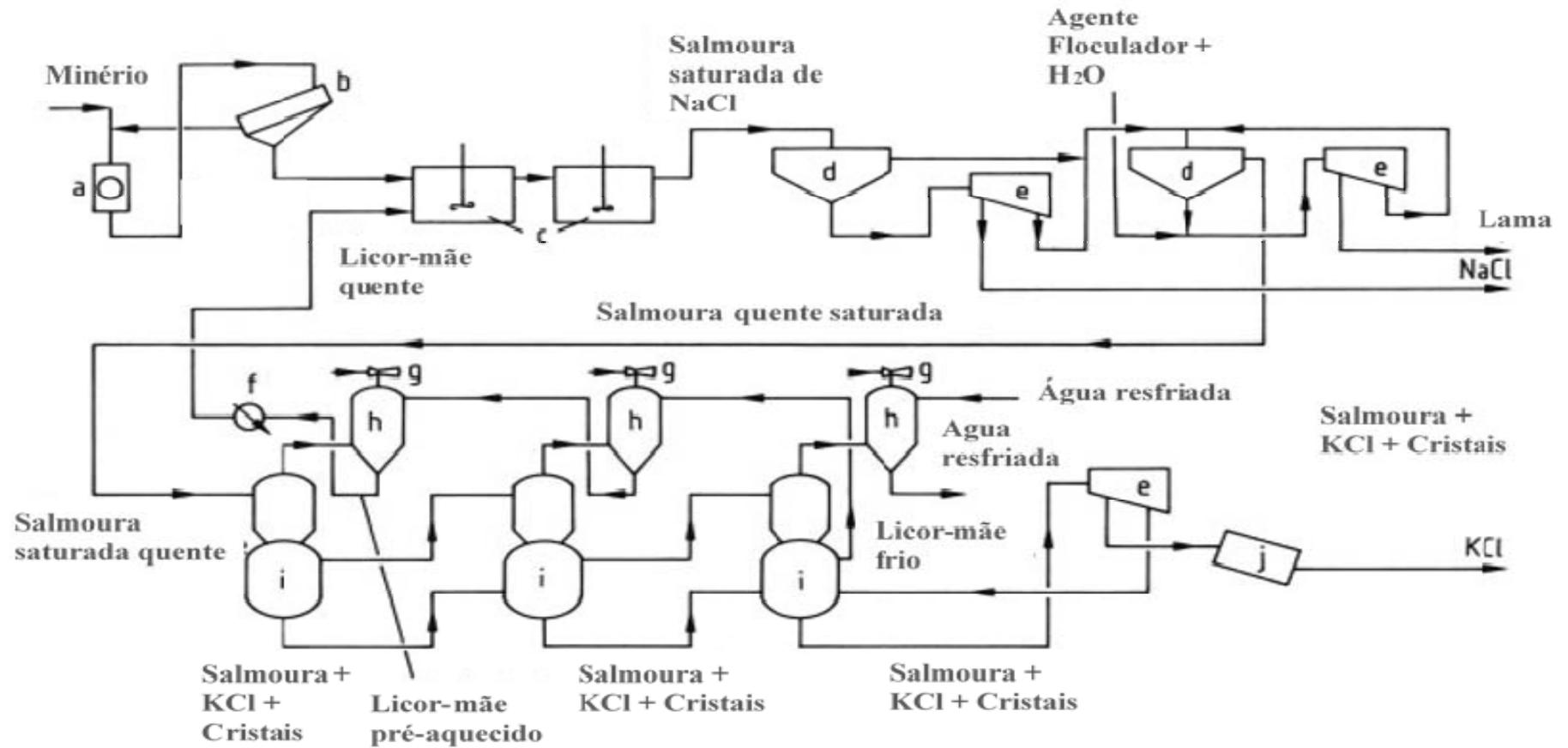
A escolha do equipamento depende do material a ser tratado e da sua taxa de processamento. No caso da lixiviação, as principais técnicas utilizadas para produção do cloreto de potássio (KCl) são as que processam completamente o sal, utilizadas em plantas na Alemanha e França, além das que processam apenas os materiais finos nos filtros de telas e ciclones, passando lama para recristalização ou extraído. Estes processos ocorrem a uma taxa de 1000 t/h de sal carnalita, produzindo uma solução em torno de 2000 m^3/h , na qual são dissolvidos em um dissolvedor de parafuso com 14 metros de comprimento e 3 metros de diâmetro mostrado na Figura 2.31, onde se consegue alta dissolução por montagem de divisória a cada 2 m ou 3 m de distância, forçando a solução fluir perpendicular ao fluxo. Após a dissolução, os sólidos grossos, que correspondem a 75% dos resíduos, são recolhidos em baldes perfurados por onde passa o líquido com um teor de água residual de 15 a 20 %. Nesse processo, perde-se 2% a 4% do cloreto de potássio que adere ao resíduo grosso ao ser recolhido. Já a solução com os resíduos finos é transferida para o clarificador a quente, da qual são removidos por floculação. Depois, ela é clareada com agentes clareadores. O resíduo fino do processo de clarificação, que contém 50% de sólidos, é filtrado em um filtro rotativo para remoção desses sólidos e recuperação do cloreto de potássio (KCl) nesta solução. A Figura 2.32 mostra um fluxograma de uma planta com esses processos e cristalização do cloreto de potássio (KCl) (Ulmann's, 1974-1984).

Figura 2.31: Lixiviação com a remoção de salmoura – a), b) lixiviação parafuso com elevadores de drenagem; c) Centrífuga de tela vibratória; d) Clarificador a quente; e) filtro rotativo.



Fonte: Ulmann's (1974-1984).

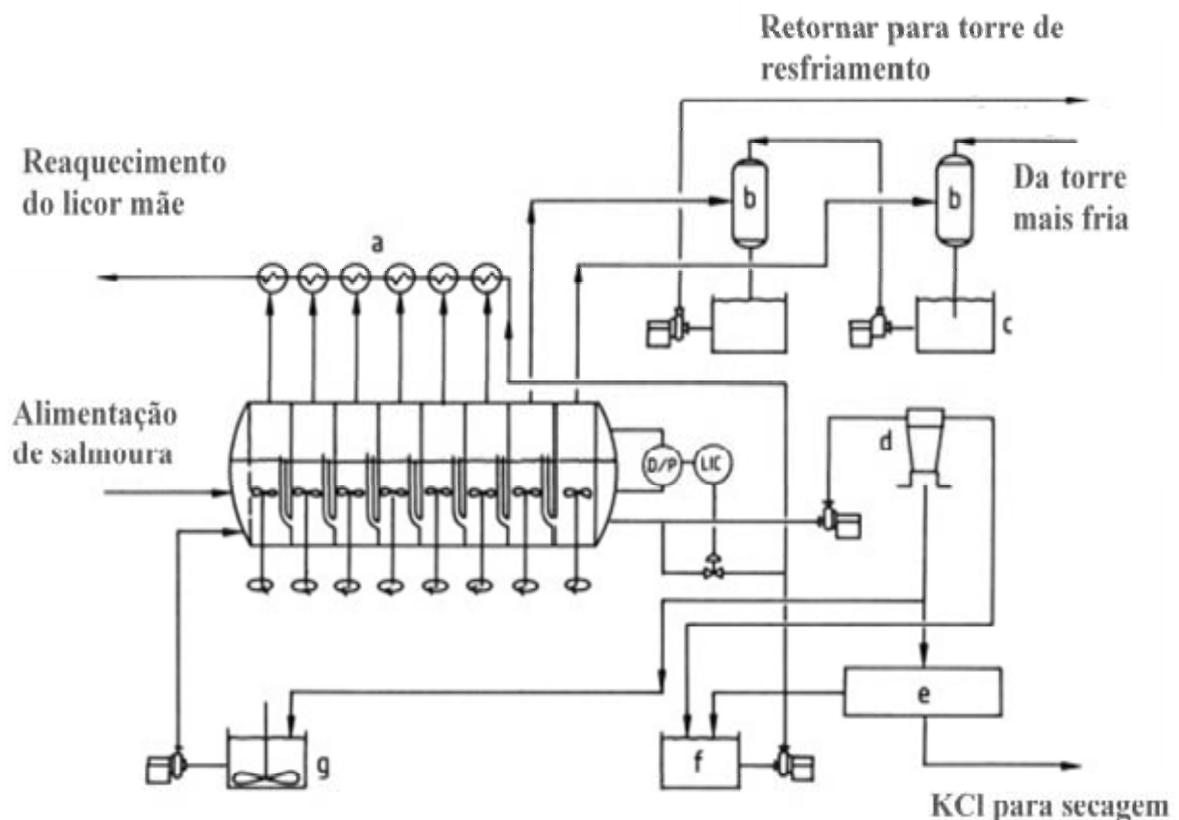
Figura 2.32 – Lixiviação - Processo de cristalização para produção de cloreto de potássio (KCl) – a) Triturador; b) Peneira; c) Tanque Lixiviador; d) Sedimentador; e) Centrifugador; f) Trocador de Calor; g) Injetor de Vapor; h) Condensador Barométrico; i) Cristalizador por resfriamento a vácuo; j) Secador.



Fonte: Ulmann's (1974-1984)

A Figura 2.33 mostra a cristalização de uma solução quente quase saturada, que vem da lixiviação para um cristalizador de resfriamento por evaporação a vácuo, em que os vapores formados são condensados em um condensador barométrico pela solução de salmoura em processo de temperaturas mais altas ou pela água em temperaturas mais baixas. Esse processo tem utilizado a solução de salmoura ou a água para aproveitar o calor no condensador, no qual se precisa de 4 a 8 etapas para uma ótima recuperação de calor. Esta planta que usa altos vácuos para resfriamento, forma muitos cristais finos. Esse equipamento de cristalização consiste em um reservatório cilíndrico na horizontal, com câmaras divididas por paredes verticais, e cada câmara é agitada por agitadores mecânicos ou agitadores a ar (Ulmann's, 1974-1984).

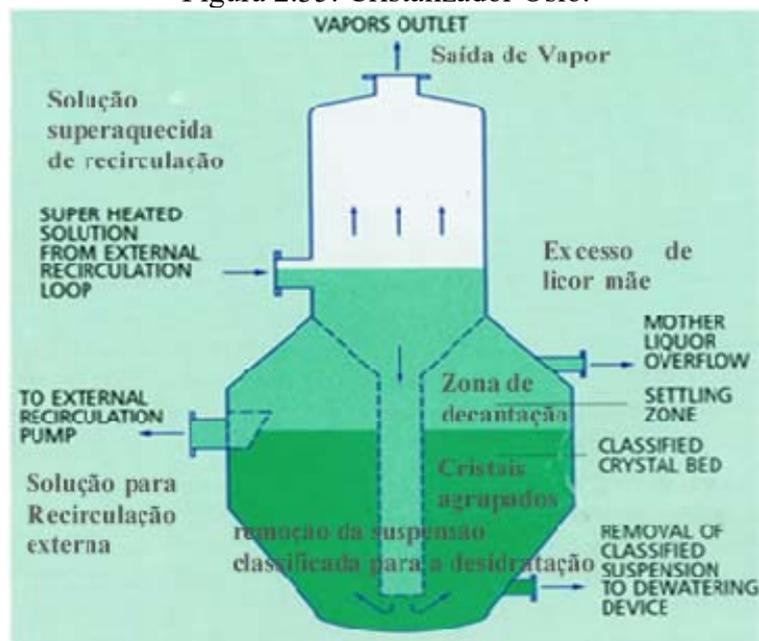
Figura 2.33 – Oito fases do cristalizador horizontal – a) Condensador da superfície; b) Condensador barométrico; c) Tanque de água quente; d) Ciclone; e) Centrifugador; f) Tanque de filtrado; g) Taque de agitação de lodo.



Fonte: Ulmann's (1974-1984).

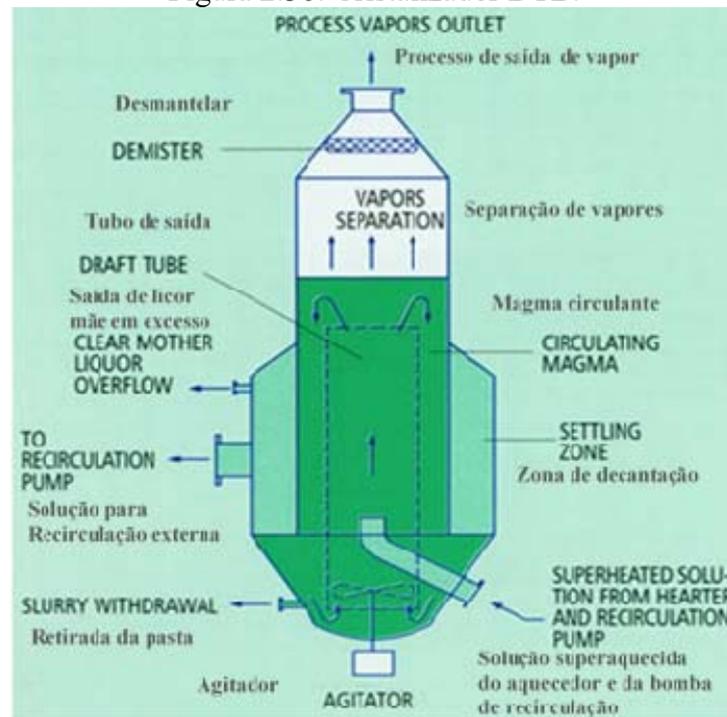
Para o processo mostrado na Figura 2.34 para alcançar as condições mencionadas de operação é preciso operar com um desses dois tipos de cristalizadores mostrado na Figura 2.35 e 2.36. O primeiro é o cristalizador Oslo, equipamento no qual a câmara de cristalização e classificação se encontra na parte inferior. Na parte superior é onde ocorre a separação vapor-líquido, que resulta na remoção da água para desenvolver a sobressaturação. O licor ligeiramente supersaturado flui para baixo através de um tubo central e a sobressaturação é encerrada no contato com o leito fluidizado de cristais. A saturação ocorre progressivamente à medida que o licor mãe circula para cima através do leito, onde é recolhido para classificação na parte superior da câmara. Em seguida, o licor mãe deixa a câmara pelo tubo de recirculação, onde passa por um trocador de calor que fornece calor suficiente para ser alimentando no topo do cristalizador com a alimentação nova. O segundo é o cristalizador DTB (*Draft Tube Baffle*), que opera com uma supersaturação baixa, o que é, por vezes, uma limitação ao crescimento de cristais, de modo que os cristais muito grandes podem ser produzidos somente por uma grande dissolução de finos. O cristalizador DTB (*Draft Tube Baffle*) tem uma zona de sedimentação, periférica ao volume circulado, de onde o excesso de licor mãe e de cristais finos são removidos para reprocessamento. A agitação da suspensão com a solução de alimentação proporciona a agitação da entrada de recirculação, reduzindo o custo de energia para o cristalizador (NIROINC, 2012).

Figura 2.35: Cristalizador Oslo.



Fonte: NIROINC (2012).

Figura 2.36: Cristalizador DTB.

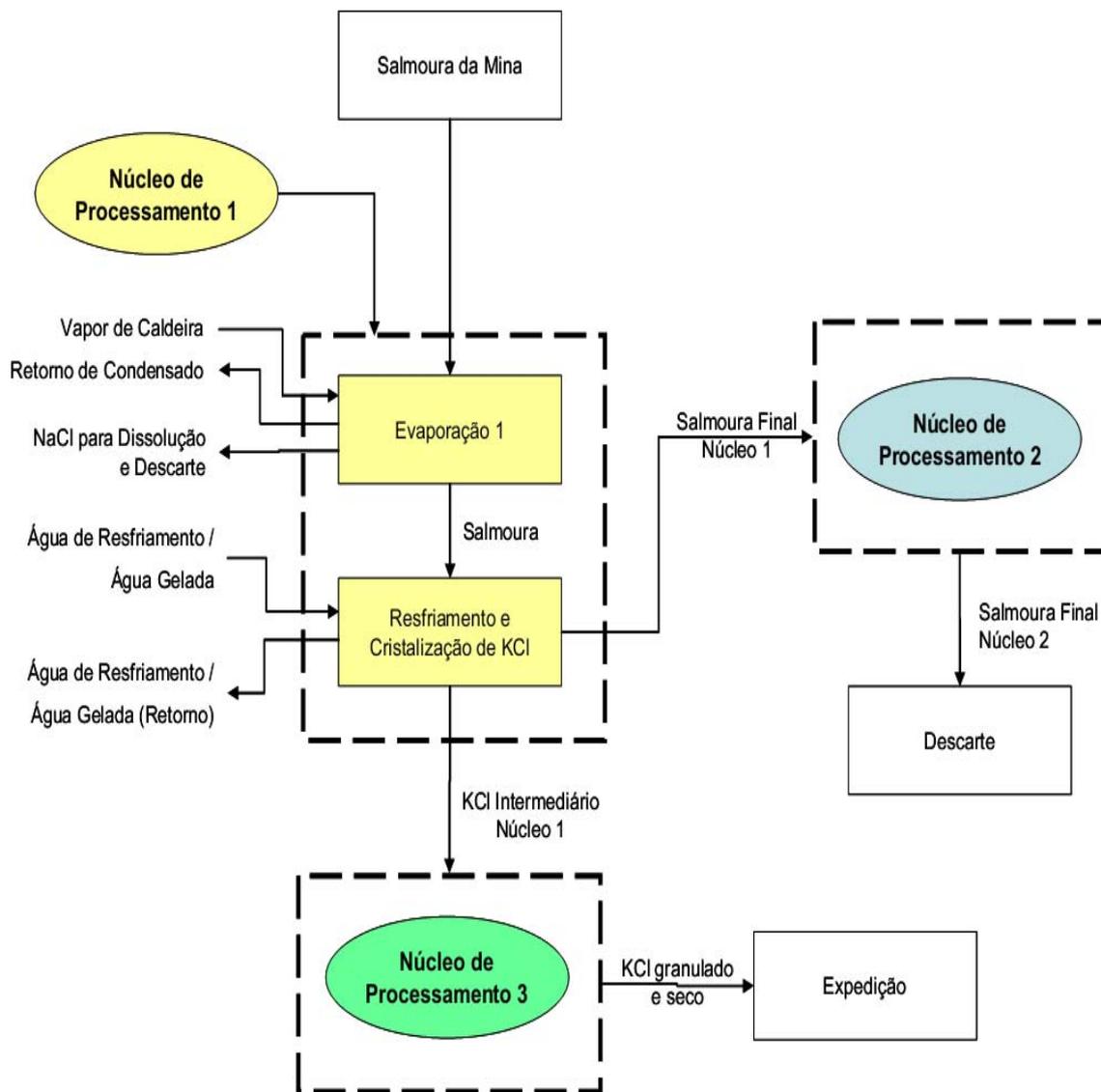


Fonte: NIROINC (2012).

Um processo que se destacou no Brasil foi o estudo feito pela empresa Vale S.A para implantação de uma planta de processamento da carnalita pela técnica de dissolução do minério, nos municípios de Japaratuba e Capela, no estado de Sergipe, onde se encontra uma grande reserva do minério Carnalita com grande concentração de potássio. O estudo desenvolveu um processo para dissolução, exploração e processamento de separação do KCl da salmoura gerado pela dissolução no poço da reserva do minério. Este processo foi desenvolvido em três núcleos:

1º Núcleo: Ocorre a concentração da salmoura pelo processo de evaporação, onde se retira uma quantidade de água, é durante esse processo que há cristalização de parte do cloreto de sódio dissolvido na salmoura. O cloreto de sódio cristalizado é separado por filtros e enviado para unidade de descarte. Após essa etapa, ocorre o resfriamento da salmoura que cristaliza o cloreto de potássio em maior proporção e o cloreto de sódio em menor proporção. O produto cristalizado é enviado para o 3º núcleo e a salmoura com cloreto de magnésio dissolvido em grande proporção é enviada para o 2º núcleo. Esse processo detalhado é mostrado na Figura 2.37 (ADEMA, 2013).

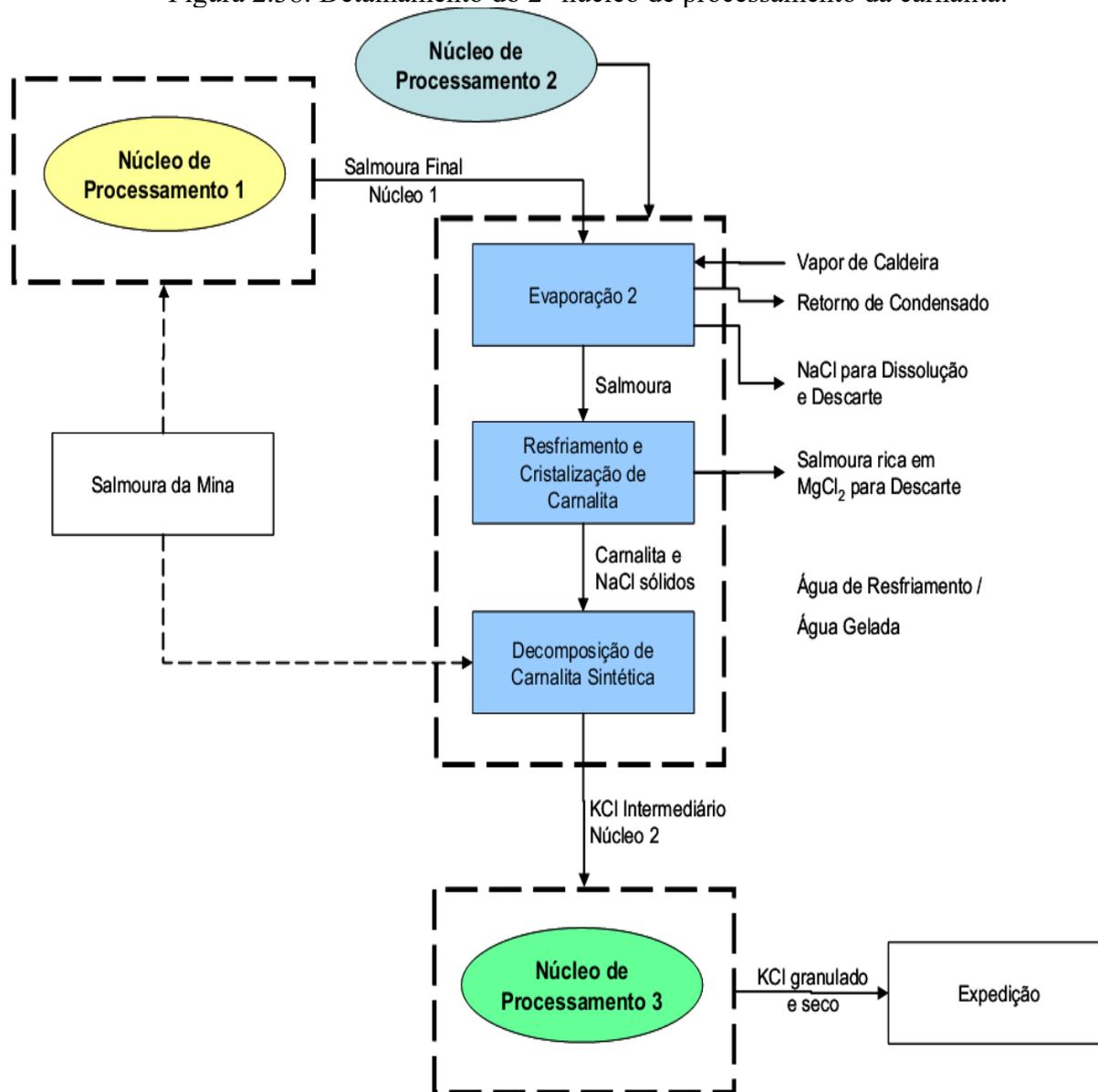
Figura 2.37: Detalhamento do 1º núcleo de processamento da carnalita.



Fonte: ADEMA (2013).

2º Núcleo: Ocorre novamente a concentração da salmoura pelo processo de evaporação, de onde se retira uma quantidade de água novamente e, durante esse processo, há cristalização de parte do cloreto de sódio dissolvido na salmoura, que é separado e descartado. Após essa etapa, ocorre de novo o resfriamento da salmoura, quando se cristaliza a carnalita sintética em maior proporção e cloreto de sódio em menor proporção. Essa salmoura é separada dos sólidos formados e enviada para descarte. O sólido, composto por carnalita sintética e cloreto de sódio, é enviado para dissolução, e essa solução formada é enviada para 3º núcleo, detalhadamente que pode ser visto na Figura 2.38 (ADEMA, 2013).

Figura 2.38: Detalhamento do 2º núcleo de processamento da carnalita.

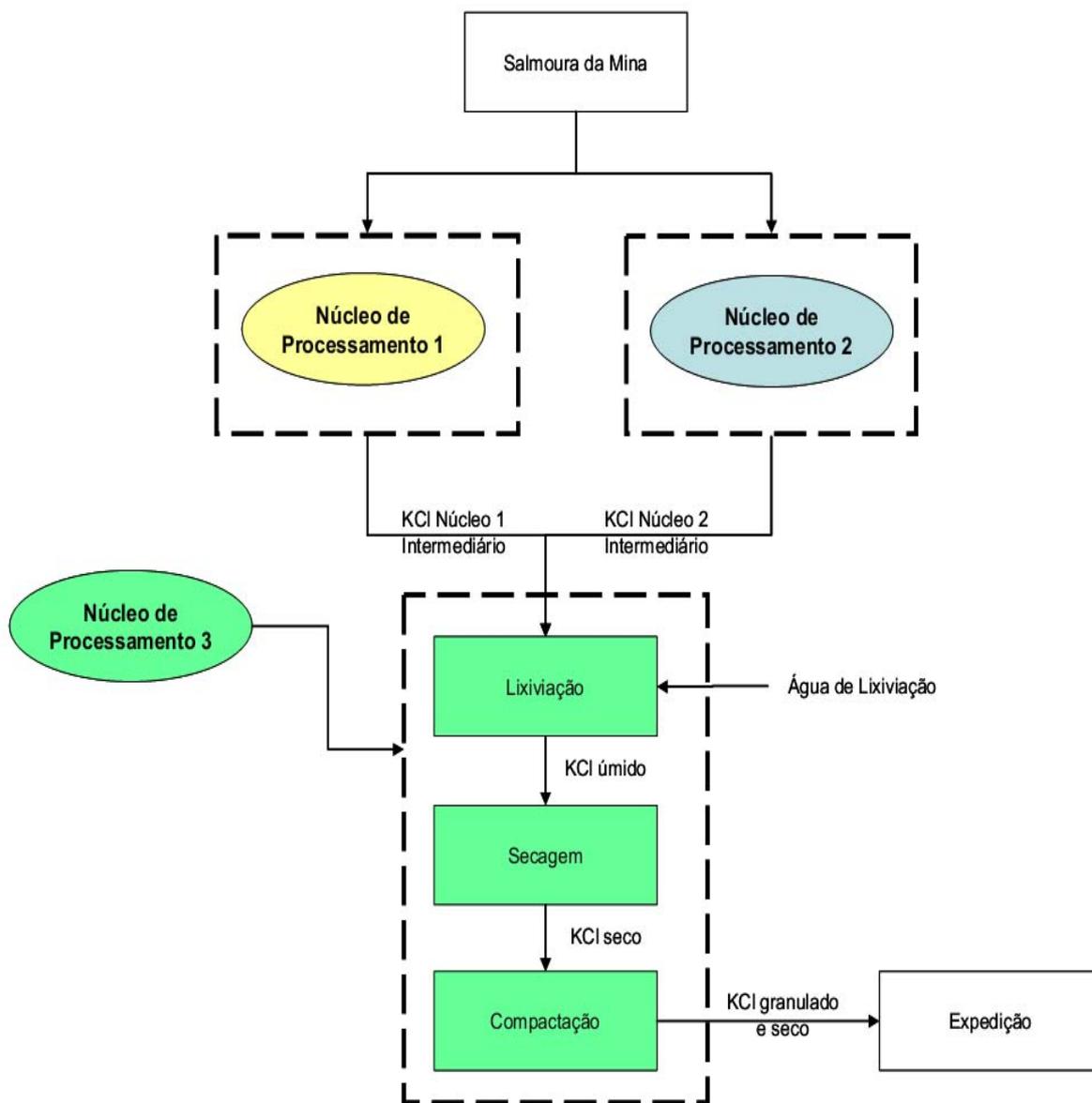


Fonte: ADEMA (2013).

3º núcleo: Nesta etapa, ocorre a adequação física e química do produto dos 1º e 2º núcleos. Esse processo de adequação começa com a lixiviação, a qual consiste na adição de água, resultando na dissolução preferencial do cloreto de sódio, assim aumentando o teor de cloreto de potássio (KCl) presente nos produtos cristalizados nos núcleos 1 e 2. Após essa fase, ocorre a secagem do produto úmido. O produto seco é enviado para ajustar a granulometria do produto final, e os produtos finos são aglomerados para formar grãos maiores de melhor manuseio e aplicação. A salmoura purgada dos processos é bombeada para

descarte no oceano através do salmouraduto. Essa etapa é detalhada na Figura 2.39 (ADEMA, 2013).

Figura 2.39: Detalhamento do 3º núcleo de processamento da carnalita.



Fonte: ADEMA (2013).

O projeto desenvolvido pela Vale S.A para produção de cloreto de potássio (KCl) a partir da carnalita, no estado de Sergipe, iria produzir, inicialmente, 1,2 milhões de toneladas ao ano de K₂O equivalente, com previsão para expansão de 2,5 milhões de toneladas. O projeto prevê a alimentação inicial de salmoura em torno de 2.326,5 m³/h, com composição (g/1000g de H₂O): cloreto de potássio (KCl), com 116,6 gramas; cloreto de sódio

(NaCl), com 122 gramas e cloreto de magnésio ($MgCl_2$), com 204,4 gramas. Ao final do processo, será cristalizado 83,3% de cloreto de potássio (KCl) alimentado com a salmoura (ADEMA, 2013).

2.6 Processos Patenteados de Cristalização do Cloreto de Potássio (KCl) a partir da Carnalita

A patente US8282898 de 23 de novembro de 2009 tem como objetivo proporcionar um processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) com alta qualidade a partir do minério carnalita, compreendendo os seguintes passos (KARNALYTE RESOURCES INC, 2015):

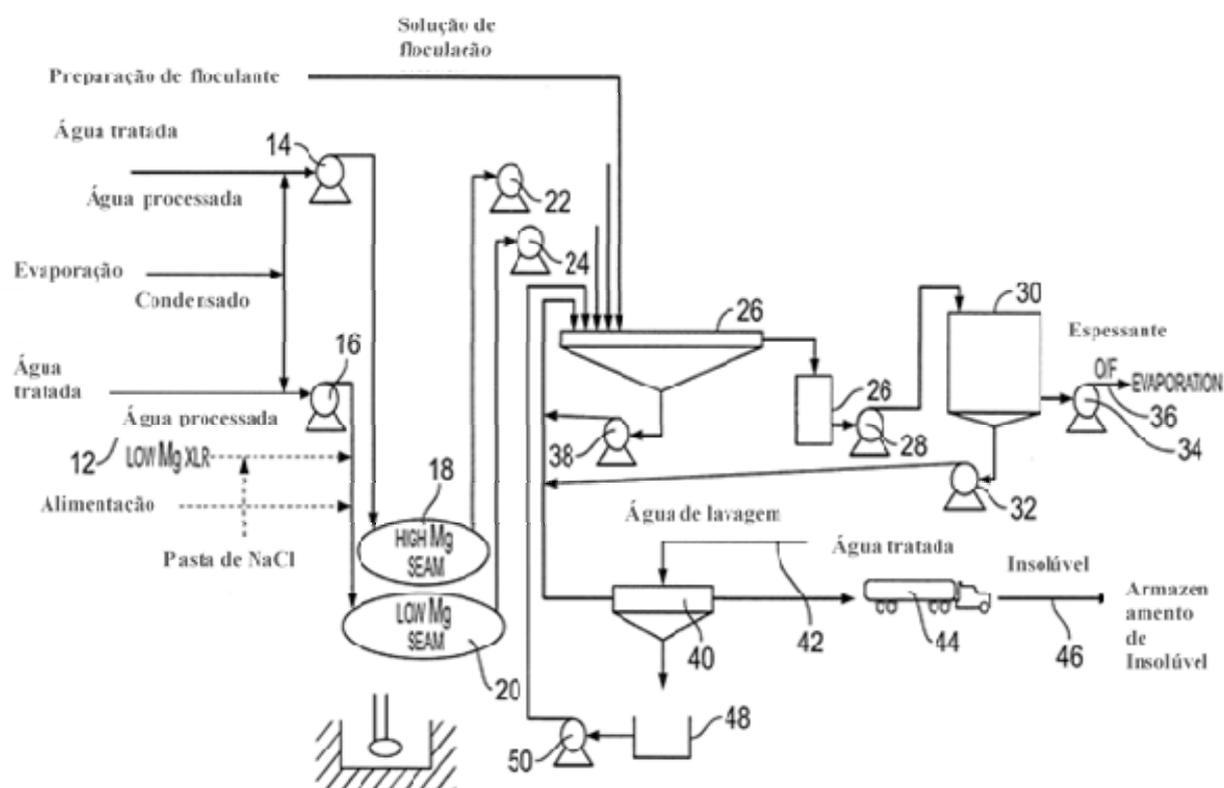
- Dissolver a carnalita,
- Formar uma pasta (lama) contendo cloreto de sódio (NaCl), cloreto de magnésio ($MgCl_2$) e cloreto de potássio (KCl);
- Dissolver a pasta de modo a formar uma solução, mantendo a concentração de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), num intervalo entre 12% e 25%, em peso, para evitar a co-precipitação de cloreto de sódio (NaCl) com cloreto de potássio (KCl);
- Remover o cloreto de sódio (NaCl);
- Cristalização do cloreto de potássio (KCl) em uma solução com no máximo 2% de cloreto de sódio (NaCl) em peso, para obter cristais de cloreto de potássio (KCl) com auto grau de pureza.

Para um melhor entendimento do processo segue a descrição do processo e seus respectivos fluxogramas.

A água quente 12 é bombeada por duas bombas 14 e 16 para região subterrânea 18 e 20, onde dissolve a carnalita. Depois as soluções saturadas com os sais, alta concentração de Mg e soluções de baixa concentração de Mg são bombeadas pelas bombas 22 e 24 a partir do subsolo para um tanque de sedimentação (floculação) 26, onde os materiais insolúveis se depositam no fundo do tanque. Solução floculada é em seguida bombeado pela bomba 28 para um tanque de preparação e armazenamento 30, que tem uma capacidade de armazenamento de 0,5 hora de processamento. O tanque de armazenagem 30 tem um fundo cônico. Os sólidos acumulados no fundo do tanque 30 são reciclados por bombeamento para tanque de

floculação 26 pela bomba 32. A solução do tanque de preparação 30 e bombeada pela bomba 34 para a área de evaporação 36. A solução residual dos tanques 26 e 30 com pelo menos 35% de sólidos é encaminhada através de uma bomba 38 para um filtro insolúvel 40. A água de lavagem 42 é adicionada para deslocar a salmoura contida. O lodo de filtração é descarregado em um caminhão 44, que é transportado para área de armazenamento de insolúveis 46. O filtrado associado com alguns sólidos via tanque de filtrado 48 é reciclado através da bomba 50 para o taque de floculação 26. Essa etapa é detalhada na Figura 2.40 (KARNALYTE RESOURCES INC, 2015).

Figura 2.40: Fluxograma do processo de preparação da solução.

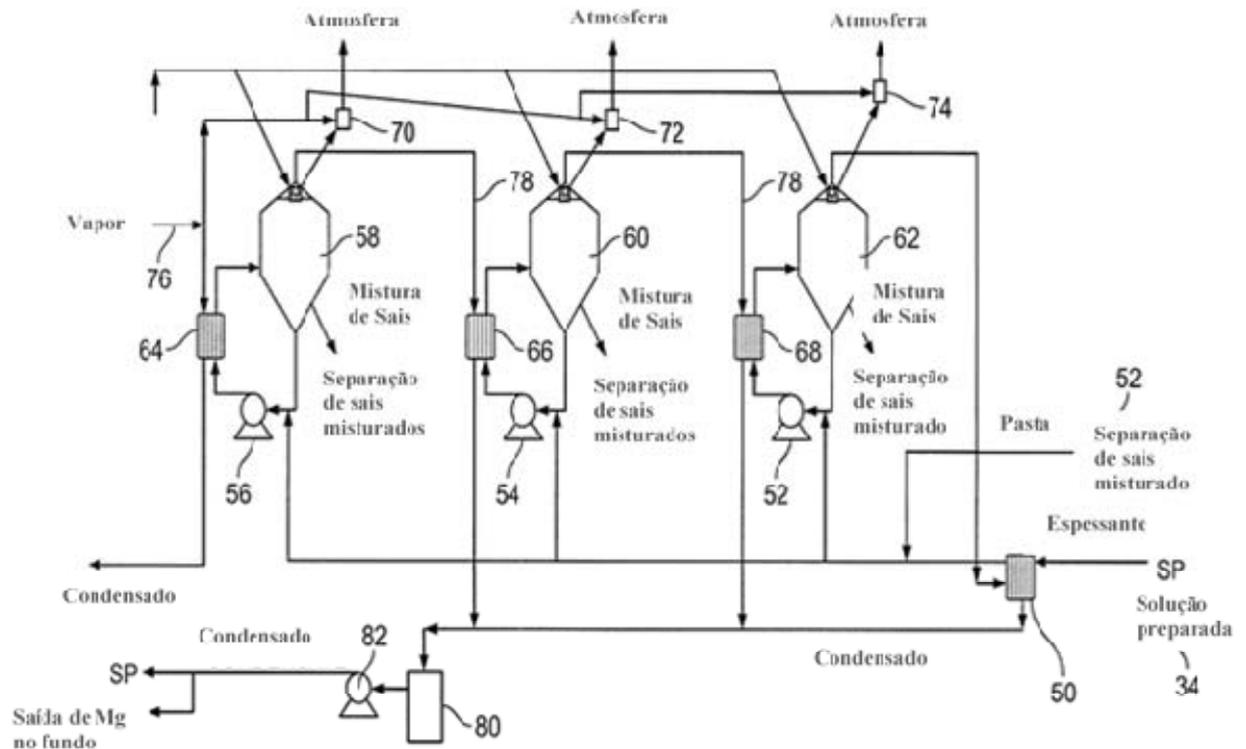


Fonte: KARNALYTE RESOURCES INC, 2015.

A solução bombeada pela bomba 34 alimenta o trocador de calor 50 pela linha de corrente 34, que em seguida alimenta os evaporadores 58, 60 e 62 junto com uma lama de cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl) da linha de corrente 52. Cada evaporador tem uma bomba (52, 54 e 56) de recirculação, um trocador de calor (64, 66 e 68) e um injetor de vapor (70, 72 e 74). Essa solução misturada com a lama de sais e aquecida nos trocadores de calor pelo vapor da linha de alimentação 76 e dos vapores gerados em cada evaporador nas

linhas 78. Os condensados do processo são recolhidos no tanque 80 e bombeados pela bomba 82 para diversas áreas da planta, onde essa etapa pode ser visto na Figura 2.41 (KARNALYTE RESOURCES INC, 2015).

Figura 2.41: Fluxograma do processo onde mostra as operações de precipitação dos sais e evaporação da água.

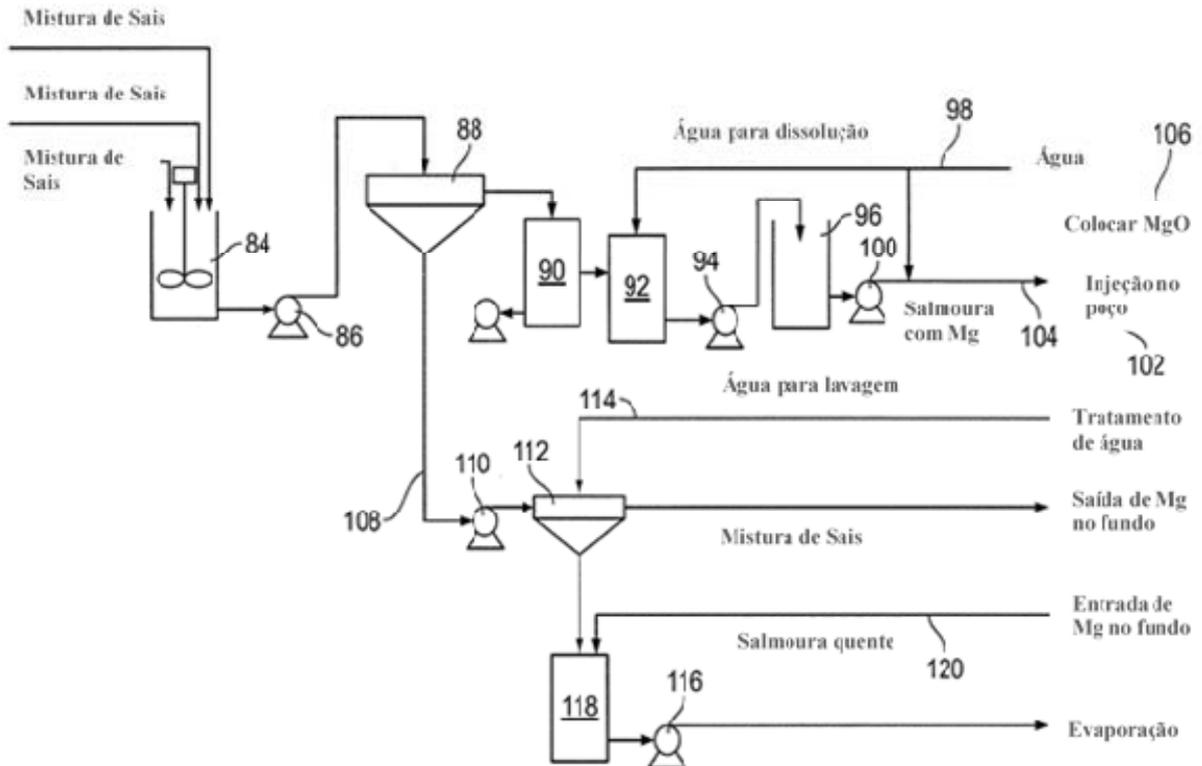


Fonte: KARNALYTE RESOURCES INC, 2015.

A lama de sais, cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl), precipitados nos evaporadores 58, 60 e 64 alimenta o tanque agitado 84. Essa lama é bombeada pela bomba 86 para o tanque de sedimentação 88, onde é separada pela base do tanque uma solução densa com sais precipitados, que em seguida alimenta a centrífuga 112 pela linha de corrente 108. Já a solução de topo que sai do tanque de sedimentação 88 com alta concentração de cloreto de magnésio (MgCl₂) é transferida para um tanque de armazenagem 90, que em seguida alimenta o tanque 92 onde ocorre a diminuição da concentração do cloreto de magnésio (MgCl₂) por adição de água. Após a adição de água a solução é bombeada pela bomba 94 para o tanque de armazenagem 96, de onde é transferido pela bomba 100 para alimentar o poço de dissolução da carnalita e a planta de recuperação do magnésio. Na centrífuga 112 adiciona-se água para diminuir o teor de cloreto de magnésio

(MgCl₂). A solução quente da linha de corrente 120 é adicionado para manter o nível do tanque 118. A solução com sais é descarregada nos tanques em série 122 e 124 pela bomba 116. A Figura 2.42 detalha essa etapa do processo (KARNALYTE RESOURCES INC, 2015).

Figura 2.42: Fluxograma do processo onde mostra as operações unitárias de separação dos sais.

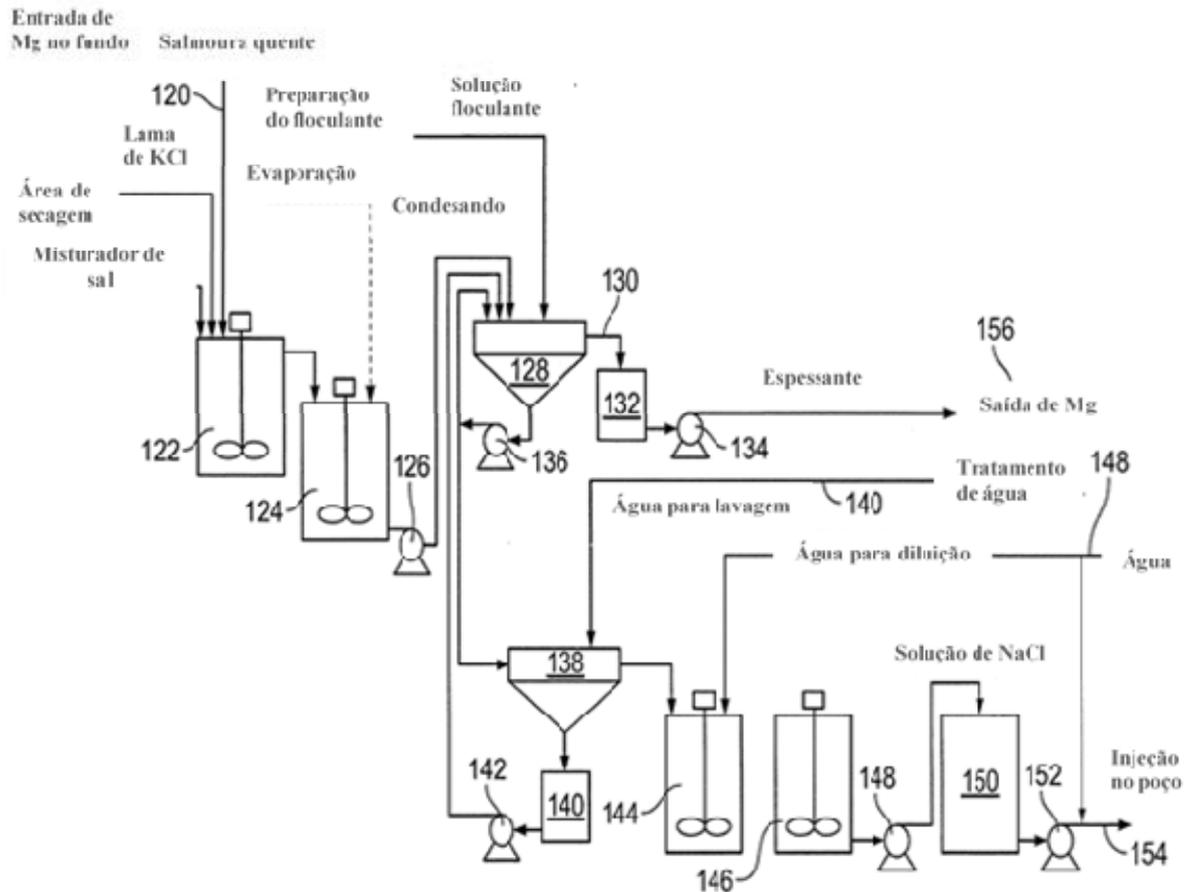


Fonte: KARNALYTE RESOURCES INC, 2015.

A bomba 126 bombeia a lama dos tanques em serie para o tanque de sedimentação 128, onde separa a solução com o cloreto de sódio (NaCl) pelo fundo do tanque. A solução transbordada do tanque de sedimentação e transferida para o tanque 132 que em seguida e bombeada pela bomba 134 para etapa de cristalização (Figura 2.44). A solução com menos de 35% de sólidos separados no fundo do tanque de sedimentação é reciclada de volta, já a solução com mais de 35% de sólidos e bombeada pela bomba 136 para centrífuga 138. A solução separada com sólidos finos de cloreto de potássio (KCl) na centrífuga 138 e enviada para tanque 140, onde se adiciona água para dissolver esses sólidos, que em seguida são bombeados para o tanque de sedimentação 128 pela bomba 142. Já o cloreto de sódio (NaCl)

separado na centrífuga são enviados para os tanques 144 e 146 onde adiciona água para dissolve-los. Essa solução formada com cloreto de sódio (NaCl) são descartadas nos poços. Toda essa etapa do processo e mostrada na Figura 2.43 (KARNALYTE RESOURCES INC, 2015).

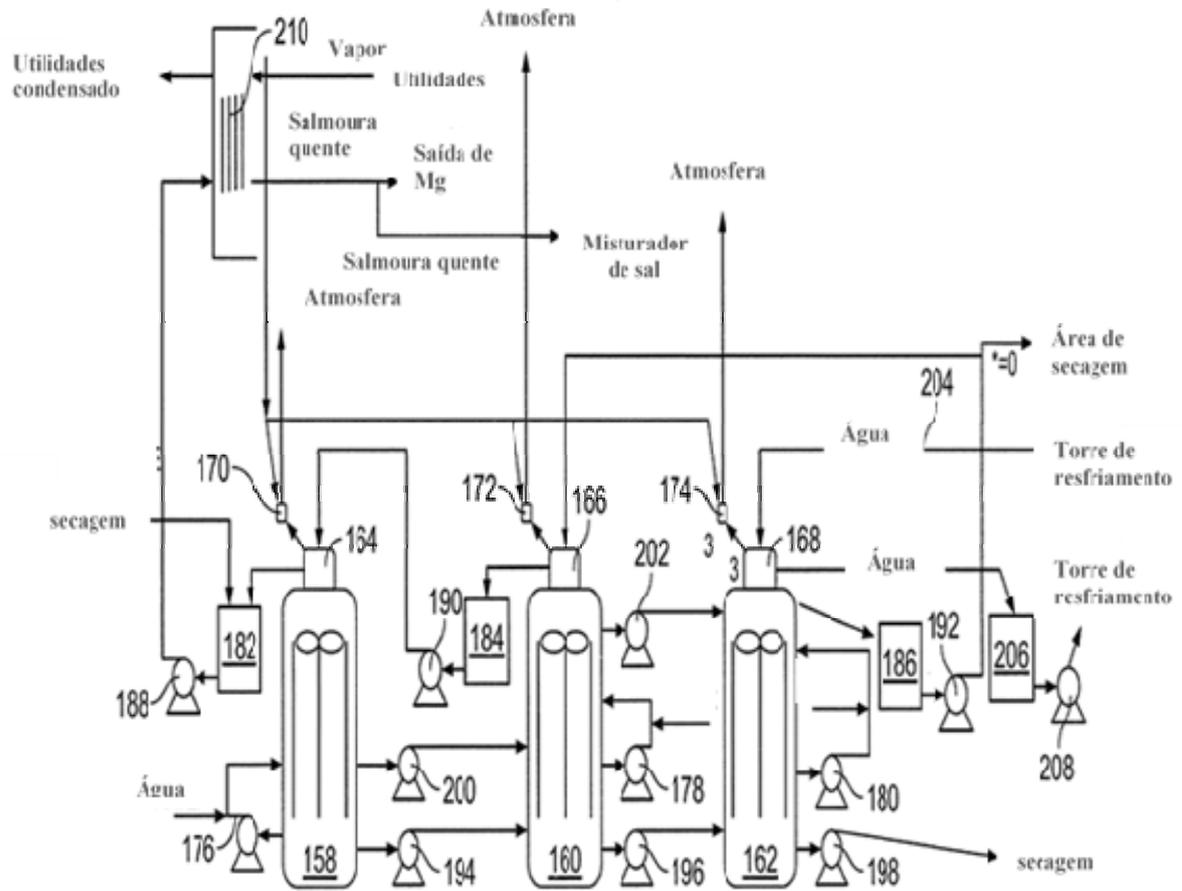
Figura 2.43: Fluxograma do processo onde mostra as operações unitárias de preparação da solução com baixa concentração de cloreto de magnésio ($MgCl_2$).



Fonte: KARNALYTE RESOURCES INC, 2015.

Na etapa de cristalização do processo, Figura 2.44, tem como finalidade precipitar o cloreto de potássio (KCl) por resfriamento da solução aquecida. Onde solução do tanque 132 alimenta os cristalizadores em série 158, 160 e 162. Cada cristalizador e composto de condensadores (164, 166 e 168), injetores (170, 172 e 174), bombas de recirculação (176, 178 e 180), tanques de transferência de solução (182, 184 e 186), bombas de transferência (188 e 192), bombas de transferência da lama (194, 196 e 198) e bombas de transferência (200 e 202) entre os cristalizadores (KARNALYTE RESOURCES INC, 2015).

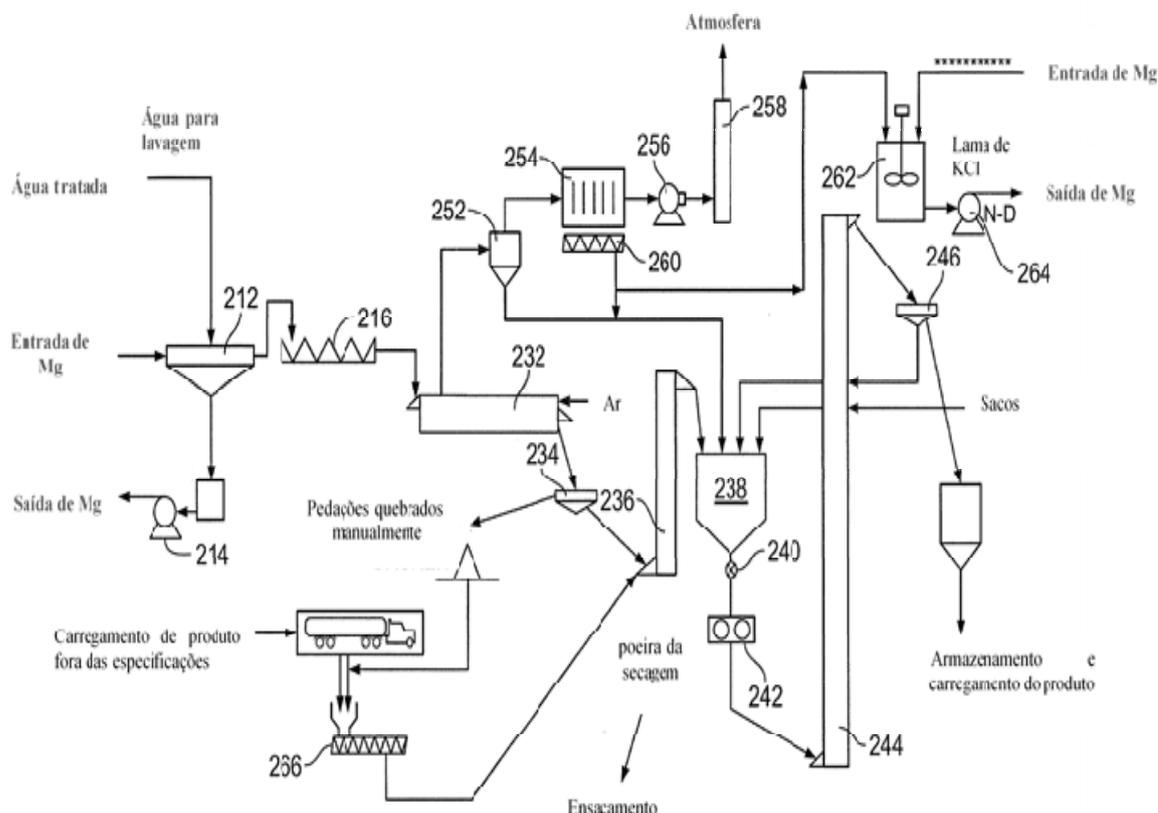
Figura 2.44: Fluxograma do processo onde mostra as operações unitárias de cristalização do cloreto de potássio (KCl) com baixa concentração de cloreto de magnésio (MgCl₂).



Fonte: KARNALYTE RESOURCES INC, 2015.

A solução que sai do cristalizador 162 e bombeada pela bomba 198 para área de secagem onde ocorre a separação dos cristais formados (212). Esses cristais separados são transportados por um transportador 216 para um secador rotativo 232. O produto seco é transferido para a etapa de compactação, separação dos cristais e por fim a armazenagem. Essa etapa é apresentada na Figura 2.45 (KARNALYTE RESOURCES INC, 2015).

Figura 2.45: Fluxograma do processo onde mostra as operações unitárias de secagem e compactação do cloreto de potássio (KCl).

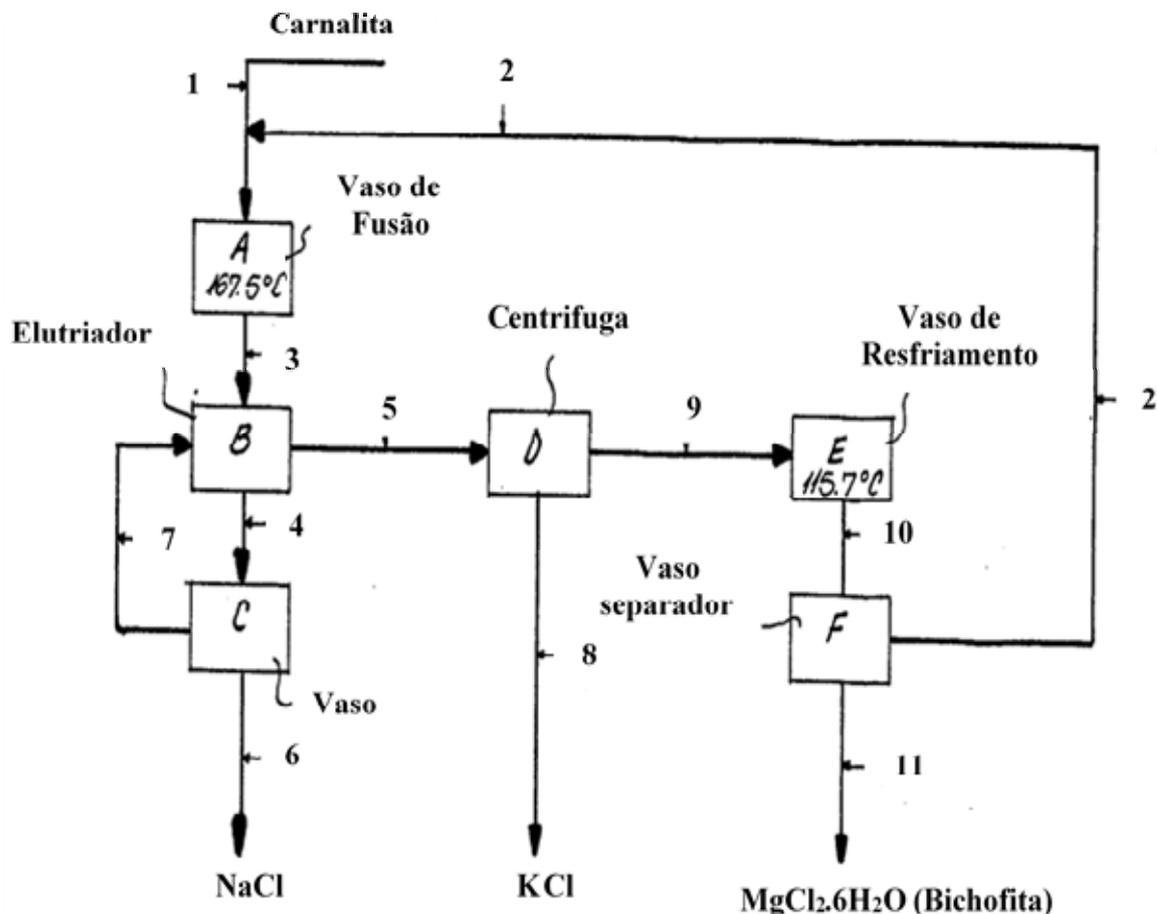


Fonte: KARNALYTE RESOURCES INC, 2015.

A patente US4140747 de 20 de outubro de 1977 para produção de cloreto de potássio (KCl) e cloreto de magnésio (MgCl₂) a partir da carnalita pode ser descrito de acordo com a Figura 2.46. A carnalita é alimentada nas linhas de correntes 1 e 2 para o vaso de fusão A que é aquecido até 167,5 °C para obter uma suspensão de silvinita e uma solução de carnalita que são transportadas pela linha de corrente 3 para o vaso de decantação B, um elutriador, onde separa o cloreto de potássio (KCl) do cloreto de sódio (NaCl). O cloreto de sódio (NaCl) é transportado pela linha 4 para o vaso C de onde é removido o cloreto de sódio (NaCl). Uma fração do cloreto de sódio (NaCl) é reciclado pela linha de corrente 7 para o vaso B. Já o Cloreto de potássio (KCl) separado no vaso B e transportado pela linha de corrente 5 para uma centrífuga D e removido pela linha de corrente 8. A solução removida do cloreto de potássio (KCl) é transferida pela linha de corrente 9 para o vaso de resfriamento E onde a temperatura é reduzida a 115,7 °C. Essa solução resfriada é transportada na linha de corrente 10 para um vaso de separação F onde separa a bischofita e a carnalita. A bischofita e

transportada pela linha de corrente 11 e a carnalita é reciclada pela linha de corrente 2 (ISRAEL CHEMICALS LTD, 2015).

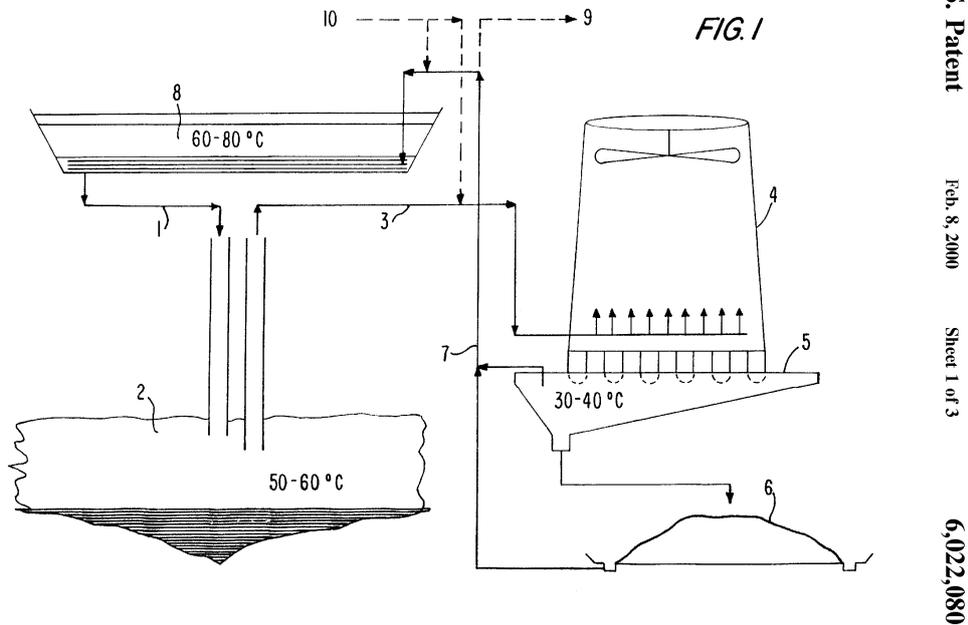
Figura 2.46: Fluxograma do processo de produção de cloreto de potássio (KCl) e cloreto de magnésio ($MgCl_2$) a partir da carnalita.



Fonte: ISRAEL CHEMICALS LTD, 2015.

A patente US6022080 de 04 de agosto de 1997 desenvolvida para produção do cloreto de potássio (KCl) a partir da carnalita consiste em um processo em que a água é aquecida em uma lagoa (8) através da energia solar entre $60^\circ C$ e $80^\circ C$ que em seguida é introduzida em uma caverna (2) para dissolução da carnalita e produção da salmoura, que é bombeada para superfície e alimentada em um evaporador (3)/cristalizador (4) que resfria a solução a temperatura entre $30^\circ C$ e $40^\circ C$ cristalizando o cloreto de sódio (NaCl) e o cloreto de potássio (KCl) como produto final do processo (6). Este processo é mostrado na Figura 2.47 (DEUSA E KAVERNEN, 2015).

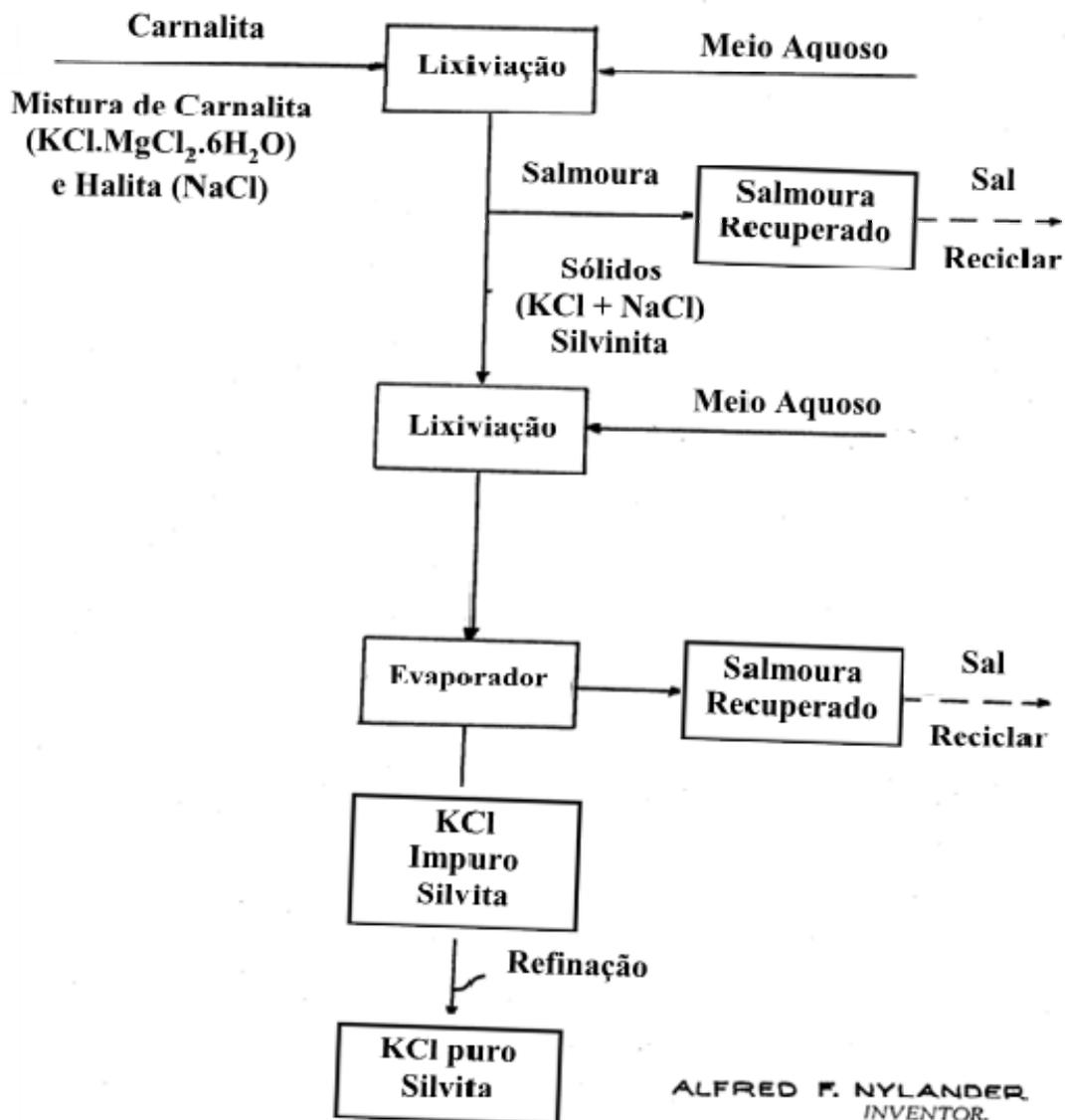
Figura 2.47: Fluxograma do processo de produção de cloreto de potássio (KCl) e cloreto de sódio (NaCl) a partir da carnalita.



Fonte: DEUSA E KAVERNEN, 2015.

A patente US3642454 de 27 de junho de 1968 consiste no processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) a partir da carnalita como mostra a Figura 2.48 pelo seu fluxograma desenvolvido. Esse processo consiste inicialmente na dissolução da carnalita, preferencialmente com água doce para sua dissolução na quantidade suficiente para dissolver todo cloreto de magnésio ($MgCl_2$), que vai de uma a duas vezes e meia o peso da carnalita. Após essa etapa a salmoura formada e os sais não dissolvidos, cloreto de potássio (KCl) e cloreto de sódio (NaCl), são separados da salmoura. Esses sais sólidos separados são dissolvidos na próxima etapa por água de preferência água doce formando uma salmoura com cloreto de potássio (KCl) e cloreto de sódio (NaCl) que passará por um processo de evaporação solar para cristalização dos sais com alto grau de cloreto de potássio (KCl), entre 66 e 76 % dos cristais. E por fim esses sais cristalizados são enviados para o processo de refino pelo método de lavagem onde aumenta a pureza dos cristais para 95 % de cloreto de potássio (KCl) (KAISER ALUMINIUM CHEM CORP, 2015).

Figura 2.48: Fluxograma do processo de produção de cloreto de potássio (KCl) a partir da carnalita.



Fonte: KAISER ALUMINIUM CHEM CORP, 2015.

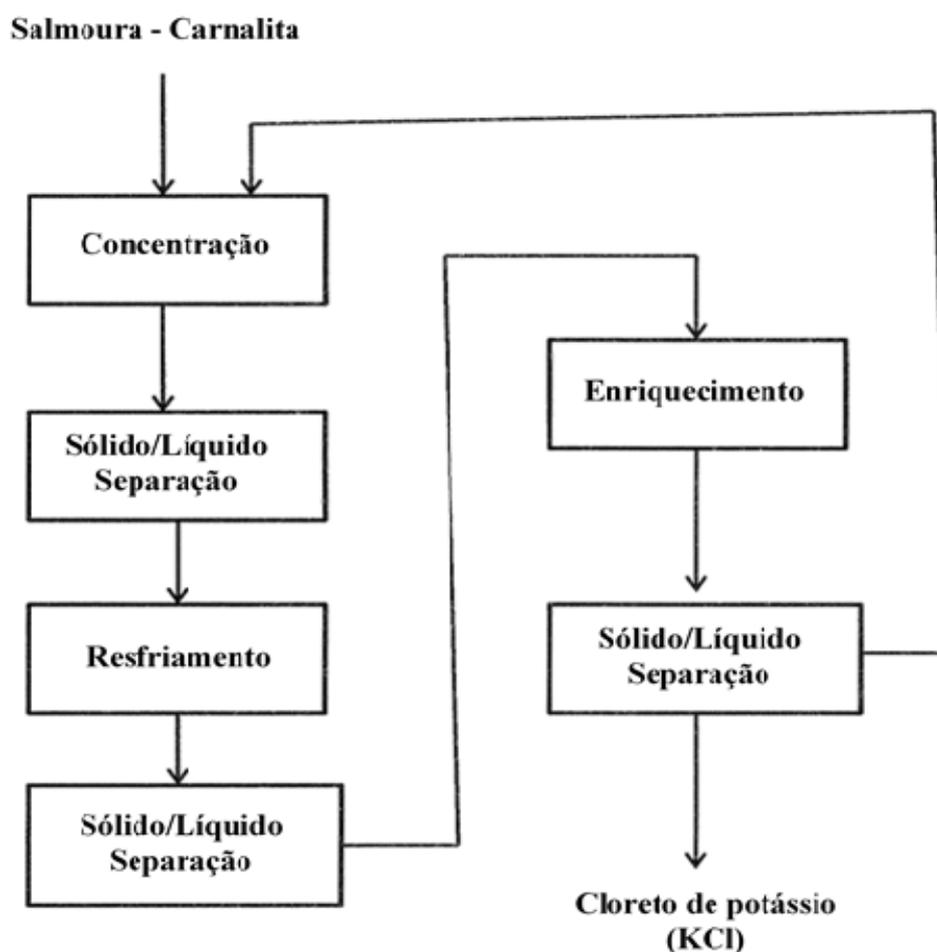
A patente US8784755 de 17 de fevereiro de 2012 depositada pela empresa Vale S.A tem como princípio um processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) a partir da carnalita em que segue de acordo com o fluxograma da Figura 2.49. Esse processo segue o seguinte desenvolvimento:

1. Concentração da salmoura após a dissolução da carnalita, pelo método de evaporação da água por vários estágios;
2. Separação dos sólidos formados da salmoura pelo método de centrifugação ou filtração;

3. Resfriamento sobre vácuo em vários estágios após a concentração da salmoura por evaporação;
4. Separação dos sólidos cristalizados após os estágios de resfriamento;
5. Lixiviação a frio dos sólidos cristalizados para separação do cloreto de potássio (KCl) ou por métodos alternativos como flotação e elutriação;
6. E por fim a concentração em massa do cloreto de potássio (KCl), superior a 95%, pelo método de centrifugação ou filtração.

Esse processo de acordo com a patente oferece redução no consumo de energia, custos operacionais e simplificação no processo (VALE S.A., 2015).

Figura 2.49: Fluxograma do processo de produção de cloreto de potássio (KCl) a partir da carnalita e desenvolvido pela Vale S.A.



Fonte: VALE S.A., 2015.

Com base nesta revisão bibliográfica, constata-se que a produção do cloreto de potássio (KCl), desde sua descoberta, gera muita demanda pela sua aplicação como fertilizante.

Em relação ao processo de exploração, o método por dissolução é o mais adequado para os depósitos de potássio, que se encontram, em média, a 1400 m de profundidade.

CAPÍTULO 3

MÉTODOS

O processo está baseado na dissolução da carnalita por injeção de água no interior do leito do depósito através de um sistema de perfuração. A diluição da carnalita resulta em uma solução concentrada de cloreto de potássio (KCl), cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de magnésio (MgCl₂), que em seguida é bombeada para um tanque de salmoura na superfície, onde ocorre a alimentação para o processo de cristalização e separação do cloreto de potássio (KCl). O processo de cristalização ocorre a partir da evaporação da água e do resfriamento da solução com sais dissolvidos em diversas etapas do processo, de acordo com o caminho estipulado no diagrama KCl-MgCl₂-H₂O saturado de NaCl em função da temperatura (Hoffman, 2004). O desenvolvimento desse trabalho foi dividido em simulação dos processos, reconstrução do diagrama a partir daquele que está disponível na literatura (Hoffman, 2004), balanço de material e energia dos processos, e por fim, avaliação de viabilidade econômica, conforme os métodos que serão apresentados a seguir.

3.1 Simulação dos Processos

A simulação foi realizada no programa Excel, um editor de planilhas com avançadas ferramentas de cálculos. Os dados para a realização da simulação foram obtidos a partir do diagrama de KCl-MgCl₂-H₂O saturado de NaCl em função da temperatura (Hoffman, 2004), no qual o processo de simulação consiste em separar o cloreto de potássio (KCl) da solução formada, a partir da dissolução da carnalita com a água, resultando em uma salmoura. A partir do diagrama desenvolveu-se um fluxograma do processo, para que com ele fosse possível realizar a simulação do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl)

em função das concentrações de seus componentes e da temperatura. Os programas computacionais utilizados para a simulação dos processos foram:

- Excel

O Excel é um programa que edita planilhas, desenvolvido pela Microsoft para ser utilizado no seu sistema operacional, o Windows. Além de computadores, ele hoje é utilizado também em dispositivos móveis. Seus recursos incluem avançadas ferramentas de cálculos e construção de diversos tipos de gráficos, e tudo isso com uma interface intuitiva para que o usuário tenha total condição e fácil acesso a todas as suas funções. Esse programa proporciona todas as condições para que se possa realizar uma simulação de um processo químico industrial por meio de suas ferramentas de cálculos, as quais oferecem condições para a realização de todos os cálculos necessários a essa simulação.

- Origin

O Origin é um programa que cria gráficos e realiza a análise dos dados estatisticamente como a estatística descritiva e regressão, ajustando os dados experimentais de modo a evidenciar as características do fenômeno estudado e desenvolver a melhor curva ou reta que represente os dados obtidos. Esse programa é desenvolvido pela empresa Originlab e executado no sistema operacional Windows.

- Visio

O Programa Visio é desenvolvido pela Microsoft e faz parte do pacote de ferramentas de produtividades. Ele é executado no sistema operacional Windows, e foi adquirido pela Microsoft no ano 2000 na aquisição da empresa Visio Corporation. O programa Visio é um aplicativo destinado para a criação de diversos tipos de diagramas no sistema operacional Windows. Entre eles, vale salientar como destaque: fluxogramas na área de engenharia, organogramas, plantas baixas, diagramas de redes, cartazes, modelagem de dados entre outros. Esse programa está disponível em duas versões, a saber, a *Standard* e a *Professional*. Apresentam interfaces iguais, mas a versão profissional oferece recursos

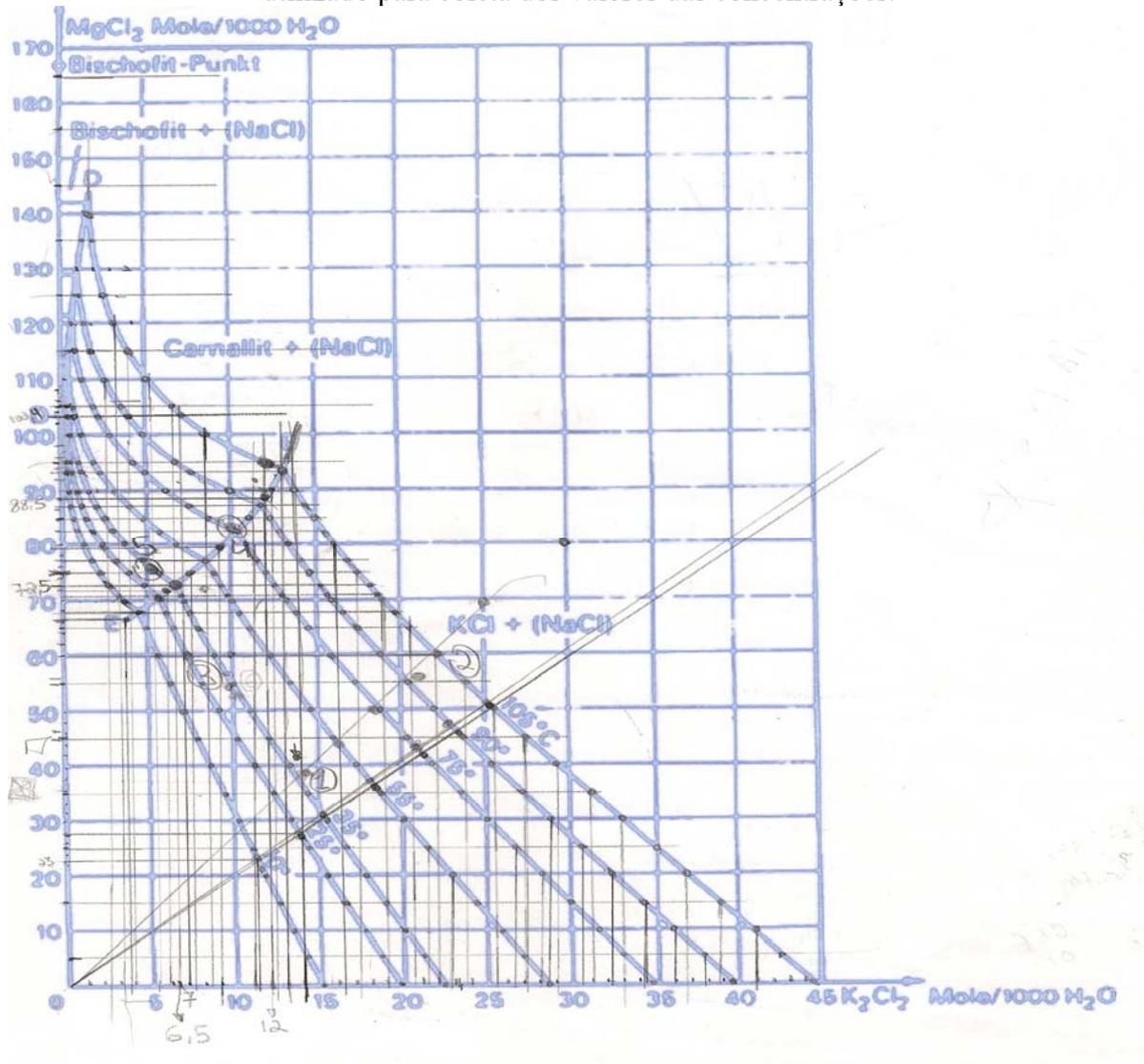
automatizados no desenvolvimento de diagramas mais avançados. Em virtude desses fatos, foi feita a opção pela utilização desse programa no momento de fazer o fluxograma do processo desenvolvido para cristalização do cloreto de potássio (KCl).

3.2 Reconstrução do Diagrama

O diagrama desenvolvido por Hoffman para mistura quaternária de KCl-MgCl₂-H₂O-NaCl a partir da carnalita dissolvida em água com NaCl saturado em várias temperaturas foi refeito no Excel e no Origin a partir da coleta de dados retirados do diagrama, Figura 3.1, com auxílio de uma régua de 30 cm com espaçamento em milímetro para coleta dos valores, na coordenada y onde se encontra a concentração do Cloreto de Magnésio (MgCl₂) em água (moles de MgCl₂/1000 moles de H₂O) e na coordenada x onde se encontra a concentração do Cloreto de Potássio (K₂Cl₂) em água (moles de K₂Cl₂/1000 moles de H₂O).

De acordo com a técnica utilizada, foram coletados para cada curva (temperatura de dissolução) no mínimo de 13 pontos com respectivos valores para MgCl₂ e K₂Cl₂ para cada curva isotérmica do diagrama. Essas concentrações coletadas estão disponíveis na Tabela C-1 do apêndice C. A partir destes valores foram traçadas as curvas no Excel e no Origin é realizado as regressões polinomiais pelo método dos mínimos quadrados, obtendo uma equação para cada curva isotérmica. É com todas as equações obtidas para cada curva isotérmica, foram realizadas outras regressões dos coeficientes obtidos em função das temperaturas é assim determinado uma única equação que conseguisse representar o diagrama abaixo da curva de equilíbrio entre as faces sólidas da carnalita e do cloreto de potássio (KCl).

Figura 3.1 – Cópia do diagrama KCl-MgCl₂-H₂O saturado de NaCl em função da temperatura utilizado para coleta dos valores das concentrações.



Fonte: Hoffman (2004).

3.3 Viabilidade Econômica do Processo

A verificação da viabilidade econômica do processo desenvolvido com base no diagrama KCl-MgCl₂-H₂O-NaCl em função da temperatura (Hoffman, 2004), se baseou em dois sites de estimativa de custo de equipamentos para indústria química, a saber, o ‘matche.com’ e o ‘mhhe.com’. O primeiro deles é um site para cálculo de custo de equipamentos para diversos segmentos da indústria. Sua página inicial é apresentada na

Figura A-1. A Figura A-2 apresenta a página para escolha do equipamento e opções que possibilitam determinar o seu custo, a partir de informações do equipamento em relação ao material fabricado, capacidade de produção, entre outras.

O McGraw-Hill Higher Education (mhhe) é uma empresa voltada para educação, com diversas ferramentas educacionais no segmento. Entre elas está a disponibilização, em seu site, de uma ferramenta para cálculo de custo de equipamentos em diversos segmentos da indústria. Sua página inicial é apresentada na Figura A-3. A Figura A-4, por sua vez, mostra a página para escolha do equipamento e possibilidades de determinação de seu custo, a partir de informações do equipamento em relação ao material fabricado, capacidade de produção, entre outras.

A partir desses sites de custos, foi calculado para cada um dos equipamentos vários custos em função de várias capacidades de operação, e assim montada uma tabela de custo em função da capacidade de operação, com o intuito de fazer uma equação que relacionasse custo com capacidade para ser implementado na simulação do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl).

Os custos relacionados aos equipamentos estão em função da capacidade de operação da planta. Foram coletados vários valores de custo de cada equipamento em função da sua capacidade de processamento, e, com esses valores foi montada uma tabela para que, na análise fosse realizada uma regressão linear com objetivo de obter uma equação em função do custo do equipamento e sua capacidade de operação. Com essas equações dos equipamentos utilizados nos processos, os custos podem ser determinados automaticamente em função das suas capacidades de operações, sem necessidade de consulta aos sites dos equipamentos a cada mudança de capacidade do mesmo.

Utilizou-se também a equação 3.1 para calcular o custo de cada equipamento em função da sua capacidade, dado o custo e capacidade inicial do equipamento, Tabela 3.1. O expoente n dessa equação se refere ao tipo do equipamento em que será calculado o custo, na ausência desse expoente para um dado equipamento utiliza-se a regra do fator de 6 decimo em que se aplica a qualquer equipamento com bons resultados (Peters *et. al.*, 2003).

Tabela 3.1: Expoente para equação de custo de cada equipamento verso a capacidade.

Equipamento	Capacidade	Coefficiente
Misturador Rotativo com duplo cone	50 - 250 ft ³	0,49
Centrifuga	50 - 250 ft ³	0,49
Centrifuga para sólido	10 – 100 hp	0,67
Cristalizador a vácuo	500 – 7000 ft ³	0,37
Compressor refrigerado a ar com dois estágios	10 – 400 ft ³ /min	0,69
Compressor giratório de uma só fase	100 – 1000 ft ³ /min	0,79
Secador com tambor a vácuo	10 – 100 ft ²	0,76
Secador com tambor a atmosférica	10 – 100 ft ²	0,40
Evaporador horizontal	100 – 10000 ft ²	0,54
Centrifuga com ventilador	1000 – 10000 ft ³ /min	0,44
Trocador de calor casco/tubo	100 – 400 ft ²	0,44
Reator	100 – 1000 gal	0,56
Tanque plano	100 – 10000 gal	0,57

Fonte: Peters *et. al.* (2003).

$$\text{custo do equip.a} = \text{custo do equip.b} \left(\frac{\text{capac. equip.a}}{\text{capac. equip.b}} \right)^n, \quad (3.1)$$

Foi verificado também custos de mão-de-obra de acordo com a legislação trabalhista e a quantidade de funcionários, segundo a quantidade produzida na simulação do processo em conformidade com o tamanho do equipamento e etapas do processo. A viabilidade econômica também levou em consideração todos os métodos utilizados para a estimativa dos custos de construção da planta no Brasil, como o CEPCI (Índice de custo de plantas químicas), fator de custo de investimento e fator *Big Mac*, custo de matéria prima e energia para funcionamento de todas as etapas e departamentos da planta. E, por fim, os fatores de custos padronizados para uma planta: manutenção e reparo, suprimento de operação, encargos de laboratório, *royalties*, impostos, seguros, depreciação, administração, distribuição e vendas, pesquisa e desenvolvimento e custos variáveis.

Os índices de custo de plantas químicas (CEPCI) e outros índices relacionados foram obtidos através de uma revista especializada em indústrias químicas com o nome de *Chemical Engineering*. Esta possui publicações relacionadas à indústria química e ao índice de custo de uma planta química (CEPCI) desde o ano de 1947, sendo que até a década de 1970 elas eram anuais e, após esta data passaram a ser mensais. A Figura A-5 apresenta a página da publicação em questão, na qual são informados os índices de custo de plantas químicas (CEPCI) para a edição de março de 2018. Os índices disponíveis são até o mês de dezembro de 2017, e os índices anuais até 2016. O índice para cada segmento da planta também está disponível, assim como apresenta a atualização para seu valor até o mês de dezembro de 2017. Assim com esses índices e a equação 3.2 pode-se calcular os valores dos equipamentos em função dos índices de custo de plantas químicas (CEPCI) atualizado.

$$Custo_{atual} = Custo_{ano\ método} \cdot \left(\frac{CEPCI_{atual}}{CEPCI_{ano\ método}} \right), \quad (3.2)$$

$Custo_{atual}$ – Custo atualizado para o presente;

$Custo_{ano\ método}$ – Custo no período que foram realizados os cálculos dos equipamentos;

$CEPCI_{atual}$ – Índice do ano atual (presente);

$CEPCI_{ano\ método}$ – Índice para o ano do método (passado);

O índice adotado para comparação de custo em relação ao dólar para determinados países é o índice *Big Mac*, oficialmente *Big Mac Index*. Ele serve para saber o custo dos equipamentos em mais de 100 países com relação ao valor cotado nos EUA. Ele funciona para determinar um parâmetro de equivalência no cálculo do valor dos equipamentos. Funciona da seguinte maneira: é feita a cotação do preço do lanche *Big Mac* (empresa Mc Donalds) nos EUA e no país onde será construída a planta. Depois, é calculada uma razão entre o valor do país onde será construído e os EUA, a fim de se determinar o índice que multiplicará o valor contado nos EUA. Assim, será possível chegar ao valor dos equipamentos no país onde a planta será construída.

Os fatores de custos para uma planta como a manutenção e o reparo, suprimento de operação, encargos de laboratório, patentes *royalties*, impostos, seguros,

depreciação, despesas gerais, administração, distribuição e vendas, pesquisa e desenvolvimento e custos variáveis, são descritos abaixo com seus índices:

Custo de mão de obra - Em geral, o custo de mão de obra pode ser dividido em mão de obra qualificada e não qualificada. Taxas de salário por hora de trabalho operacional em diferentes indústrias e em vários locais podem ser obtidas a partir do U.S. Bureau of Labor Monthly Labor Review. Para processos químicos, o custo de mão-de-obra gira em torno de 15% do custo total de produção (Peters *et. al.*, 2003).

Utilidades - O custo para indústria de processos químicos fica entre 10 a 20% do custo total de produção (Peters *et. al.*, 2003).

Manutenção e Reparo - Uma indústria de processos químicos carece de despesas consideráveis para ser mantida em boas condições de funcionamento. Essas despesas incluem o custo de mão de obra, materiais, e supervisão desses serviços. Os custos anuais para a manutenção de equipamentos e reparos podem variar entre 2%, para manutenção e reparos simples, a 20% para situações de elevados custos desses serviços. Nas indústrias de processos químicos, o custo total na planta por ano para manutenção e reparos é aproximadamente 6% em média do investimento de capital fixo (equipamentos) (Peters *et. al.*, 2003).

Suprimentos de Operação - Em qualquer operação de uma indústria é necessário a utilização de suprimento para manter o processo em pleno funcionamento. Como exemplo desses itens, podem ser citados os lubrificantes, os produtos químicos de teste, entre outros. O custo anual para esses tipos de suprimentos é de 15% do custo total de manutenção e reparo (Peters *et. al.*, 2003).

Encargos de Laboratório – Os custos de análises de laboratório para o controle das operações e controle de qualidade dos produtos são geralmente calculados por estimativa de empregados envolvidos e horas trabalhadas. Para uma estimativa rápida, o custo pode ser determinado entre 10 a 20% do trabalho operacional (mão de obra) (Peters *et. al.*, 2003).

Patentes e Royalties - Muitos processos químicos são protegidos por patentes e *royalties*. Assim, é necessário pagar um valor definido para os direitos de patentes ou *royalties* com base na quantidade de material produzido. Mesmo que a empresa envolvida na operação obteve a patente original, ela demandou certa quantidade da despesa para o desenvolvimento e aquisição desse direito. Em casos deste tipo, estes custos são geralmente amortizados ao longo da vigência da patente legalmente protegida. Uma aproximação dos custos de patentes e *royalties* é de 0 a 6% do custo total de produção (Peters *et. al.*, 2003).

Depreciação - Uma indústria de processos químicos exige um investimento inicial de equipamentos, prédios e outros materiais. Este deve ser calculado como uma despesa de fabricação, a fim de amortizar esse custo de redução de valor que ocorre ao longo da vida normal desses bens materiais, pois será designado de depreciação. Como as taxas de depreciação são muito importantes na determinação do montante do imposto de renda, a Receita Federal estabeleceu taxas de depreciação admissíveis com base na vida útil provável de vários tipos de equipamentos e outros itens envolvidos nas operações de fabricação. Enquanto vários métodos alternativos podem ser usados para determinar a taxa de depreciação, um método linear é geralmente assumido para projetos de engenharia: a diferença entre o custo inicial e o valor residual dividido pelo total de anos da vida útil dá o custo anual da depreciação. A taxa anual de depreciação para máquinas e equipamentos normalmente é de cerca de 10% do investimento em capital imobilizado, enquanto os prédios são geralmente amortizados a uma taxa anual de 3% do custo inicial (Peters *et. al.*, 2003).

Despesas Gerais – Além das despesas mencionadas, existem outras despesas para o pleno e bom funcionamento da planta. Estas estão relacionadas com os seguintes serviços para a planta: serviços médicos, serviços de segurança, cafeteria e recreação, sobrecarga de folha de pagamento, proteção da planta, iluminação da planta etc. Estes custos giram em torno de 50 a 70% das despesas de manutenção e reparo (Peters *et. al.*, 2003).

Impostos - Os impostos sobre a propriedade dependem da localidade específica da planta e as leis regionais. Imposto municipal sobre imóveis em plantas em áreas densamente povoadas são normalmente na faixa de 2 a 4% do investimento de capital fixo. Já em áreas menos

povoadas, os impostos de propriedade são cerca de 1 a 2% do investimento em capital imobilizado (Peters *et. al.*, 2003).

Seguros - A taxa depende do tipo de processo a ser realizado na operação e a extensão das instalações disponíveis. Em média, essa taxa equivale a cerca de 1% do capital fixo investimento (Peters *et. al.*, 2003).

Administração - As despesas relacionadas às atividades de gestão ou administrativas não podem ser alocadas diretamente aos custos de produção. No entanto, é necessário incluir os custos administrativos na análise econômica. Os salários para os administradores, secretários, contadores e outros trabalhadores, fazem parte das despesas administrativas juntamente com os custos de materiais de escritório, equipamentos, comunicações externas, prédios administrativos e outros itens associados com atividades administrativas. Estes custos podem variar bastante de planta para planta. Na estimativa de custo pode adotar um valor entre 20 e 30% do trabalho operacional (mão de obra) (Peters *et. al.*, 2003).

Distribuição e Vendas - Do ponto de vista prático, nenhuma operação de produção pode ser considerada um sucesso até que os produtos tenham sido vendidos ou destinados a uma utilização rentável. É necessário, portanto, considerar as despesas envolvidas na venda dos produtos. Incluem-se nesta categoria os salários, vencimentos, suprimentos e outras despesas de escritórios de vendas; salários, comissões e despesas de viagem para o vendedor; despesas de transporte; custo dos recipientes; despesas com publicidade; e vendas de serviços técnicos. Os custos referentes a distribuição e comercialização variam muito para diferentes tipos de plantas, dependendo do material particular que está sendo produzido, de outros produtos vendidos pela empresa, da localização da planta, e das políticas da empresa. Estes custos, para a maioria das fábricas de produtos químicos, estão entre 2 a 20% do custo total do produto (Peters *et. al.*, 2003).

Pesquisa e Desenvolvimento - Novos métodos e produtos estão sendo constantemente desenvolvidos nas indústrias químicas, onde essas conquistas são trazidas por ênfase em pesquisa e desenvolvimento. As despesas de investigação e desenvolvimento incluem vencimentos e salários para todos os profissionais diretamente relacionados com este tipo de

trabalho, despesas fixas e despesas operacionais para todas as máquinas e equipamentos envolvidos, os custos de materiais e suprimentos, despesas gerais diretas e despesas diversas. Na indústria química, estes custos estão entre 2 a 5% de todas as vendas (Peters *et. al.*, 2003).

Desses custos relacionados acima, os de patentes e *royalties*, seguros, distribuição e vendas, e pesquisa e desenvolvimento, não são considerados como custo de produção. Assim, os relacionados a custo de produção no cálculo da viabilidade econômica foram: manutenção e reparo, suprimento de operação, encargos de laboratório, impostos, depreciação, despesas gerais e administração (Peters *et. al.*, 2003).

Na fase de estudo de viabilidade não se tem muitos dados da planta desejada, como os desenhos detalhados, projetos executivos, dimensões corretas ou planilhas de quantidades de serviço. Entretanto, é dessa análise preliminar que a empresa tomará decisões sobre avançar ou não no empreendimento e fará provisão de recursos para sua construção. Por esses fatos, foram desenvolvidos fatores que complementam esses custos no estudo de viabilidade de uma planta industrial. Um fator muito utilizado para viabilidade é o método de *Lang* que se adequa à necessidade desse trabalho. No método de *Lang*, o custo de uma planta industrial é obtido por meio da multiplicação de um fator pelo preço dos equipamentos da planta industrial. Hans Lang propôs este método de cálculo aproximado depois de tabular o custo de várias plantas industriais americanas na década de 40. A Tabela 3.2 apresenta os fatores desenvolvidos por Hans Lang para os tipos de operações de plantas (Peters *et. al.*, 2003).

Tabela 3.2: Fatores de multiplicação de Lang para estimativa de investimento em capital fixo ou investimento em capital total.

Tipo de operação da Planta	Fator para	
	Capital fixo de investimento	Capital total de investimento
Processamento de sólido	3,9	4,6
Processamento de sólido e fluido	4,1	4,9
Processamento de fluido	4,8	5,7

Fonte: Peters *et. al.* (2003).

Ao término do estudo de viabilidade econômica é preciso avaliar o tipo de estimativa de custo desenvolvido para se ter uma margem confiável de custo final da planta. Nesse trabalho foi estimado o custo pelo método de “Estimativa de Estudo”. Esse método se diferencia pela fase que se encontra o projeto (Peters *et. al.*, 2003). Esse método, “Estimativa de Estudo”, tem como base o conhecimento dos principais equipamentos. Assim, ele tem uma exatidão de custo que varia de – 30% a + 30%, dando uma variação no máximo de 60% do custo estimado. De acordo com Peters *et. al.* (2003), a margem de erro positiva no valor final da estimativa é maior que a margem de erro negativa, mas mantém a variação de 60% em relação ao valor calculado. Dessa forma, a margem de erro positivo e negativo são respectivamente + 40% e – 20%.

Outros custos que se devem determinar na viabilidade econômica são os de utilidades, que nesse trabalho, envolve os custos de consumo de combustível para fonte de energia da planta e o de água para dissolução da carnalita. Para os equipamentos que consome energia elétrica usou o fator de conversão 0,4 para converter a energia térmica em energia elétrica. A metodologia adotada para avaliar o custo do combustível na planta foi a de menor preço de mercado e melhor poder calorífico entre os disponíveis para utilização na indústria química. Para a utilização da água, foi avaliado o custo do m³ em um grande centro industrial do Brasil, que é o estado de São Paulo, e a empresa utilizada para verificar esse custo foi a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp). Essa avaliação de custo de água serve como uma referência para viabilidade econômica em uma situação de custo elevado em comparação ao local da implementação da planta que tem como ponto principal o local da sua reversa, em que esses locais podem ser próximos do mar ou em regiões onde se tem uma grande disponibilidade de água, levando o custo para um valor bem abaixo do que se adotou para essa viabilidade econômica.

Após todas as metodologias adotadas para estimar o custo da planta e lucro com o produto produzido é necessário verificar a taxa de retorno do projeto. A taxa de retorno sobre investimento, designada pela sigla em inglês ROI ou *Return on Investment*, consiste em uma métrica utilizada para mensurar o rendimento obtido com uma dada quantia de recursos. O ROI é dado pela razão entre o lucro líquido e o investimento efetuado no projeto dentro de um dado período, e o mais utilizado é a taxa de retorno por ano. A taxa de retorno sobre investimento é uma métrica que pode ser estabelecida em porcentagem. Nesse caso, o cálculo

do ROI pode ser feito pela divisão entre o ganho obtido a partir do investimento pela quantia gasta com o investimento, multiplicando o quociente resultante por 100, como mostra a equação 3.3 abaixo. E assim podemos determinar o tempo de retorno para o projeto de construção de uma planta produtora de KCl (Cloreto de Potássio) como fertilizante.

$$\text{ROI } (\%) = \text{Ganho obtido} / \text{Quantia gasta com o investimento} \times 100 \%, \quad (3.3)$$

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussão se basearam nos seguintes tópicos do desenvolvimento do trabalho, e foram assim divididos: reconstrução do diagrama de KCl-MgCl₂-H₂O (Hoffman, 2004) e obtenção da sua equação representativa, fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl), simulação dos processos, balanço de material e, balanço de energia do processo e, por fim, o estudo de viabilidade econômica do processo desenvolvido para cristalizar o cloreto de potássio (KCl).

4.1 Reconstrução do Diagrama de KCl-MgCl₂-H₂O e Obtenção da sua Equação Representativa

A reconstrução do diagrama de KCl-MgCl₂-H₂O saturado de NaCl em função da temperatura foi realizada de acordo com os métodos relatados na metodologia e o resultado apresentado na Figura 4.1, podendo ser comparado com o diagrama original apresentado na Figura 4.2, no qual se percebe que o diagrama criado com os pontos retirados do original ficaram idênticos, e com isso viabiliza esse estudo minimizando os erros na simulação do processo proposto para cristalização do cloreto de potássio (KCl).

Figura 4.1 – Recriação do diagrama de fases do sistema KCl-MgCl₂-H₂O com NaCl saturado.

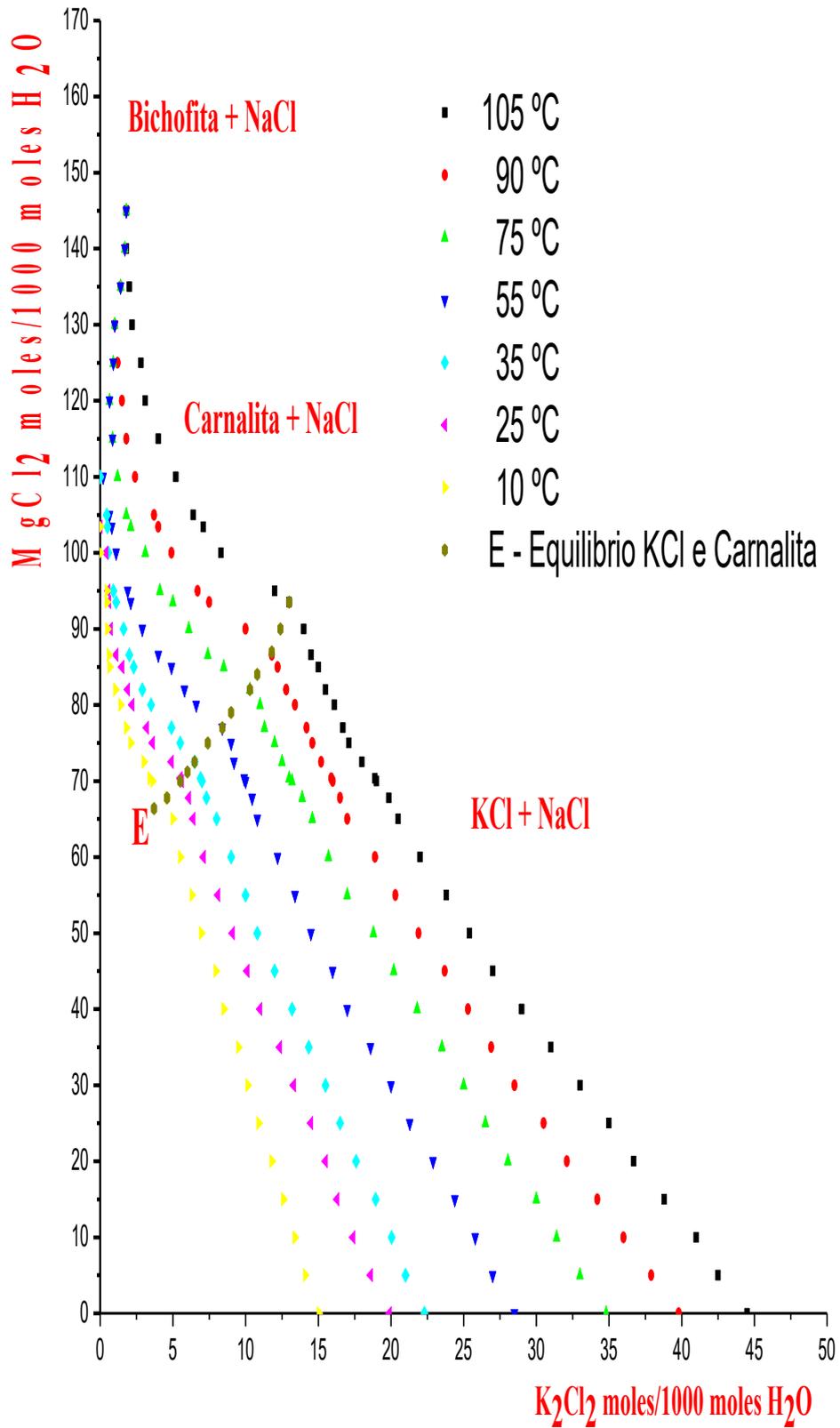
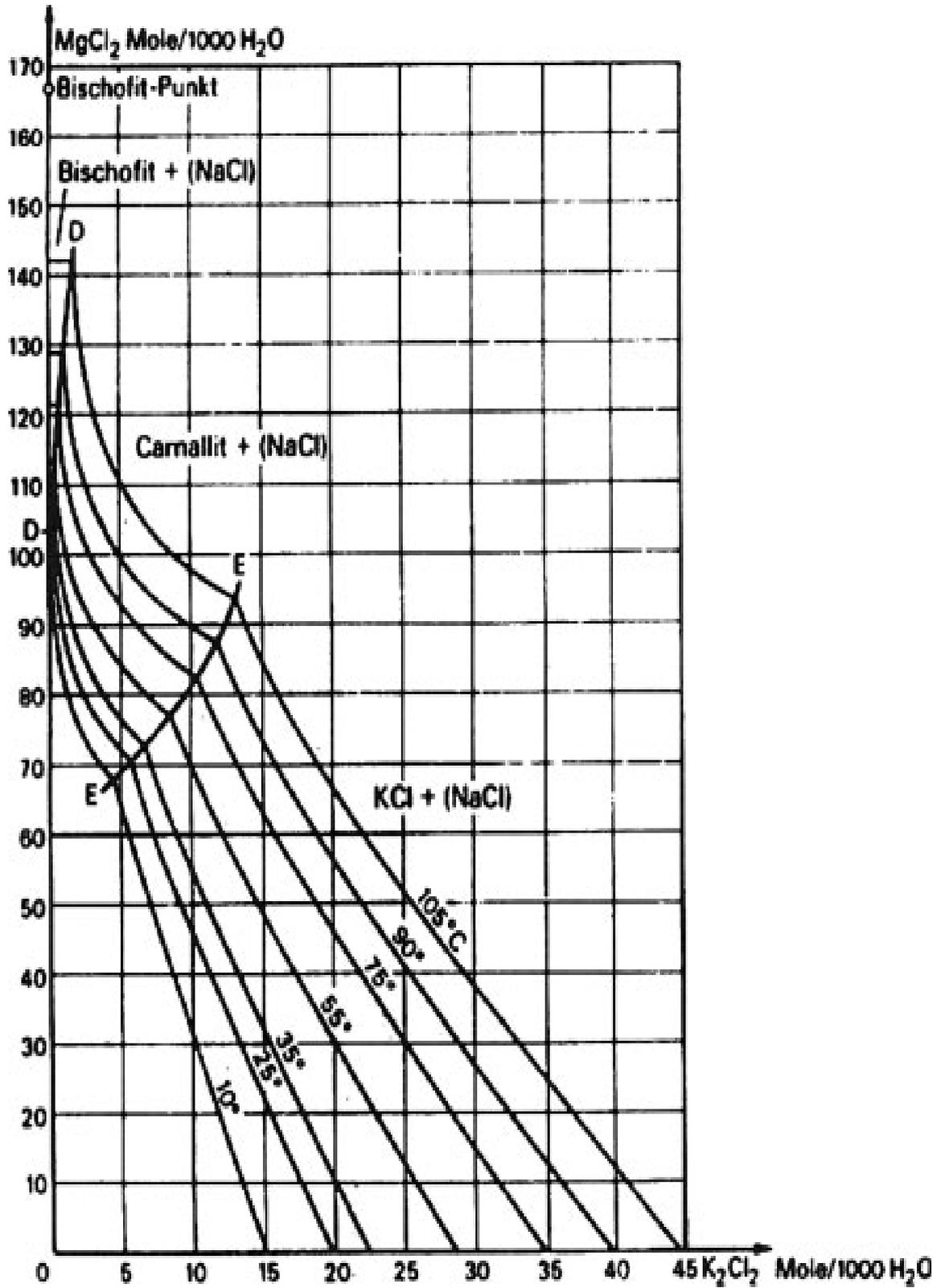


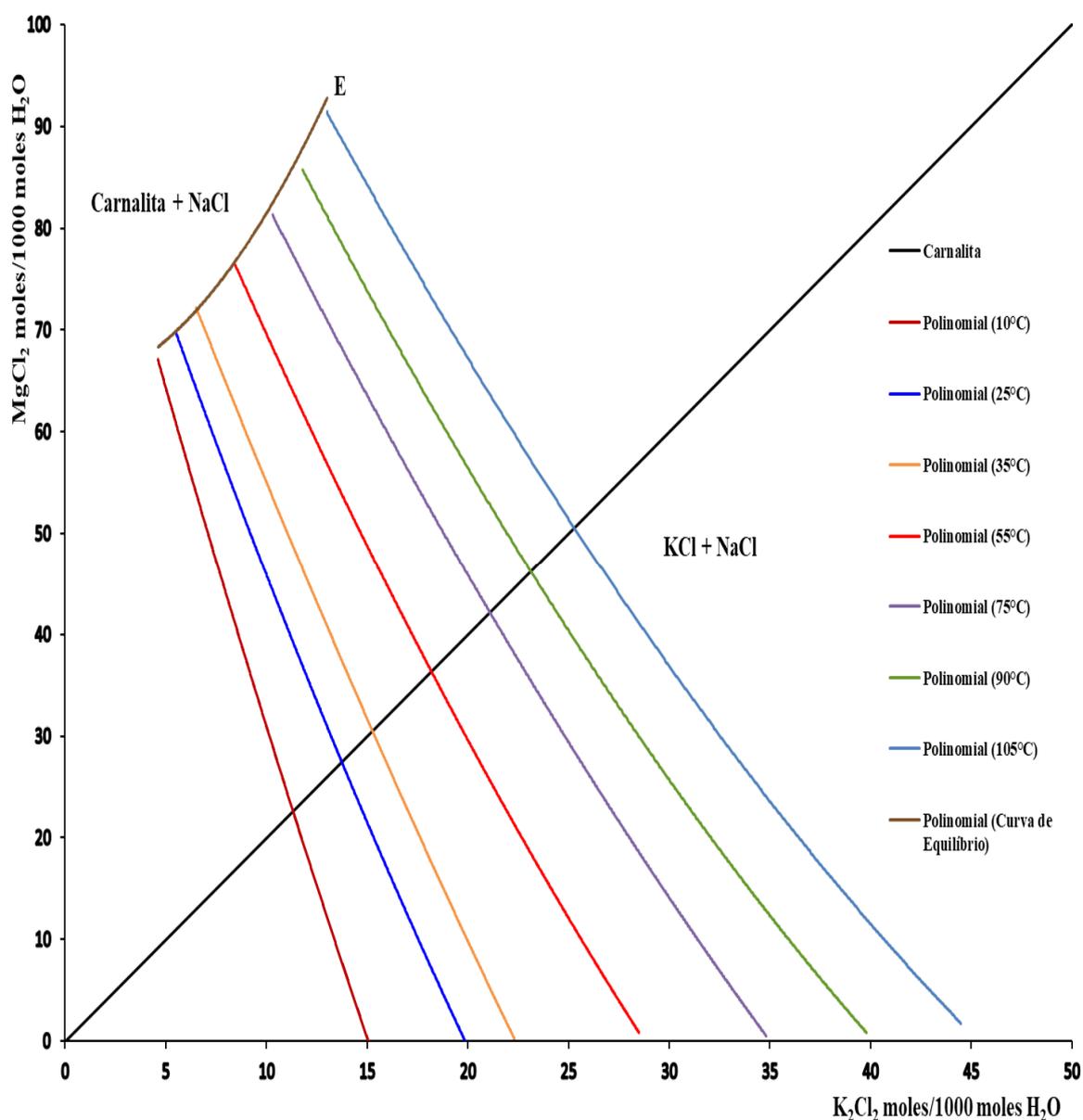
Figura 4.2 – Diagrama original do sistema KCl-MgCl₂-H₂O saturado de NaCl em função da temperatura.



Fonte: Hoffman (2004).

A análise realizada no diagrama após sua recriação foi a de utilizar parte do diagrama que será necessária para simulação do processo. Essa parte corresponde a todos os valores a partir da curva de equilíbrio E (equilíbrio entre as faces sólidas da carnalita e do cloreto de potássio (KCl)) do diagrama que está apresentado na Figura 4.3. Assim, obtém-se um novo diagrama com valores de concentrações de cloreto de potássio (KCl) e cloreto de magnésio ($MgCl_2$), limitando-se a curva de equilíbrio (linha E), onde se cristalizam em conjunto a chamada “Carnalita Sintética” e o cloreto de potássio (KCl).

Figura 4.3 – Parte do Diagrama de fases do sistema $KCl-MgCl_2-H_2O$ com $NaCl$ saturado - Recriado até o equilíbrio da solução com os sólidos carnalita e cloreto de potássio (KCl).



- Regressão

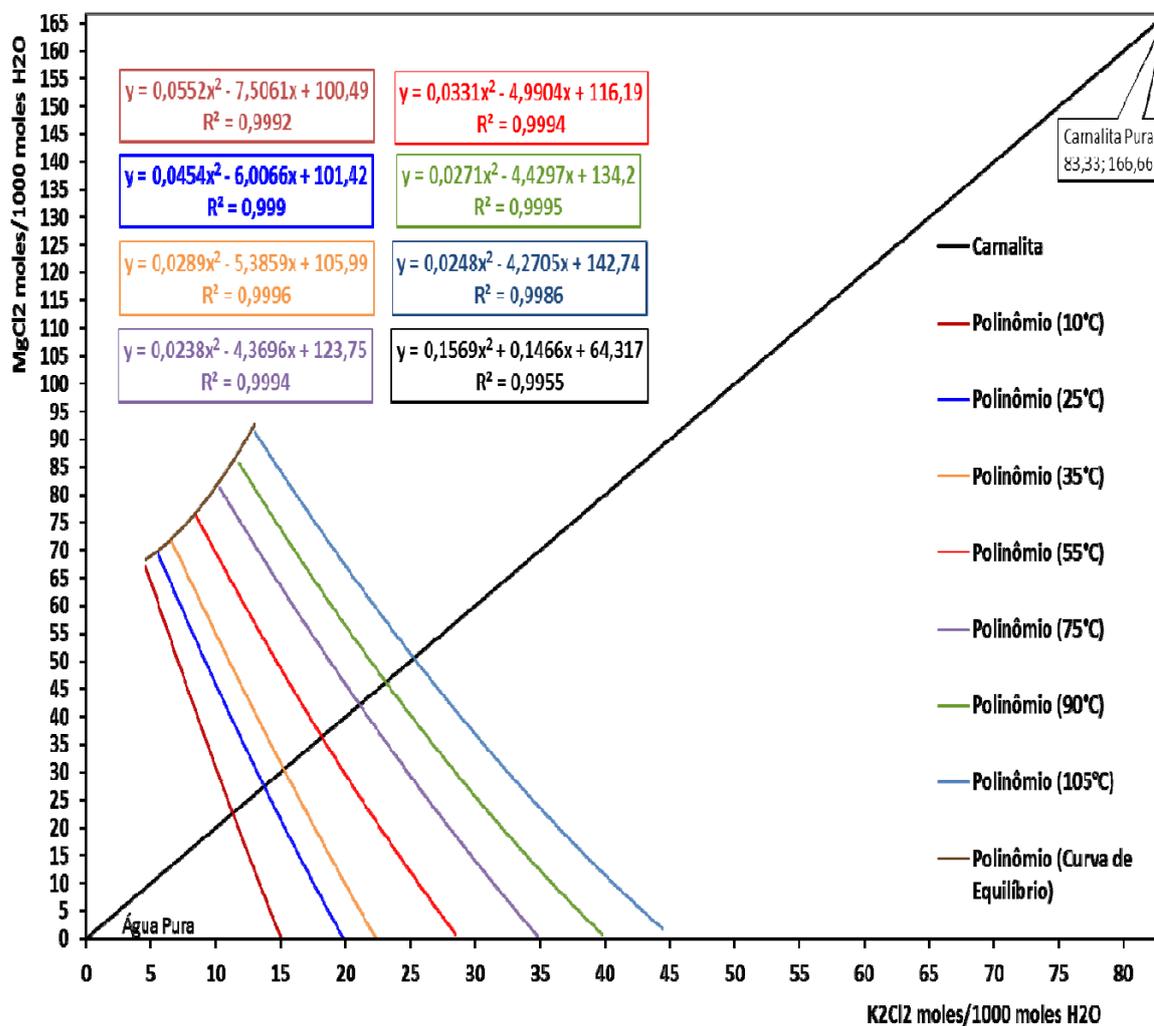
A partir dessa parte do diagrama apresentado na Figura 4.3, realizou-se a análise separadamente de cada linha de acordo com sua temperatura, a fim de verificar a confiabilidade das linhas a serem representadas na forma de uma equação polinomial obtida pela regressão, por meio do método dos mínimos quadrados.

As linhas do diagrama para cada temperatura e seus respectivos resultados das regressões podem ser visto na Figura 4.4, apresentado as linhas com tendência polinomial para suas variações. Cada curva está separada com sua respectiva regressão, equação e coeficiente de correlação R^2 . Para cada regressão polinomial realizou-se uma análise dos dados, na qual se percebeu que todas as linhas analisadas até a linha de interesse desse trabalho, a qual se constitui na linha de equilíbrio da carnalita com cloreto de potássio (KCl) (curva de equilíbrio (E) da Figura 4.3), houve um comportamento de equação de 2ª grau na realização da regressão polinomial com mínimo de convergência de 99,86% verificado na linha com temperatura de 105°C.

A Figura 4.4 também apresenta a linha de equilíbrio da solução com os sólidos carnalita e cloreto de potássio (KCl). Nela encontra-se o equilíbrio da solução com a carnalita acima da linha, e, abaixo dela, se encontra o equilíbrio da solução com o cloreto de potássio (KCl). Nesses pontos que formam a linha de equilíbrio, a temperatura de cada ponto aumenta de acordo com o aumento da concentração do cloreto de potássio (KCl) e cloreto de magnésio ($MgCl_2$) na solução. A análise realizada nessa linha, através da regressão, mostrou que ela tem uma representatividade com convergência de 99,55% de uma equação de 2ª grau.

Optou-se por polinômio de 2ª grau pelo fato de apresentarem coeficientes de correlação com valores próximos à unidade e por não apresentarem inflexões dentro do domínio de interpolação.

Figura 4.4 – Linhas do Diagrama de fases do sistema KCl-MgCl₂-H₂O com NaCl e KCl saturado à 10 °C, 25 °C, 35 °C, 55 °C, 75 °C, 90 °C e 105 °C, recriada até a linha de equilíbrio da solução com os sólidos carnalita e cloreto de potássio (KCl) - Linha da diagonal cortando a origem representa a dissolução da carnalita – Equações das regressões polinomial.



As Figuras 4.5 e 4.6 representam as concentrações dos sais cloreto de potássio (KCl) e cloreto de magnésio (MgCl₂), assim como a função da variação da temperatura na solução de equilíbrio dos sólidos carnalita e cloreto de potássio (KCl). Em ambas foram realizadas as regressões lineares para se obter a equação da reta que represente os dados com o mínimo de erro. A linha da Figura 4.5 mostrou, na regressão linear, uma convergência de aproximadamente 99,75%. Já na linha da Figura 4.6, observou-se uma convergência de aproximadamente 99,00%. Isso mostra que as concentrações de cloreto de potássio (KCl) e cloreto de magnésio (MgCl₂) têm tendência linear com a variação da temperatura.

Figura 4.5 – Linha do Diagrama de fases do sistema KCl-MgCl₂-H₂O com NaCl saturado – Equilíbrio da solução com os sólidos carnalita e cloreto de potássio (KCl) - Cloreto de Potássio (KCl) x Temperatura (°C).

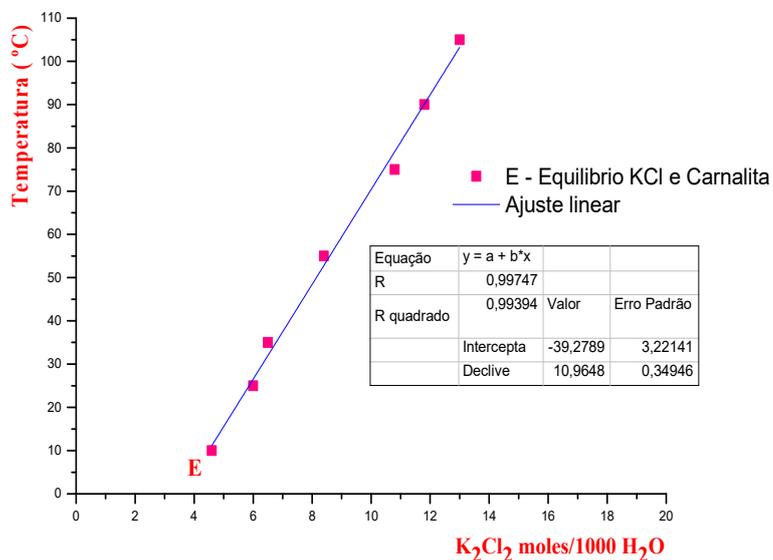
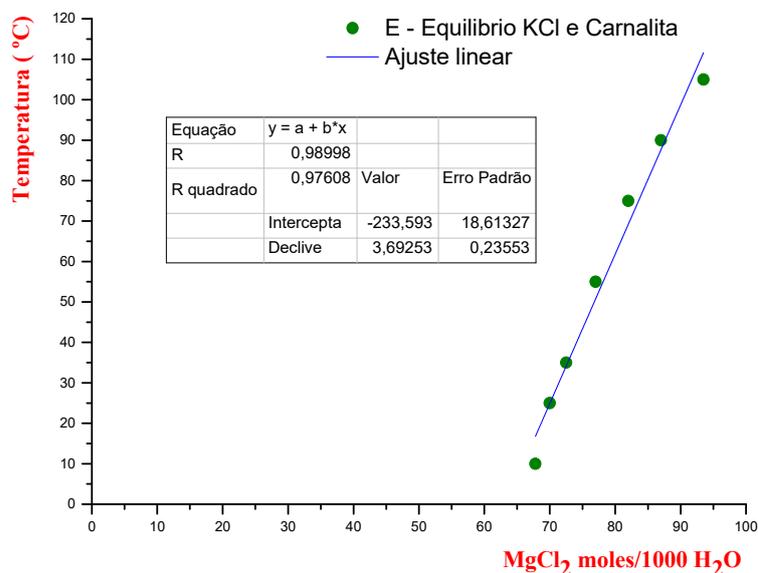
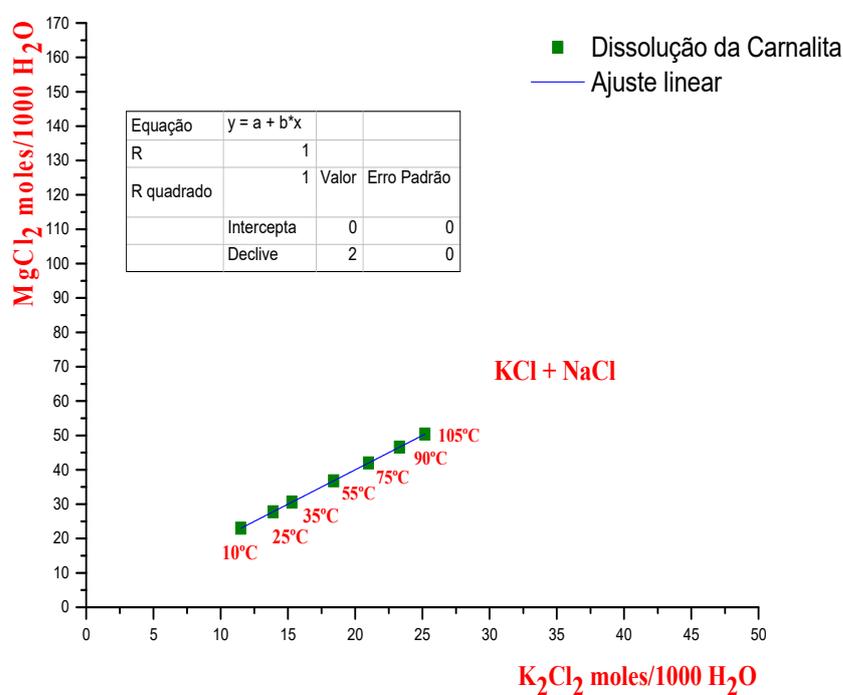


Figura 4.6 – Linha do Diagrama de fases do sistema KCl-MgCl₂-H₂O com NaCl saturado – Equilíbrio da solução com os sólidos carnalita e cloreto de potássio (KCl) - Cloreto de Magnésio (MgCl₂) x Temperatura (°C).



A carnalita, com adição da água, se dissolve e forma uma solução com sais de cloreto de potássio (KCl) e cloreto de magnésio (MgCl₂). Essa quantidade de carnalita dissolvida pode variar com a temperatura, apresentada na Figura 4.7, a qual representa a dissolução da carnalita em função do aumento da temperatura. Nesse processo, a dissolução do cloreto de potássio (KCl) apresenta-se linear com a dissolução do cloreto de magnésio (MgCl₂), em que ambos os sais aumentam sua dissolução com o aumento da temperatura em uma tendência linear.

Figura 4.7 – Linha do Diagrama de fases do sistema KCl-MgCl₂-H₂O com NaCl saturado – Dissolução da Carnalita em função da Temperatura (°C).



Já as Figuras 4.8 e 4.9 apresentam a dissolução do cloreto de potássio (KCl) e do cloreto de magnésio (MgCl₂) em função da temperatura. Nesse caso, realizou-se a regressão linear para verificar se os dados são bem representados por uma equação linear. O resultado encontrado mostrou que a regressão linear converge em 99,96%.

Figura 4.8 – Linha do Diagrama de fases do sistema KCl-MgCl₂-H₂O com NaCl saturado – Dissolução da Cloreto de Potássio (KCl) em função da Temperatura (°C).

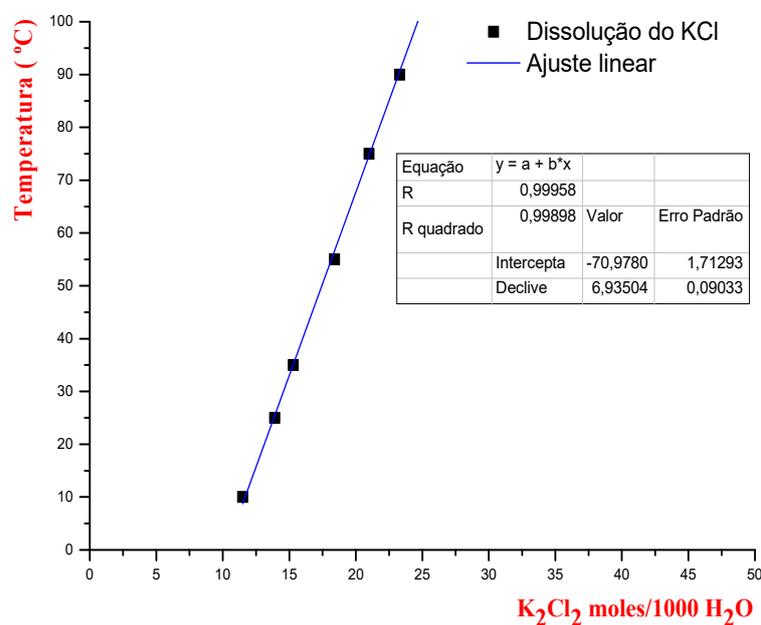
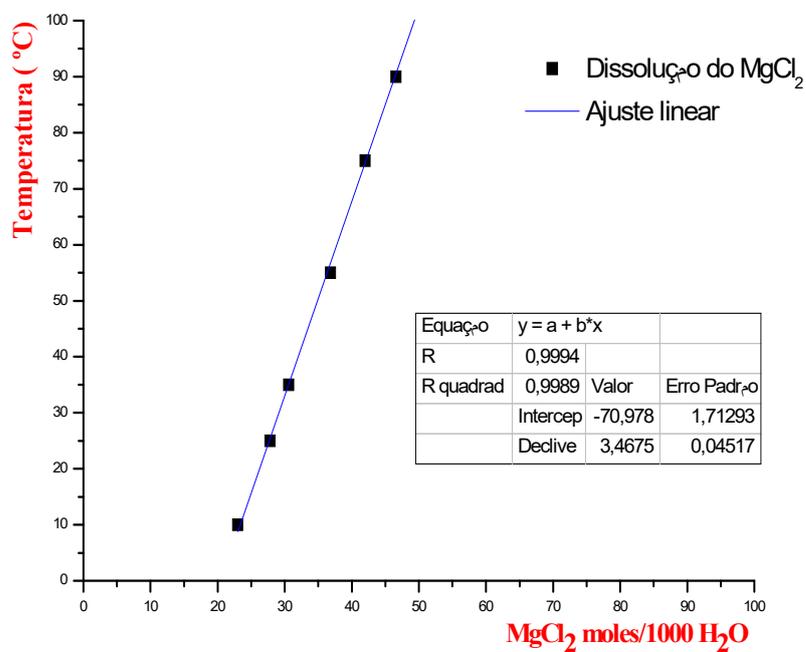


Figura 4.9 – Linha do Diagrama de fases do sistema KCl-MgCl₂-H₂O com NaCl saturado – Dissolução da Cloreto de Magnésio (MgCl₂) em função da Temperatura (°C).



Os resultados de todas as regressões apresentaram que o diagrama com essa limitação, que é a linha de equilíbrio da solução com os sólidos carnalita e cloreto de potássio (KCl), curva E, pode ser representado por equações polinomiais as quais terão mínimo de divergência com os dados reais do diagrama. Também se verificou a utilização da equação acima do equilíbrio, a qual apresentou erros maiores do que o abaixo do equilíbrio, mas com valores aceitáveis para sua utilização nessa faixa.

A Tabela 4.1 apresenta as correlações obtidas nas regressões polinomiais e seus respectivos coeficientes para que, a partir delas, se possa determinar uma única equação para todo o diagrama. Assim, essa única equação terá a finalidade de representar todos os valores do diagrama de KCl-MgCl₂-H₂O, limitados a linha de equilíbrio da solução com os sólidos carnalita e cloreto de potássio (KCl).

Tabela 4.1 – Equações determinadas pelas regressões polinomiais para suas respectivas temperaturas e correlações.

Temperatura (°C)	Equação (a + bx + cx ²)	R ²
10	$C_{MgCl_2} = 100,49 - 7,5061C_{K_2Cl_2} + 0,0552(C_{K_2Cl_2})^2$	0,9992
25	$C_{MgCl_2} = 101,42 - 6,0066C_{K_2Cl_2} + 0,0454(C_{K_2Cl_2})^2$	0,9990
35	$C_{MgCl_2} = 105,99 - 5,3859C_{K_2Cl_2} + 0,0289(C_{K_2Cl_2})^2$	0,9996
55	$C_{MgCl_2} = 116,19 - 4,9904C_{K_2Cl_2} + 0,0331(C_{K_2Cl_2})^2$	0,9994
75	$C_{MgCl_2} = 123,75 - 4,3696C_{K_2Cl_2} + 0,0238(C_{K_2Cl_2})^2$	0,9994
90	$C_{MgCl_2} = 134,20 - 4,4297C_{K_2Cl_2} + 0,0271(C_{K_2Cl_2})^2$	0,9995
105	$C_{MgCl_2} = 142,74 - 4,2705C_{K_2Cl_2} + 0,0248(C_{K_2Cl_2})^2$	0,9986

O desenvolvimento da equação se deu a partir dessas equações apresentadas na Tabela 1, realizando uma nova regressão para se determinar uma única equação que representasse a todas. O método adotado foi o de realizar a regressão para cada coeficiente, (a), (b) e (c) em função da temperatura. Dessa forma, adotou-se que a ordenada (Y) seria os coeficientes (a), (b) e (c) e as abcissas (X) seria a temperatura na realização das regressões. Em virtude dessa regressão, seria possível determinar um único valor para cada coeficiente da equação em função da temperatura.

É apresentada a equação 4.1 para regressão dos coeficientes (a) em função da temperatura (T):

$$a = 97,2520 + 0,1786T + 0,0025T^2 \quad (4.1)$$

A equação 4.2 para regressão dos coeficientes (b) em função da temperatura (T):

$$b = -10,53 + 1,3839\ln(T) \quad (4.2)$$

A equação 4.3 para a regressão dos coeficientes (c) em função da temperatura (T):

$$c = 0,0843 - 0,013\ln(T) \quad (4.3)$$

Com as 3 regressões realizadas, pode-se determinar uma única equação para o diagrama: equação geral, que representa o diagrama de KCl-MgCl₂-H₂O. Seguem as deduções das equações para se obter a equação geral:

A equação geral (4.4) teria um formato assim:

$$C_{MgCl_2} = a + bC_{K_2Cl_2} + cC_{K_2Cl_2}^2 \quad (4.4)$$

Substituindo a equação 1, 2 e 3 em 4, temos.

$$C_{MgCl_2} = 97,2520 + 0,1786T + 0,0025T^2 + (-10,53 + 1,3839\ln(T))C_{K_2Cl_2} + (0,0843 - 0,013\ln(T))C_{K_2Cl_2}^2 \quad (4.5)$$

Nas Figuras 4.10 a 4.12 as regressões para determinar a equação 4.5.

Figura 4.10 – Regressão dos coeficientes a em função da temperatura obtidos das regressões polinomiais realizadas no diagrama de KCl-MgCl₂-H₂O.

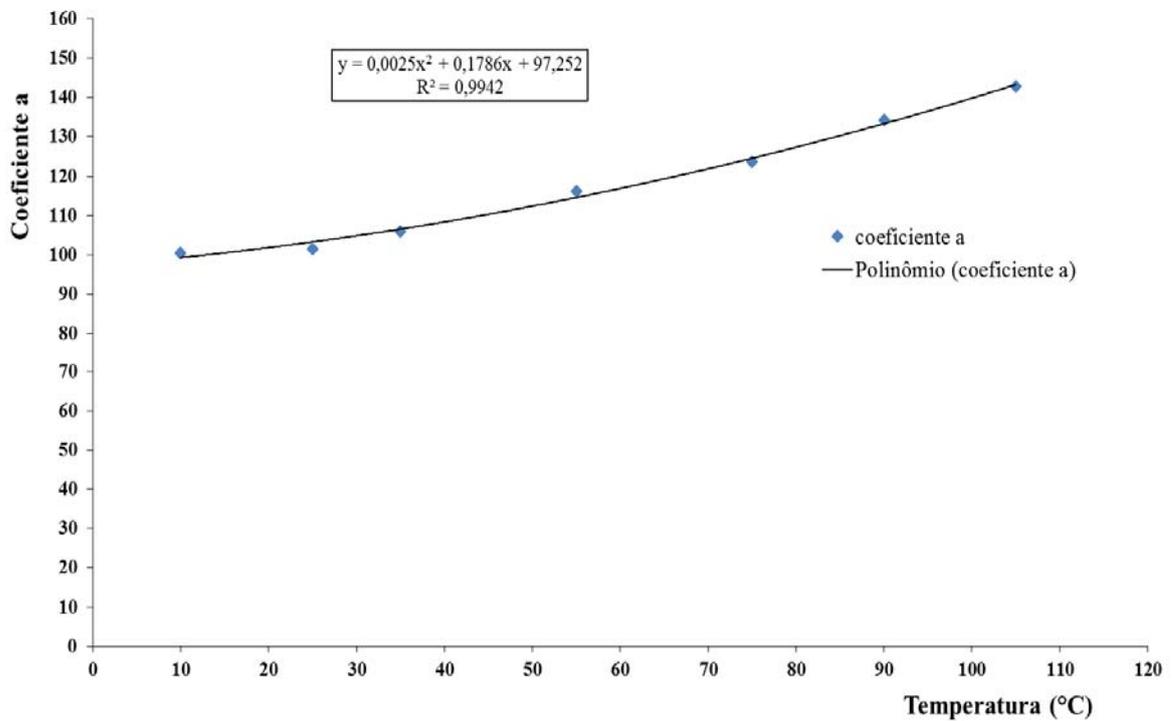


Figura 4.11 – Regressão dos coeficientes b em função da temperatura obtidos das regressões polinomiais realizadas no diagrama de KCl-MgCl₂-H₂O.

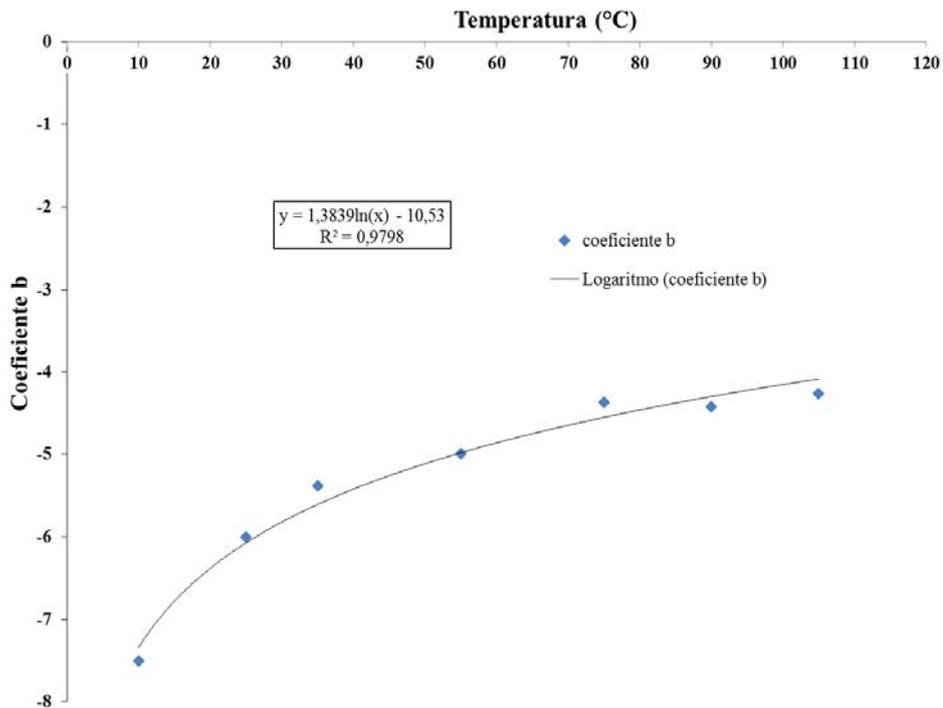
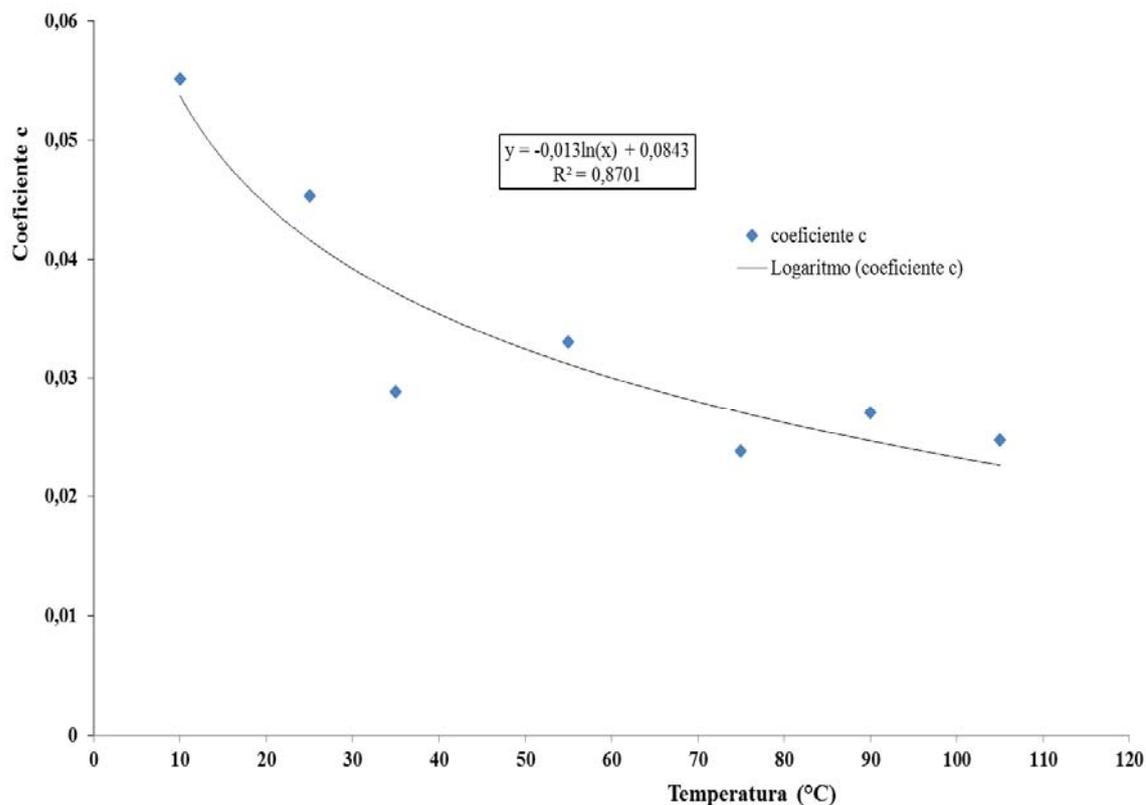


Figura 4.12 – Regressão dos coeficientes c em função da temperatura obtidos das regressões polinomiais realizadas no diagrama de KCl-MgCl₂-H₂O.



A partir dessas equações obtidas nas regressões, pode-se desenvolver uma equação final com a regressão de todas as equações obtidas na regressão polinomial de cada linha do diagrama. Essa equação final poderá representar qualquer ponto abaixo da curva E do diagrama, na simulação. Além disso, ficará em função da temperatura em todos os coeficientes. Já as coordenadas abcissa e ordenada da equação, representaram a concentração de cloreto de potássio (KCl) e a concentração de cloreto de magnésio (MgCl₂), respectivamente.

A aplicabilidade dessa equação é apresentada na Tabela 4.2, onde o desvio padrão relativo (desvio padrão dos valores analisados dividido pela média dos valores analisados vezes 100%) é calculado em relação ao valor do cloreto de magnésio (MgCl₂) coletado no diagrama de KCl-MgCl₂-H₂O e o valor do cloreto de magnésio (MgCl₂) calculado pela equação desenvolvida, ambos em função do mesmo valor de cloreto de potássio (K₂Cl₂) predefinido. Essa análise comparativa dos pontos foi realizada para as temperaturas de 25, 35, 55, 75, 90 e 105°C, de acordo com o diagrama de KCl-MgCl₂-H₂O.

Outro fator importante que a equação oferece é o cálculo com várias temperaturas, ou seja, as concentrações de cloreto de potássio (KCl) e cloreto de magnésio (MgCl₂) podem ser determinadas em qualquer temperatura (0°C a 105°C), o que não acontece com o diagrama, uma vez que ele se limita a fazer a leitura nas temperaturas de 10°C, 25°C, 35°C, 55°C, 75°C, 90°C e 105°C disponíveis nas curvas do mesmo.

Tabela 4.2 – Cálculo do desvio padrão relativo (DPR) entre os valores obtidos na equação desenvolvida e os valores coletados no diagrama de KCl-MgCl₂-H₂O para as temperaturas de 25, 35, 55, 75, 90, 105°C.

25°C				35°C			
Gráfico		Equação	DPR %	Gráfico		Equação	DPR %
K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	MgCl ₂		K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	MgCl ₂	
13,30	30,00	29,83	0,41	15,50	30,00	28,52	3,59
12,35	35,00	34,58	0,85	14,35	35,00	33,69	2,70
11,00	40,00	41,47	2,56	13,20	40,00	38,96	1,86
9,10	50,00	51,43	1,99	10,80	50,00	50,29	0,40
8,10	55,00	56,79	2,26	10,00	55,00	54,15	1,10
7,10	60,00	62,23	2,58	9,00	60,00	59,06	1,12
6,40	65,00	66,09	1,17	8,00	65,00	64,03	1,06
55°C				75°C			
Gráfico		Equação	DPR %	Gráfico		Equação	DPR %
K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	MgCl ₂		K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	MgCl ₂	
20,00	30,00	27,35	6,54	25,00	30,00	27,61	5,87
18,60	35,00	32,64	4,93	23,50	35,00	32,47	5,30
17,00	40,00	38,84	2,08	21,80	40,00	38,13	3,39
14,50	50,00	48,84	1,66	18,80	50,00	48,49	2,16
13,40	55,00	53,37	2,13	17,00	55,00	54,95	0,07
12,20	60,00	58,39	1,92	15,70	60,00	59,72	0,34
10,80	65,00	64,36	0,70	14,60	65,00	63,82	1,29
90°C				105°C			
Gráfico		Equação	DPR %	Gráfico		Equação	DPR %
K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	MgCl ₂		K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	MgCl ₂	
28,50	30,00	30,76	1,78	33,00	30,00	32,95	6,64
26,90	35,00	35,46	0,92	31,00	35,00	38,24	6,25
25,30	40,00	40,28	0,50	29,00	40,00	43,70	6,25
21,90	50,00	50,95	1,34	25,40	50,00	53,99	5,42
20,30	55,00	56,17	1,49	23,80	55,00	58,75	4,66
18,90	60,00	60,84	0,98	22,00	60,00	64,24	4,83
17,00	65,00	67,33	2,49	20,50	65,00	68,94	4,16

Os gráficos das figuras 4.13 a 4.19 também fazem comparações entre os valores obtidos no diagrama de KCl-MgCl₂-H₂O e os calculados na equação desenvolvida, para cada temperatura do diagrama, onde se percebe um moderado desvio dos valores para a temperatura de 105°C.

Figura 4.13 – Valores obtido no gráfico versus os calculados na equação para temperatura de 10°C.

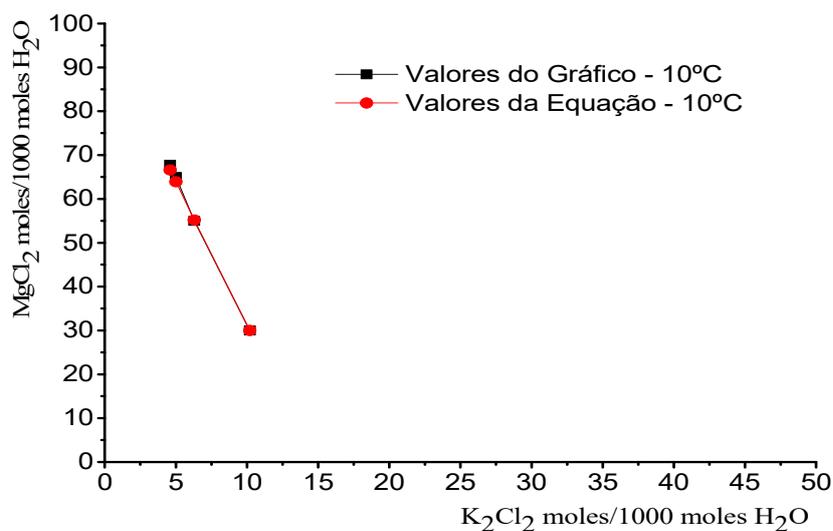


Figura 4.14 – Valores obtido no gráfico versus os calculados na equação para temperatura de 25°C.

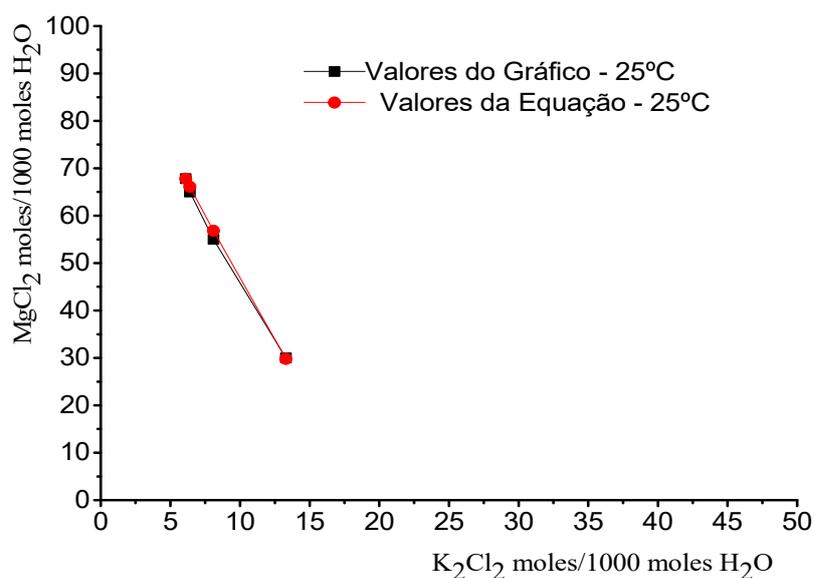


Figura 4.15 – Valores obtido no gráfico versus os calculados na equação para temperatura de 35°C

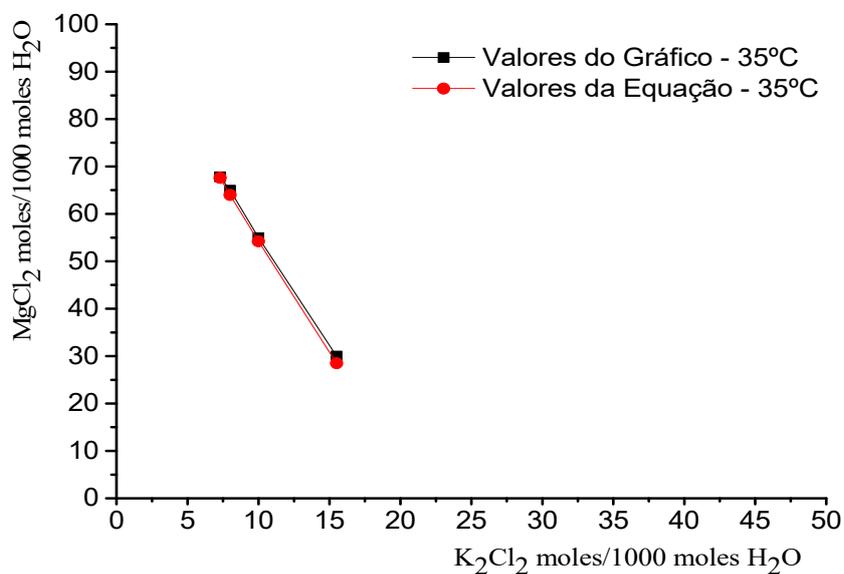


Figura 4.16 – Valores obtido no gráfico versus os calculados na equação para temperatura de 55°C.

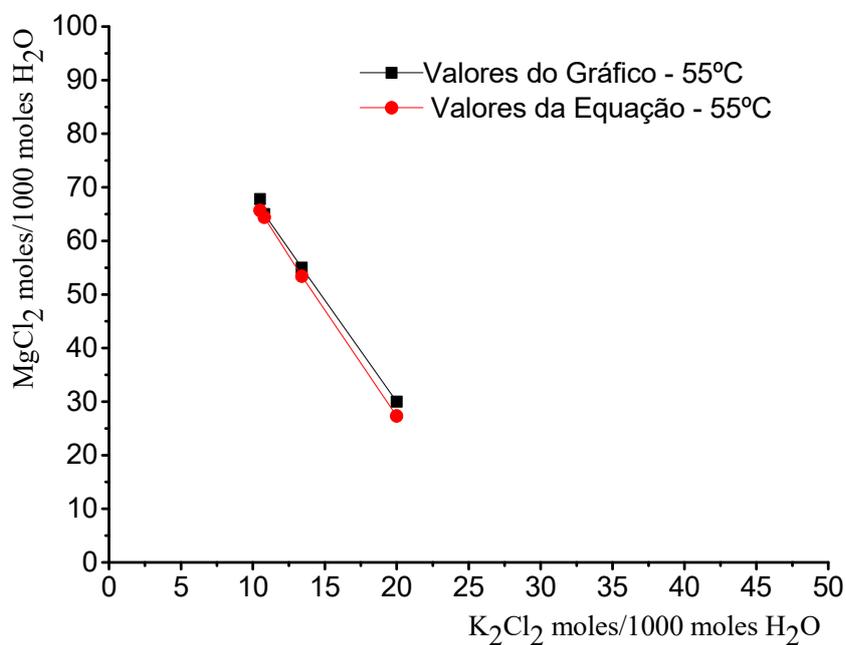


Figura 4.17 – Valores obtido no gráfico versus os calculados na equação para temperatura de 75°C.

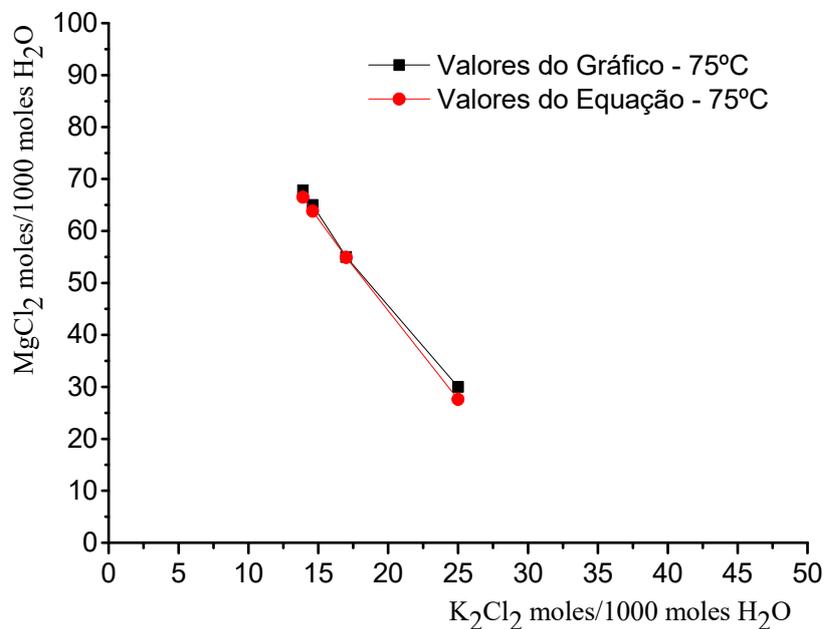


Figura 4.18 – Valores obtido no gráfico versus os calculados na equação para temperatura de 90°C.

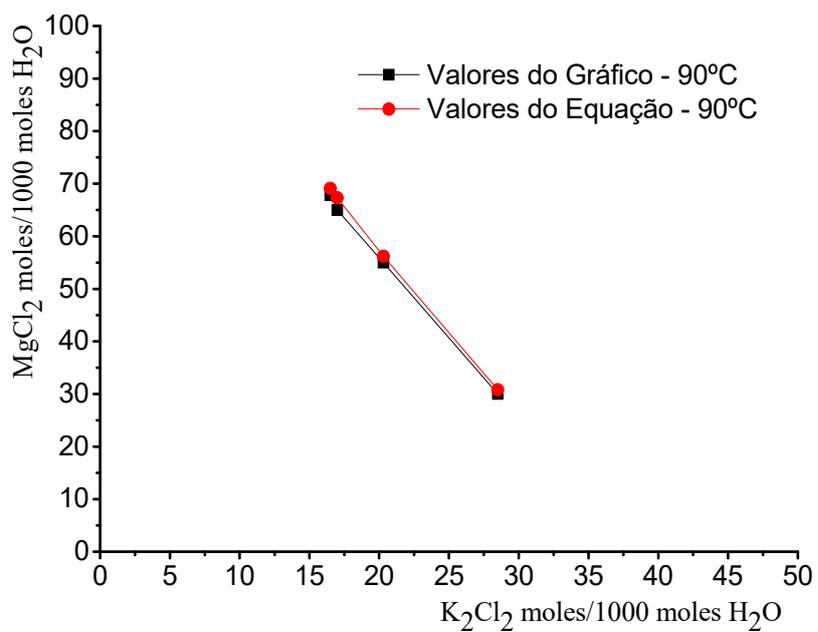
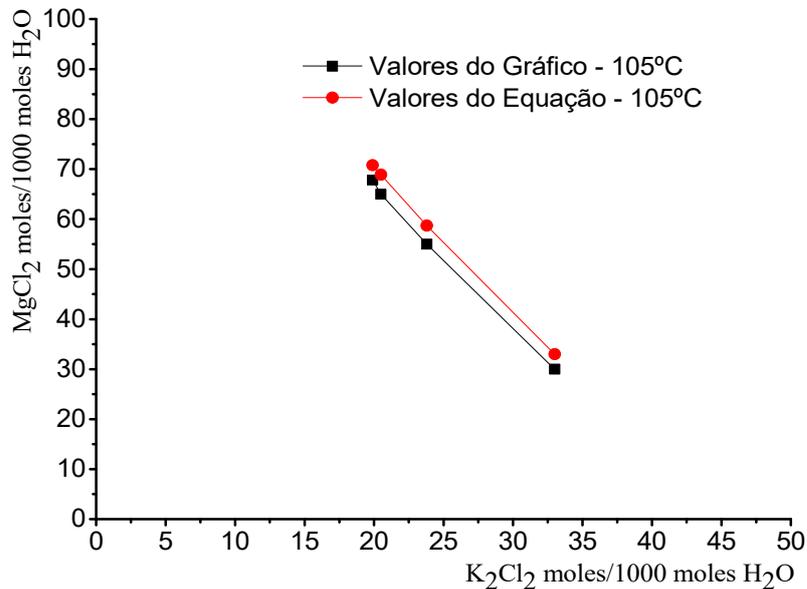


Figura 4.19 – Valores obtido no gráfico versus os calculados na equação para temperatura de 105°C.

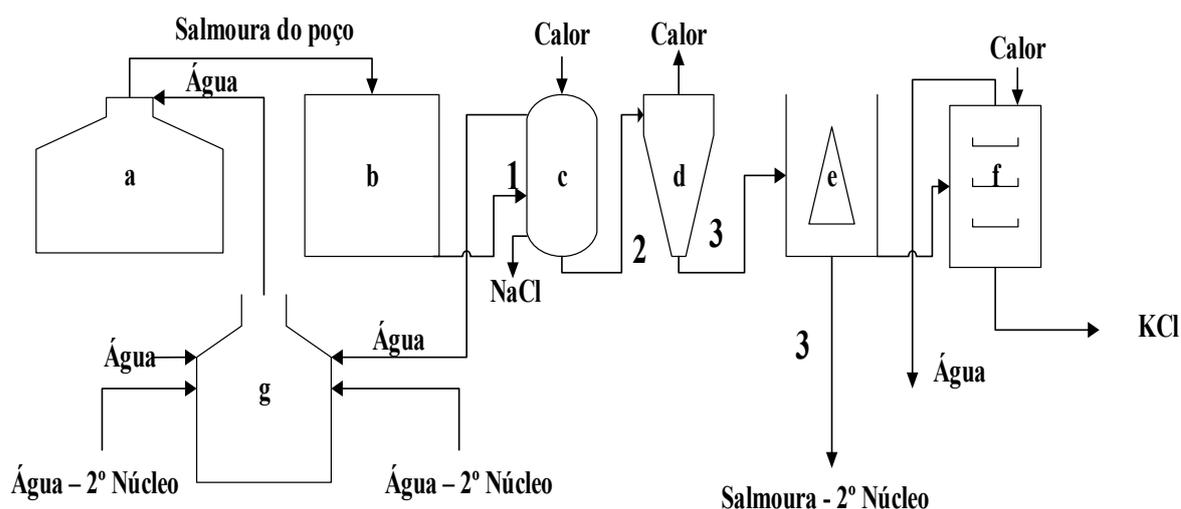


4.2 Fluxograma do Processo de Cristalização do Cloreto de Potássio (KCl)

O fluxograma criado e desenvolvido com base nos processos disponíveis na literatura e nas características de solubilidade dos componentes, principalmente a carnalita, divide-se em dois núcleos. O primeiro deles é composto pelo poço de exploração, no qual se injeta água para dissolução da carnalita e formação da solução de salmoura. Esta, logo em seguida, é bombeada e armazenada em tanques, para que seja alimentada continuamente em um evaporador, onde ocorre a concentração dos sais por evaporação da água. Após esta etapa, a solução de salmoura vai para o cristalizador, que é o local onde ocorre a cristalização por resfriamento da salmoura concentrada, precipitando o cloreto de potássio (KCl), o qual é, em seguida, separado da salmoura em uma centrifugadora. A salmoura que sai da centrifugadora é encaminhada para o 2º núcleo do processo. Já o cloreto de potássio (KCl) separado na centrifugadora é enviado para o processo de secagem, onde acontece a remoção da água no sal. Junto com a precipitação do cloreto de potássio (KCl) ocorre a precipitação de uma

pequena quantidade de cloreto de sódio (NaCl) dissolvido na formação da salmoura. Assim, o fluxograma detalhado do processo no 1º núcleo é apresentado na Figura 4.20.

Figura 4.20 – Fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) no 1º núcleo – a: Poço da carnalita; b: Tanque de Salmoura; c: Evaporador; d: Cristalizador; e: Centrifugadora; f: Secador; g: Trocador de Calor e Caldeira.



O segundo núcleo começa com a alimentação da salmoura do 1º núcleo. Esta, por sua vez, alimenta um evaporador, responsável pela evaporação da água e concentração dos sais na solução de salmoura. Após essa operação, ela é enviada para o cristalizador, onde ocorre a cristalização por resfriamento da solução concentrada de salmoura. Em seguida, a solução é enviada para uma centrifugadora, na qual ocorre a separação dos cristais formados por cloreto de potássio (KCl). Estes, ao serem separados, são enviados para um secador, encarregado pela secagem dos mesmos, a fim de diminuir a umidade. A solução de salmoura, por outro lado, passa por mais um resfriamento em outro cristalizador, local onde ocorre a precipitação da carnalita sintética que, junto com a solução, são enviadas para uma centrifugadora. Neste momento, ocorre a separação da solução de salmoura que será descartada após esse processo. A carnalita sintética segue no processo para ser alimentada em um terceiro cristalizador, que também tem uma alimentação da solução de salmoura da carnalita dissolvida no poço. Essa carnalita sintética é dissolvida na solução de salmoura provocando a cristalização do cloreto de potássio contido na solução. O cloreto de potássio (KCl), precipitado e separado em uma terceira centrifugadora, é enviado para o secador, onde

ocorre a diminuição da sua umidade. A solução de salmoura com baixa concentração de cloreto de potássio (KCl) e alta concentração de cloreto de magnésio é descartada junto com a solução de salmoura separada na segunda centrifugação desse núcleo. Todo o processo é detalhado no fluxograma da Figura 4.21. Já a Figura 4.22 apresenta o fluxograma completo com os dois núcleos.

Figura 4.21 – Fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) no 2º núcleo – h: Evaporador; i: Cristalizador; j: Centrifugadora; k: Cristalizador; l: Centrifugadora; m: Cristalizador; n: Centrifugadora; o: Secador; p: Secador.

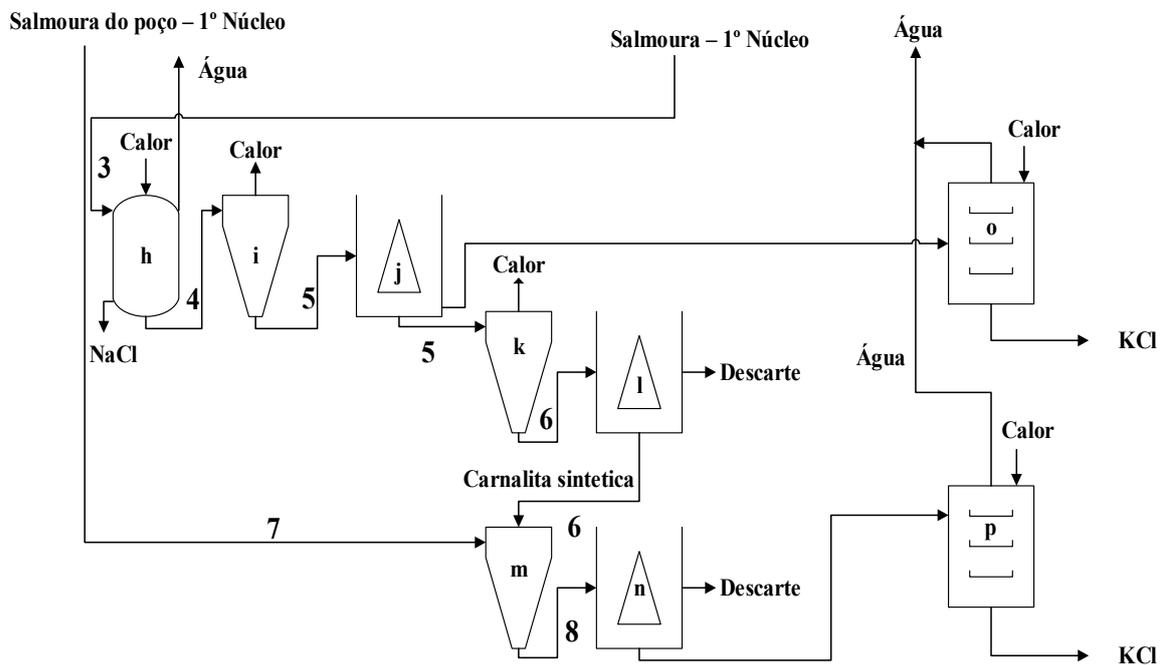
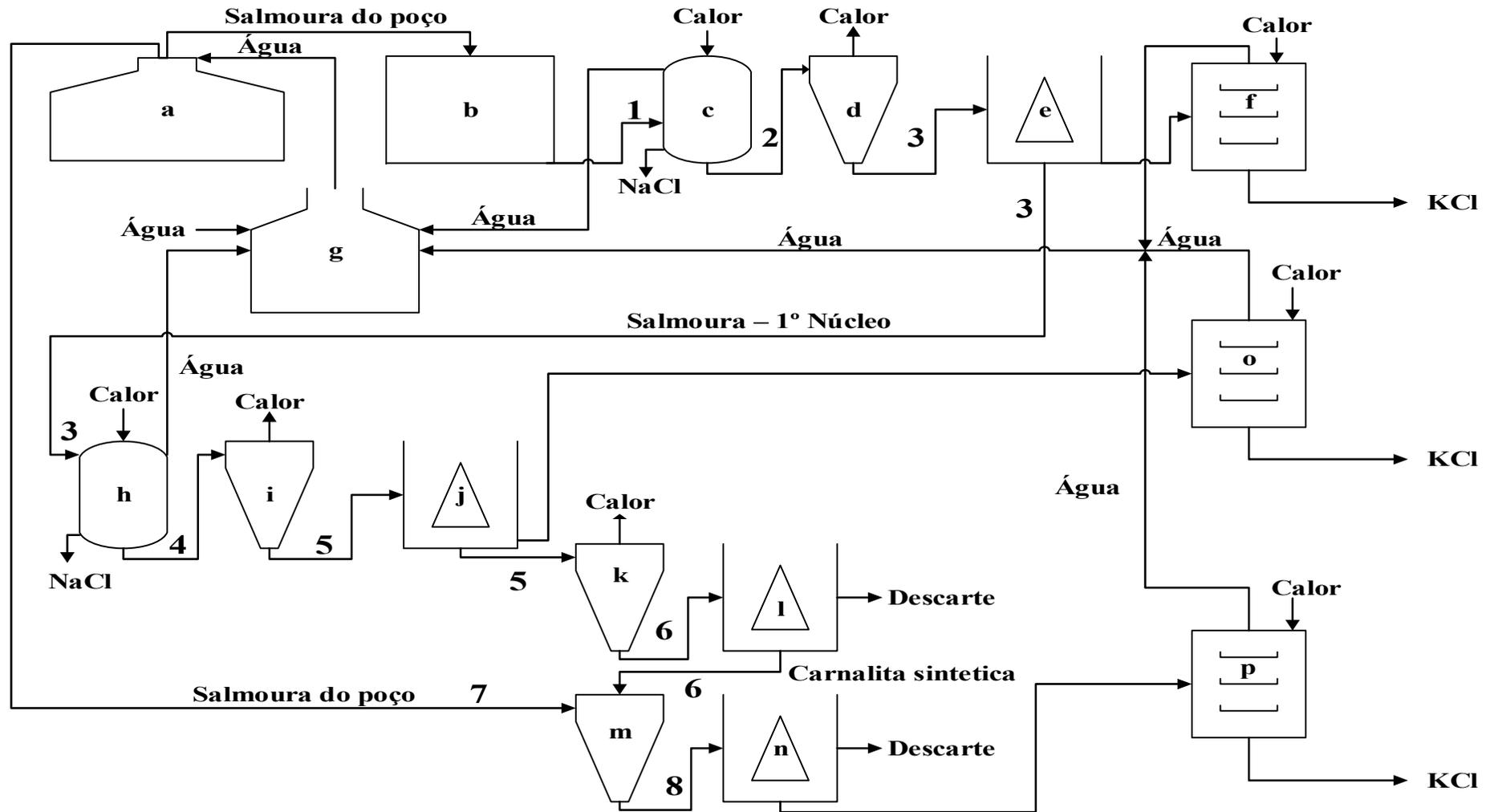


Figura 4.22 – Fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) no 1º e 2º núcleos – a: Poço da carnalita; b: Tanque de Salmoura; c: Evaporador; d: Cristalizador; e: Centrifugadora; f: Secador; g: Trocador de Calor e Caldeira; h: Evaporador; i: Cristalizador; j: Centrifugadora; k: Cristalizador; l: Centrifugadora; m: Cristalizador; n: Centrifugadora; o: Secador; p: Secador.



4.3 Simulação do Processo de Cristalização do Cloreto de Potássio (KCl)

A base teórica para produção do cloreto de potássio (KCl), a partir da carnalita, são apresentadas nas Figuras 4.23, 4.24 e 4.25 para temperaturas entre 25°C e 105°C, de acordo com o sistema desenvolvido, o qual se baseou no diagrama de KCl-MgCl₂-H₂O (Hoffman, 2004).

A partir do diagrama de KCl-MgCl₂-H₂O, foi desenvolvida uma trajetória de cristalização do cloreto de potássio, Figura 4.23. Esta começa com a adição de água (H₂O) na carnalita para decomposição e formação da salmoura, fenômeno exibido no ponto 1 (temperatura a 25°C). Em seguida, essa solução passa por evaporação até chegar a uma temperatura de 105°C, a qual possibilita sua concentração aumentar com a evaporação da água (H₂O) até o ponto 2 do processo. Nessa etapa de evaporação ocorre a cristalização de aproximadamente 47% do cloreto de sódio (NaCl) dissolvido na salmoura, de acordo com ADEMA (2013). Posteriormente, essa solução concentrada e quente é levada para um cristalizador e resfriada até a temperatura de 25°C, quando atinge o ponto 3 do sistema, momento no qual o cloreto de potássio (KCl) se cristaliza com um rendimento de aproximadamente 62%. Após a retirada dos cristalizados no ponto 3, a salmoura é submetida a uma nova evaporação de água (H₂O) para aumentar a concentração dos compostos dissolvidos. Essa evaporação ocorre até atingir a temperatura de 105°C no ponto 4 do sistema, e é nessa etapa que ocorre a cristalização de aproximadamente 45% do cloreto de sódio (NaCl) dissolvido na solução. Logo em seguida, a solução quente é concentrada e resfriada até atingir a temperatura de 90°C, momento em que representa o ponto 5 no sistema. Nessa etapa sucede-se a cristalização do cloreto de potássio (KCl), com um rendimento de aproximadamente 20% em relação a solução alimentada na segunda evaporação, no ponto 3 do sistema. O ponto 5 do sistema representa o ponto de equilíbrio entre o cloreto de potássio (KCl) sólido e a carnalita sintética, de acordo com o diagrama de KCl-MgCl₂-H₂O. A partir do ponto 5, após a retirada do cloreto de potássio (KCl) cristalizado, a solução é resfriada até atingir a temperatura de 25°C, como mostrado no sistema representado pelo ponto 6, momento no qual ocorre a cristalização da carnalita sintética de acordo com o diagrama de KCl-MgCl₂-H₂O (Hoffman, 2004) e a teoria de Van't Hoff descrita no Ulmann's (1974 – 1984). A cristalização da carnalita sintética representa uma cristalização de cloreto de potássio

(KCl) de aproximadamente 57% em relação ao alimentado no ponto 5 do sistema. Essa carnalita sintética cristalizada entre os pontos 5 e 6 é adicionada em uma salmoura nas mesmas condições àquela utilizada no começo desse sistema, que seria a concentração do ponto 1, onde essa solução está saturada de cloreto de potássio (KCl). Ao adicionar a carnalita sintética dissolve-se o cloreto de magnésio ($MgCl_2$), precipitando o cloreto de potássio (KCl) até atingir o ponto 8 (ponto 6) do sistema, momento no qual não ocorrerá mais a dissolução da carnalita sintética por se tratar do ponto de equilíbrio da solução nessa temperatura ($25^\circ C$). O rendimento da cristalização do cloreto de potássio (KCl), em relação ao contido na carnalita sintética, é de 100%, e, em relação ao alimentado no ponto 5 é de aproximadamente 57%. Na cristalização do cloreto de potássio (KCl), que corresponde entre os pontos 2 e 5, precipitou no máximo 4% do cloreto de sódio (NaCl) contido na solução, tomando de base o disponível no Ulmann's (1974 – 1984) e ADEMA (2013). Ao fim das 3 etapas de cristalização do cloreto de potássio (KCl) é possível verificar o rendimento total em relação ao alimentado no início do sistema de cristalização, o qual foi pouco mais de 85% de todo cloreto de potássio (KCl) dissolvido na salmoura no início do sistema. Assim, essa trajetória descrita é só uma das possíveis alternativas de simulação do processo com a equação desenvolvida a partir do diagrama de $KCl-MgCl_2-H_2O$ (Hoffman, 2004). Também pode ser visto no fluxograma das Figuras 4.20, 4.21 e 4.22. Já a figura 4.24 e 4.25 mostram as trajetórias 2 e 3, respectivamente.

A trajetória 2 da Figura 4.24 diferencia-se da trajetória 1 da figura 4.23 apenas na temperatura de dissolução da carnalita (ponto 1 a $25^\circ C$) e da carnalita sintética, entre os pontos 7 e 8, e na de cristalização da carnalita sintética, entre os pontos 5 e 6. Tanto a trajetória 2 quanto a trajetória 1 são representadas nos fluxogramas das figuras 4.20, 4.21 e 4.22.

Na trajetória 3 da Figura 4.25 não ocorre as etapas de cristalização da carnalita sintética, entre os pontos 5 e 6, e na dissolução, entre os pontos 7 e 8, e também no ponto 3 há diferença na temperatura de resfriamento, que ocorre até $55^\circ C$.

Figura 4.23 – Trajetória 1 - Parte do Diagrama de fases do sistema KCl-MgCl₂-H₂O com NaCl saturado - Recriado até o equilíbrio da solução com os sólidos carnalita e cloreto de potássio (KCl) com a trajetória do processo desenvolvido.

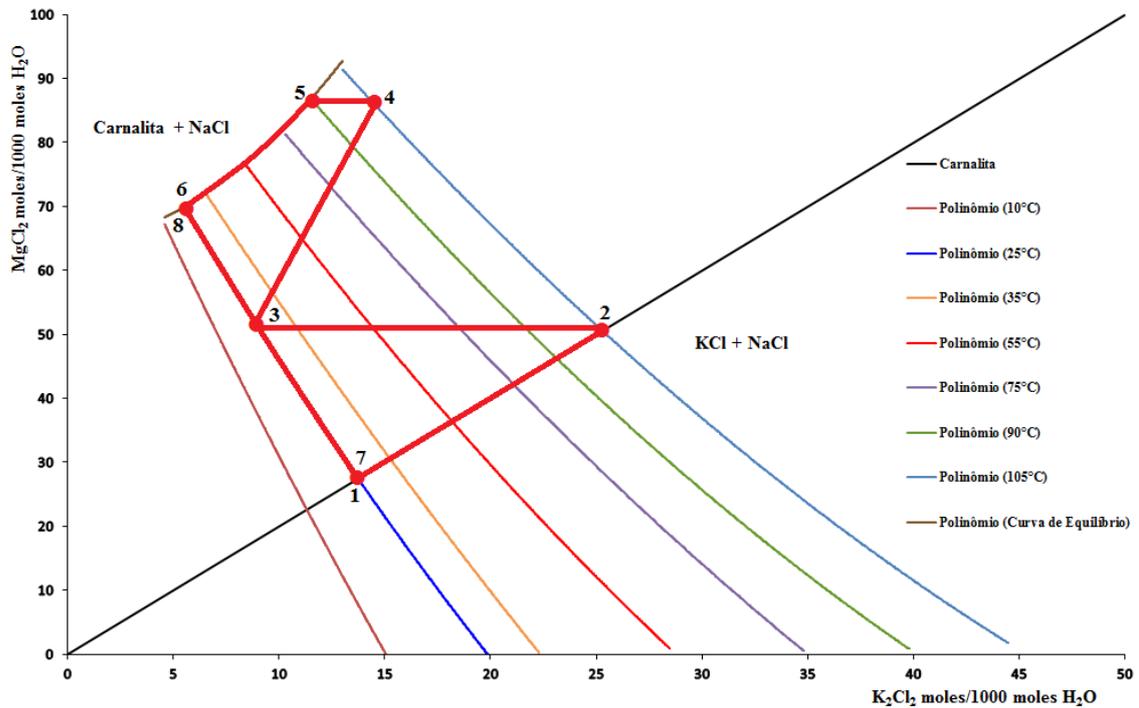


Figura 4.24 – Trajetória 2 - Parte do Diagrama de fases do sistema KCl-MgCl₂-H₂O com NaCl saturado - Recriado até o equilíbrio da solução com os sólidos carnalita e cloreto de potássio (KCl) com a trajetória do processo desenvolvido – Dissolução da carnalita a 35°C.

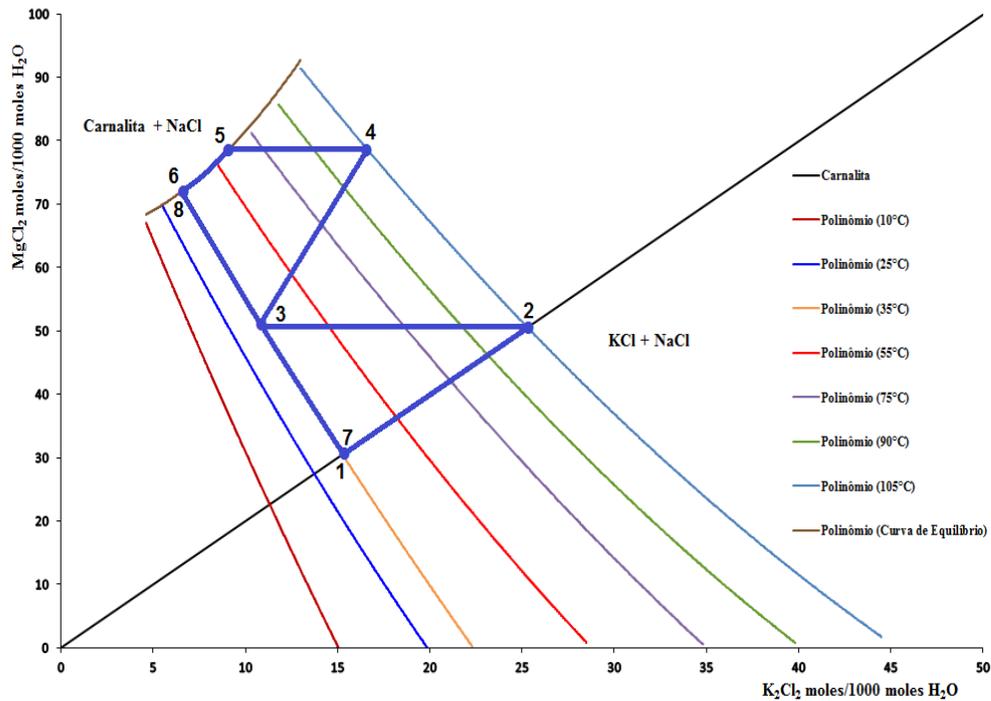
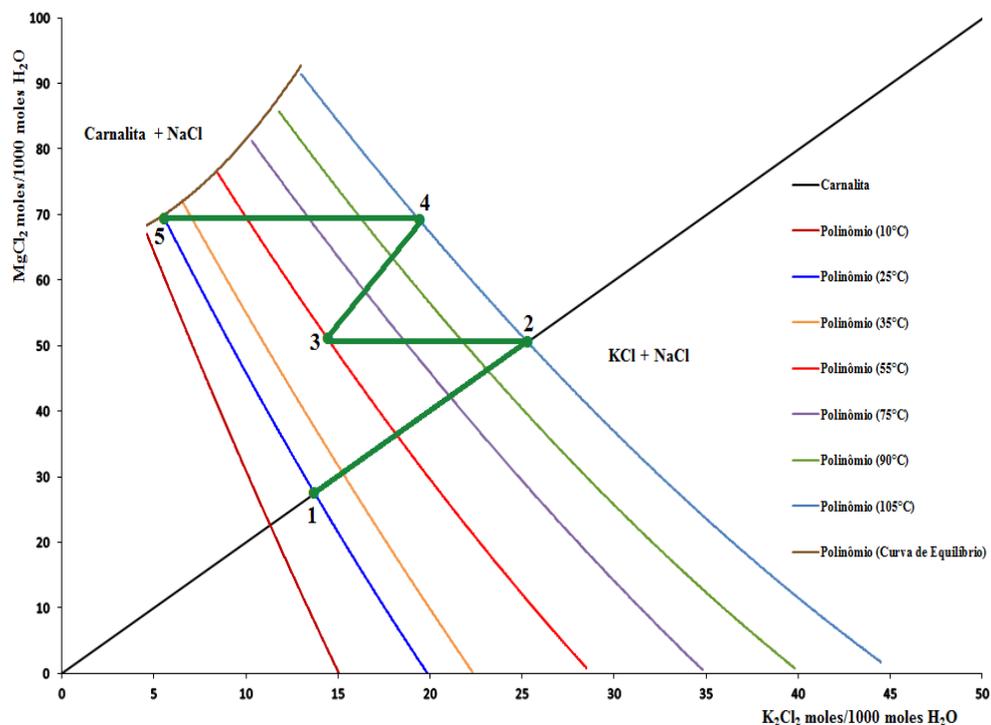


Figura 4.25 – Trajetória 3 - Parte do Diagrama de fases do sistema KCl-MgCl₂-H₂O com NaCl saturado - Recriado até o equilíbrio da solução com os sólidos carnalita e cloreto de potássio (KCl) com a trajetória do processo desenvolvido – Dissolução da carnalita a 25°C sem cristalizar a carnalita sintética no processo.



4.4 Balanço Material

Para um melhor entendimento, o balanço material foi dividido em duas etapas, a saber, 1º e 2º núcleos, como mostram os fluxogramas das Figuras 4.20, 4.21 e 4.22.

O balanço material começa com a alimentação da carnalita (KCl.MgCl₂.6H₂O) dissolvida em água na proporção estequiométrica do diagrama de KCl-MgCl₂-H₂O, que adiciona água ao poço para dissolver a carnalita e forma uma solução em equilíbrio com os seus componentes de acordo com o diagrama na temperatura de 25°C. A carnalita tem a proporção de 1:1:6 mols respectivos, de acordo com a sua fórmula molecular. No diagrama, a proporção da solução com a carnalita dissolvida é de 1:1:36,66 mols. Assim, para formar a solução com a carnalita dissolvida, segundo o diagrama, é preciso adicionar 30,66 mols de água para cada mol de carnalita dissolvida na solução, a qual alimenta o processo de

cristalização do cloreto de potássio (KCl). É importante salientar que, no diagrama, é adotada como base uma fórmula molecular de 2 mols de cloreto de potássio (KCl) em K_2Cl_2 , mesmo procedimento também adotado para o cloreto de sódio (NaCl) em Na_2Cl_2 . Assim, o ponto de partida da concentração da solução de salmoura no diagrama é de 13,75:27,50:1000 mols para trajetória 1 e 3 e para trajetória 2 é de 15,10:30,20:1000 mols, como pode ser verificado nas trajetórias das concentrações para o processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) apresentado nas Figuras 4.23, 4.24 e 4.25. Após a adição da água, a solução de salmoura formada é bombeada para a superfície e armazenada em tanques que alimentam a planta. A diluição da halita (Na_2Cl_2) também é considerada nesse balanço, em quantidades da sua saturação, a qual no ponto de partida da trajetória no diagrama é de 4,40 mols para 1000 mols de água.

Após a armazenagem no tanque, essa solução de salmoura é alimentada em um evaporador pela linha de corrente P composta com 13,75 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 27,50 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 4,40 mols de cloreto de sódio (NaCl) e 1000 mols de água (H_2O). Esse trecho do processo corresponde ao ponto 1 das trajetórias 1 e 3 no diagrama e para trajetória 2 os pontos são 15,10 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 30,20 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 4,40 mols de cloreto de sódio (NaCl) e 1000 mols de água (H_2O), onde ocorre a evaporação de 460,78 mols de água (H_2O) e a cristalização de 1,90 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) para trajetória 1 e 3 e para trajetória 2 a evaporação de 407,84 mols de água (H_2O) e a cristalização de 1,90 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2), formando uma nova solução com concentrações de 25,50 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 51,00 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 4,64 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) e 1000 mols de água (H_2O), correspondendo ao ponto 2 das trajetórias 1, 2 e 3. Essa água (H_2O) retirada da solução de salmoura segue na linha de corrente M que alimenta o trocador de calor (caldeira) do processo, e o cloreto de sódio (Na_2Cl_2) segue na linha de corrente N para armazenagem. Já a solução de salmoura concentrada segue na linha de corrente O que alimenta o cristalizador, que cristaliza por resfriamento, aproximadamente 65,42% do cloreto de potássio (K_2Cl_2) na trajetória 1, 58,24% na trajetória 2 e 44,31% na trajetória 3 de acordo com a mudança de concentração dos pontos 2 e 3 das trajetórias dos diagramas. Nessa fase também há cristalização do cloreto de sódio (Na_2Cl_2) em 18,11 % trajetória 1, 16,18% trajetória 2 e 12,31% trajetória 3 dos conteúdos nas suas respectivas correntes de acordo com dados disponíveis no ADEMA (2013), que diz que 3,8% da massa

total do cristalizado é composta por cloreto de sódio (Na_2Cl_2). Essa mesma solução, após a cristalização, sai com concentração de 8,82 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 51,00 mols de cloreto de magnésio (MgCl_2), 3,80 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) e 1000 mols de água (H_2O) na trajetória 1, 10,65 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 51,00 mols de cloreto de magnésio (MgCl_2), 3,89 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) e 1000 mols de água (H_2O) na trajetória 2, 14,20 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 51,00 mols de cloreto de magnésio (MgCl_2), 4,07 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) e 1000 mols de água (H_2O) na trajetória 3, mais os sais cristalizados usando a mesma denominação da linha de entrada por não ter alterado sua massa de entrada e sim a mudança de fase de uma fração da massa. Essa corrente do cristalizador com a mesma denominação nas 3 trajetórias entra na centrifugadora onde ocorre a separação dos sólidos que seguem na linha de corrente U para o secador com uma umidade de aproximadamente 6% da massa total dessa corrente de acordo com ADEMA (2013). Já a solução de salmoura separada, segue para linha de corrente T com concentração de 8,82 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 51,00 mols de cloreto de magnésio (MgCl_2), 3,80 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) e 1000 mols de água (H_2O) na trajetória 1, 10,65 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 51,00 mols de cloreto de magnésio (MgCl_2), 3,89 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) e 1000 mols de água (H_2O) na trajetória 2, 14,20 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 51,00 mols de cloreto de magnésio (MgCl_2), 4,07 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) e 1000 mols de água (H_2O) na trajetória 3 onde elas alimentam respectivamente o 2º núcleo de cada trajetória, entre os pontos 3 e 4 das trajetórias dos diagramas. No secador ocorre a secagem em que a umidade de entrada cai de 6 % para 0,1 e segue na linha de corrente S. A água (H_2O) que sai do secador retorna para o trocador de calor (caldeira). O cloreto de potássio (K_2Cl_2) e cloreto de sódio (Na_2Cl_2) seguem na linha de corrente J para armazenagem. Todo o balanço do 1º núcleo e o seu fluxograma com as linhas de correntes detalhadas podem ser vistos nas Figuras 4.26 para trajetória 1, 4.27 para trajetória 2 e 4.28 para trajetória 3. Esses valores mostrados no balanço seguem as 3 trajetórias determinadas no diagrama e no fluxograma, onde os valores de cada corrente seguem o balanço de massa, e não a proporção dos componentes para cada 1000 mols de água (H_2O). A base de cálculo inicial usado no Excel foi de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) por hora, por serem múltiplos de 10 e expressarem a real concentração de cada componente.

Figura 4.26 – Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 1º núcleo com base de cálculo de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) na trajetória 1.

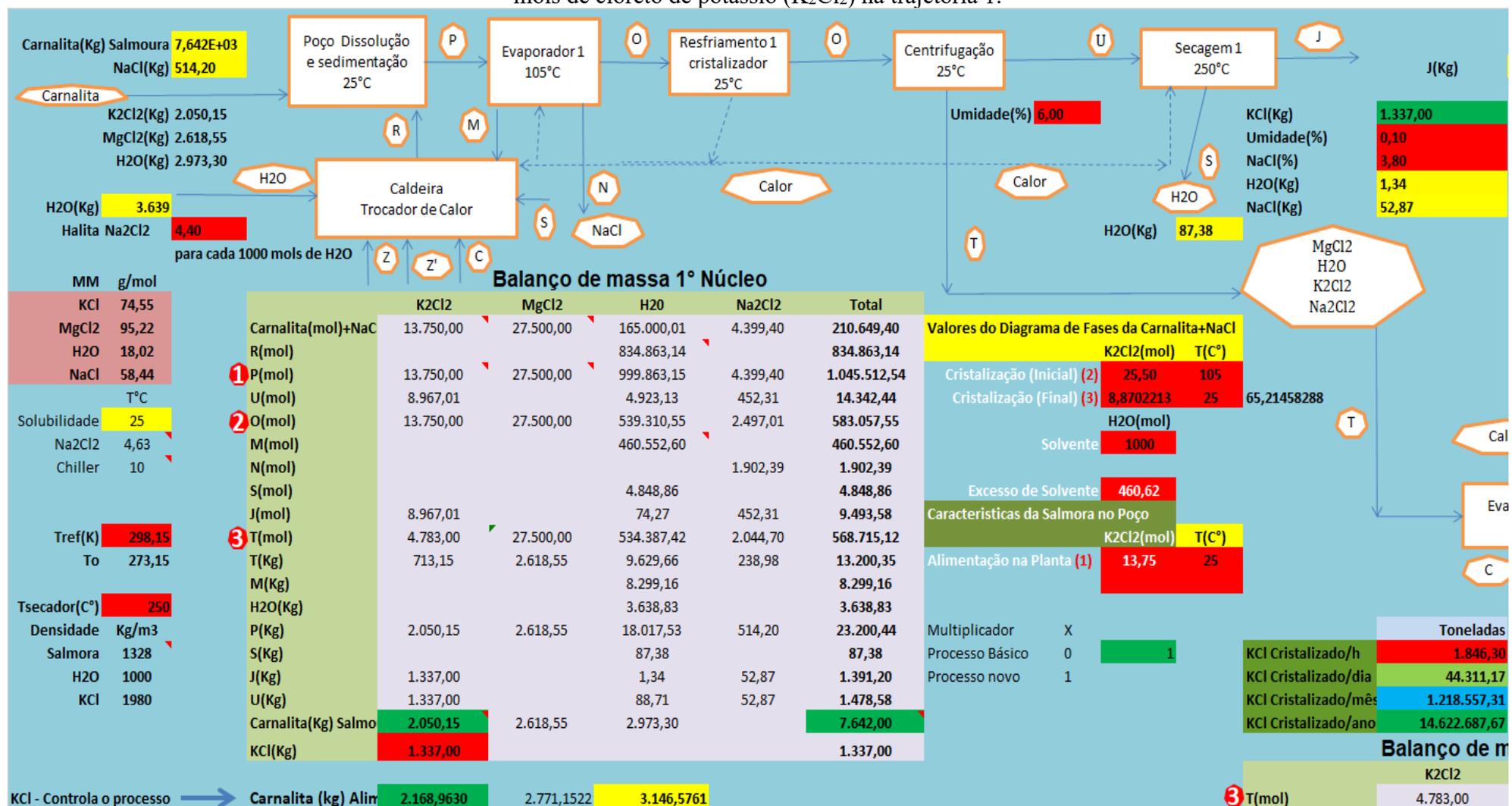


Figura 4.27 – Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 1º núcleo com base de cálculo de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) na trajetória 2.

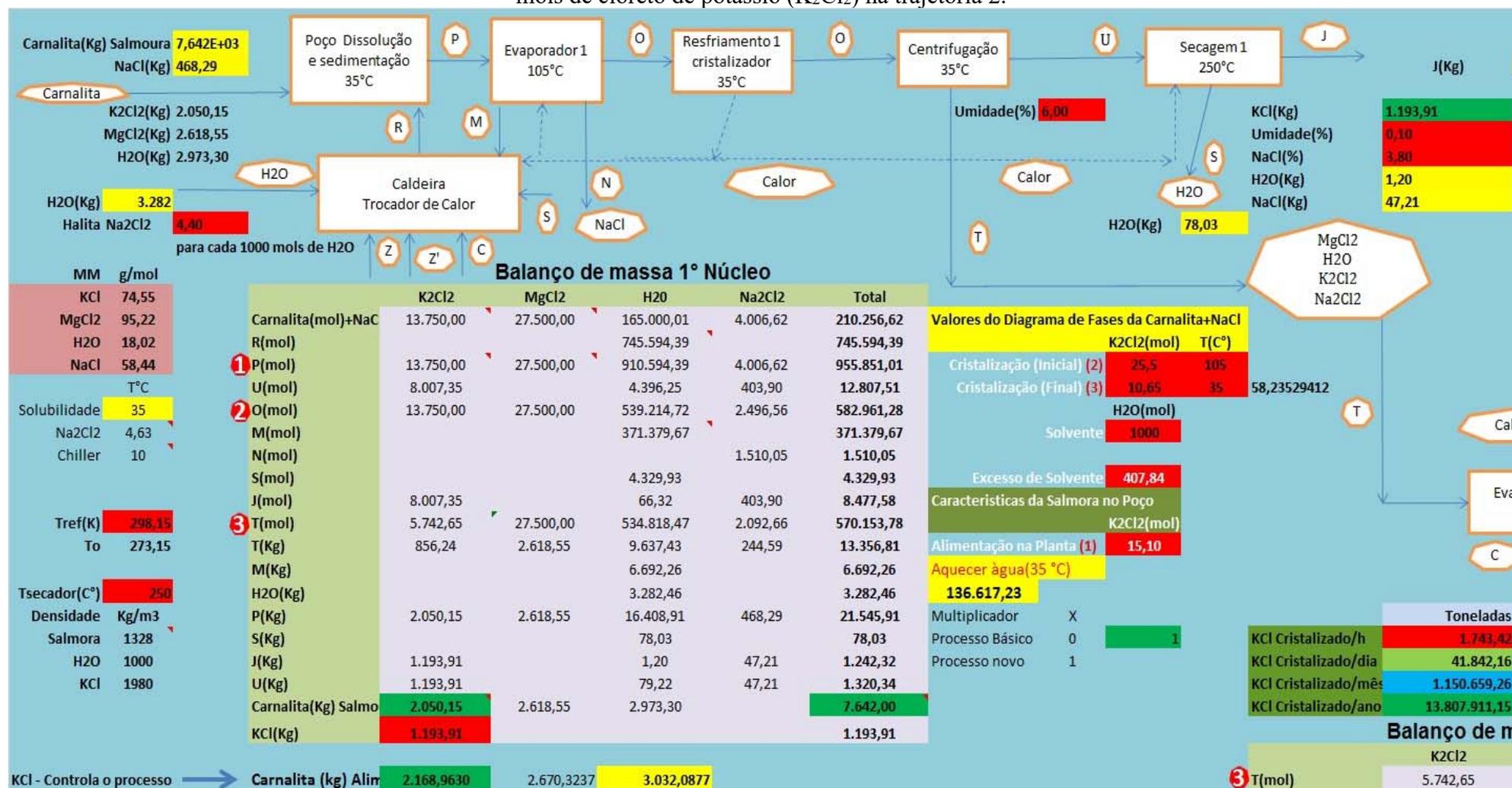
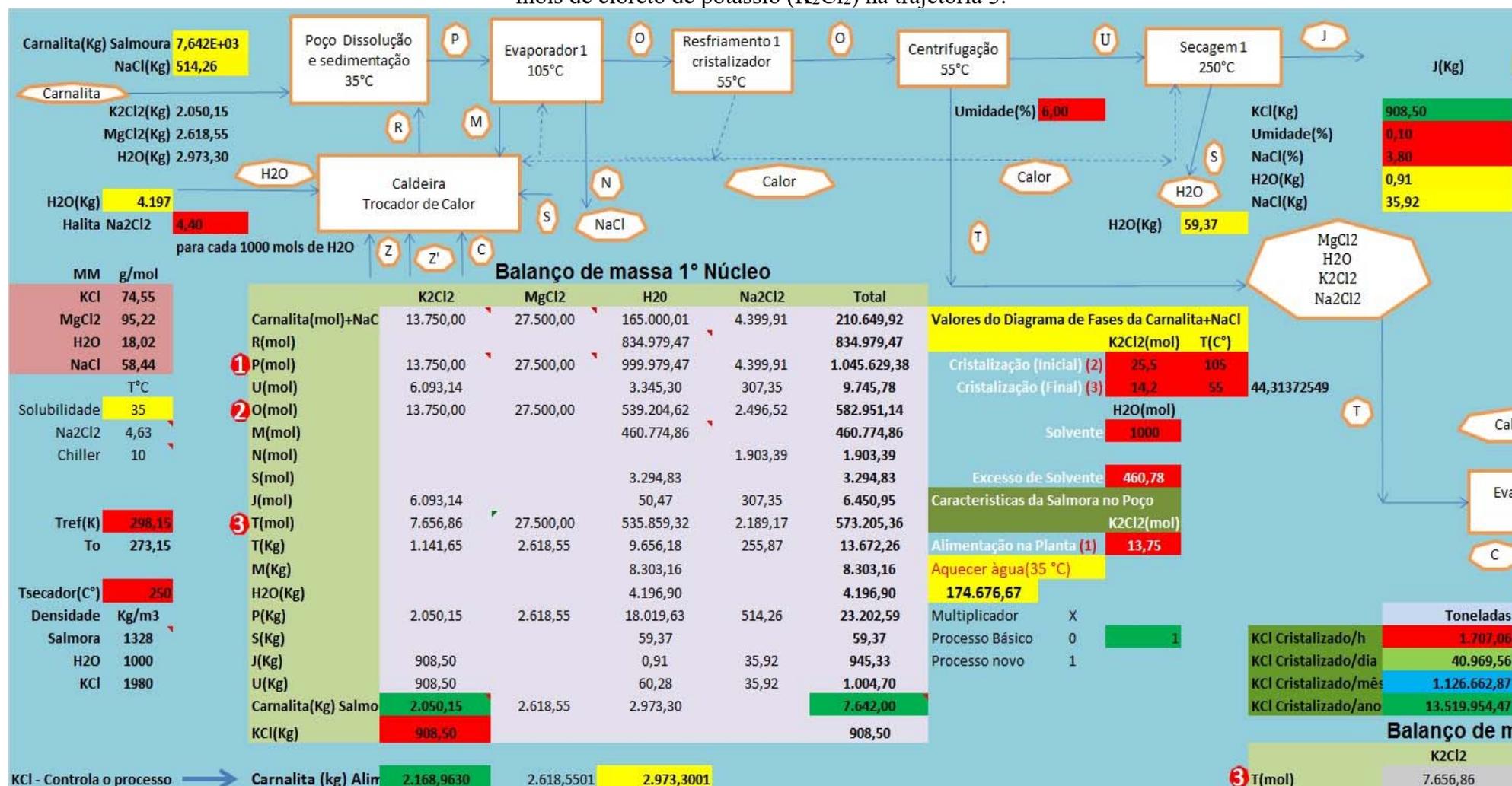


Figura 4.28 – Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 1º núcleo com base de cálculo de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) na trajetória 3.



No 2º núcleo para trajetória 1, a linha de corrente T com concentrações de 8,82 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 51,00 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 3,80 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) e 1000 mols de água (H_2O) alimentam o segundo evaporador onde evapora 404,41 mols de água em relação a concentração da solução de salmoura da entrada, na trajetória 2 a linha de corrente T com concentrações de 10,65 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 51,00 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 3,89 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) e 1000 mols de água (H_2O) alimentam o segundo evaporador onde evapora 378,24 mols de água em relação a concentração da solução de salmoura da entrada e na trajetória 3 a linha de corrente T com concentrações de 14,20 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 51,00 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 4,07 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) e 1000 mols de água (H_2O) alimentam o segundo evaporador onde é evaporado 256,89 mols de água em relação a concentração da solução de salmoura da entrada. Nesse evaporador também há cristalização de 1,06 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) para trajetória 1, 1,03 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) para trajetória 2 e 0,65 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) para trajetória 3, formando assim uma solução com concentração de 14,81 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 85,63 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 4,62 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) e 1000 mols de água (H_2O) para trajetória 1 no ponto 4, na trajetória 2 formou uma solução com concentração de 17,13 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 82,03 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 4,60 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) e 1000 mols de água (H_2O) no ponto 4, já na trajetória 3 formou uma solução com concentração de 19,11 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 68,63 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 4,60 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) e 1000 mols de água (H_2O) no ponto 4. A água (H_2O) evaporada segue na linha de corrente C que alimenta o trocador de calor (caldeira) e o cloreto de sódio (Na_2Cl_2) segue na linha de corrente D para armazenagem. A solução de salmoura que sai do evaporador na linha de corrente B, entre os pontos 3 e 4 das trajetórias dos diagramas, alimenta o cristalizador que cristaliza por resfriamento aproximadamente 19,87% do cloreto de potássio (K_2Cl_2) e 2,72% do cloreto de sódio (Na_2Cl_2) na trajetória 1, na trajetória 2 resfria aproximadamente 50,35% do cloreto de potássio (K_2Cl_2) e 7,14% do cloreto de sódio (Na_2Cl_2), já na trajetória 3 resfria aproximadamente 69,97% do cloreto de potássio (K_2Cl_2) e 11,41% do cloreto de sódio (Na_2Cl_2). Essa solução sai do cristalizador na concentração de 11,87 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 85,63 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 4,50 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) e 1000 mols de água (H_2O) para trajetória 1, na trajetória 2 sai na concentração de

8,51 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 82,03 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 4,27 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) e 1000 mols de água (H_2O), e na trajetória 3 sai na concentração de 5,74 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 68,63 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 4,08 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) e 1000 mols de água (H_2O), adicionada dos sais cristalizados que saem do cristalizador com a mesma denominação da linha de entrada não mudando a massa de entrada, mas sim alteraram a fase de uma porção de sua massa. Essa corrente, que sai do cristalizador com a mesma denominação, entra na centrifugadora onde ocorre a separação dos sólidos que seguem na linha de corrente H para o secador com uma umidade de aproximadamente 6% da massa total dessa corrente. No secador ocorre a secagem, e a umidade cai de 6% para 0,1%, de acordo com dados alcançados na literatura. A água (H_2O) que sai do secador segue na linha de corrente Z' que vai para o trocador de calor (caldeira). Já o cloreto de potássio (K_2Cl_2) e o cloreto de sódio (Na_2Cl_2) seguem na linha de corrente K' para armazenagem. A solução que sai da centrifugadora corresponde a linha da corrente G, que vai para outro cristalizador, cristalizando por resfriamento a carnalita sintética entre os pontos 5 e 6 das trajetórias 1 e 2 dos diagramas, já na trajetória 3 essa linha de corrente e descarte da solução. Essa linha de corrente para trajetória 1 tem concentração de 11,87 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 85,63 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 4,50 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) e 1000 mols de água (H_2O) e na linha de corrente da trajetória 2 tem concentração de 8,51 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 82,03 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 4,27 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) e 1000 mols de água (H_2O). Nesse cristalizador, verifica-se a cristalização de aproximadamente 56,67% do cloreto de potássio (K_2Cl_2), 15,72% cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 8,15% água (H_2O) e 5,79% do cloreto de sódio (Na_2Cl_2) para trajetória 1, e na trajetória 2 cristaliza aproximadamente 24,56% do cloreto de potássio (K_2Cl_2), 5,05% cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 2,52% água (H_2O) e 2,80% do cloreto de sódio (Na_2Cl_2). Os compostos que cristalizam para formar a carnalita sintética, somados à solução não cristalizada, vão para a centrifugadora, onde a carnalita sintética e o cloreto de sódio (Na_2Cl_2) precipitado são separados e direcionados para a linha de corrente E. A solução resultante da cristalização vai para a linha de corrente F, com a concentração de 5,14 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 72,17 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 4,24 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) e 918,5 mols de água (H_2O) para trajetória 1 e na trajetória 2 com a concentração de 6,42 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2),

77,89 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 4,15 mols de cloreto de sódio (Na_2Cl_2) e 974,8 mols de água (H_2O), onde segue para descarte.

A carnalita sintética que corresponde a linha de corrente E segue para outro cristalizador onde ocorre a adição (linha de corrente P') da solução de salmoura dissolvida no poço de carnalita. Esta etapa corresponde os pontos 7 e 8 das trajetórias 1 e 2 dos diagramas. De acordo com Ulmann's (1974-1984), a solução de salmoura está saturada de cloreto de potássio (K_2Cl_2) e, ao adicionar a carnalita sintética na solução, dissolve-se o cloreto de magnésio ($MgCl_2$), precipitando o cloreto de potássio (K_2Cl_2) até atingir o ponto 8 das trajetórias 1 e 2 nos diagramas. Com essas informações e os valores das concentrações no ponto 7 e 8 do diagrama e a composição estequiométrica da carnalita sintética pode se realizar o balanço material e determinar a quantidade de cloreto de potássio (K_2Cl_2) cristalizado. Então, inicialmente tem-se uma concentração para salmoura de 13,75 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 27,50 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 4,40 mols de cloreto de sódio ($NaCl$) e 1000 mols de água (H_2O) de acordo com o diagrama para trajetória 1 e para trajetória 2 temos uma concentração para salmoura de 15,10 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 30,20 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 4,40 mols de cloreto de sódio ($NaCl$) e 1000 mols de água (H_2O). E, para carnalita sintética de 83,34 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 166,67 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$) e 1000 mols de água (H_2O), conforme sua fórmula molecular, todos com base em 1000 mols de água (H_2O). Também tem-se a concentração no ponto final da cristalização que é o ponto 8 do diagrama que corresponde a uma concentração de 6,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 70,53 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 4,40 mols de cloreto de sódio ($NaCl$) e 1000 mols de água (H_2O) para trajetória 1, já a trajetória 2 corresponde a uma concentração de 6,50 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 74,17 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 4,40 mols de cloreto de sódio ($NaCl$) e 1000 mols de água (H_2O). Com esses valores, e, através do método de tentativa e erro, se determinou a proporção de cada uma na alimentação do cristalizador, e, com auxílio do diagrama a linha que liga os pontos 7 e 8 pôde determinar a percentagem de cloreto de potássio (K_2Cl_2) cristalizado. A proporção salmoura/carnalita encontrada na alimentação determinada: em massa de 1,11/1, em mols 1,86/1 e em mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) 0,3686/1. Usando esses dados pôde chegar a concentração inicial de 35,27 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 27,50 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 4,40 mols de cloreto de sódio ($NaCl$) e 1000 mols de água (H_2O) e final de 6 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 68,30

mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 4,40 mols de cloreto de sódio ($NaCl$) e 1000 mols de água (H_2O) para trajetória 1, já a trajetória 2 pôde chegar a concentração inicial de 36,75 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 27,50 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 4,40 mols de cloreto de sódio ($NaCl$) e 1000 mols de água (H_2O) e final de 6,50 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 71,60 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 4,40 mols de cloreto de sódio ($NaCl$) e 1000 mols de água (H_2O), através da soma dos mols de cada componente. Esses cálculos resultaram em uma cristalização de aproximadamente 85,18% do cloreto de potássio (K_2Cl_2) alimentado no processo para trajetória 1, na trajetória 2 e 3 fora respectivamente 83,39% e 83,27% do alimentado no processo. Após o cristalizador, os compostos seguem na linha da corrente I com a concentração de 6,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 68,30 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 3,97 mols de cloreto de sódio ($NaCl$) e 1000 mols de água (H_2O) para o processo da trajetória 1 e para trajetória 2 com a concentração de 6,50 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 71,60 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 2,98 mols de cloreto de sódio ($NaCl$) e 1000 mols de água (H_2O) mais os compostos cristalizados. Essa corrente alimenta a centrifuga que separa a solução que segue na linha de corrente L com concentração de 6 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 68,30 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 3,97 mols de cloreto de sódio ($NaCl$) e 1000 mols de água (H_2O) para trajetória 1 e concentração de 6,50 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2), 71,60 mols de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), 2,98 mols de cloreto de sódio ($NaCl$) e 1000 mols de água (H_2O) para trajetória 2, onde ambas segue para descarte, e o precipitado na linha de corrente V para o secador. No secador ocorre a diminuição da umidade de 6% para 0,1%, momento no qual a água (H_2O) segue na linha de corrente Z para o trocador de calor (caldeira) e os sólidos cloreto de potássio (K_2Cl_2) e cloreto de sódio (Na_2Cl_2) na linha de corrente K para armazenagem.

Para um melhor entendimento, são apresentados nas Figuras 4.29 da trajetória 1, 4.30 da trajetória 2 e 4.31 da trajetória 3, o fluxograma do 2º núcleo e o balanço material com todas as linhas de correntes. Nessas Figuras podem ser verificadas as trajetórias das linhas de corrente e os valores de cada componente em suas respectivas correntes. A base de cálculo usada no 2º núcleo para representar o processo foi a mesma do 1º núcleo, ou seja, 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) por hora. A Tabela 4.3 apresenta as propriedades dos componentes para realização do balanço material.

Tabela 4.3 - Propriedades empregadas no balanço material.

	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	H ₂ O	Na ₂ Cl ₂	Salmoura	T °C
Massa Molar (g)	149,10	95,22	18,02	116,88	-	25
Densidade (kg/m ³)	1.980	2.320	1.000	2.170	1.328*	25
Solubilidade (g/100g)	35,50**	55,25**	-	36,15**	-	25
Solubilidade (g/100g)	56,70**	73,00**	-	39,80**	-	100

* Ulmann's (1974-1984). **Perry (1999)

Figura 4.29 – Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 2º núcleo com base de cálculo de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) no 1º núcleo – trajetória 1.

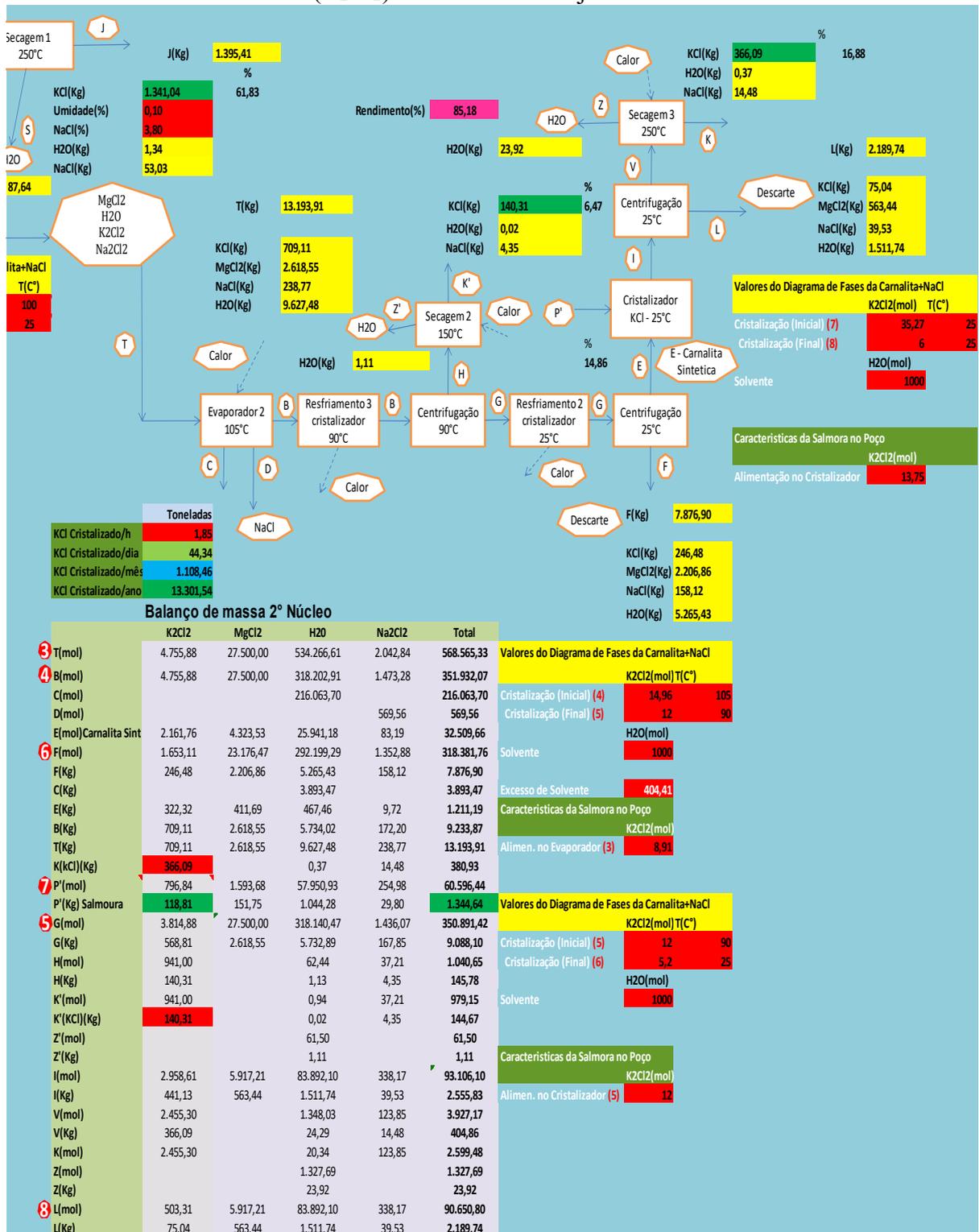


Figura 4.30 – Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 2º núcleo com base de cálculo de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) no 1º núcleo – trajetória 2.

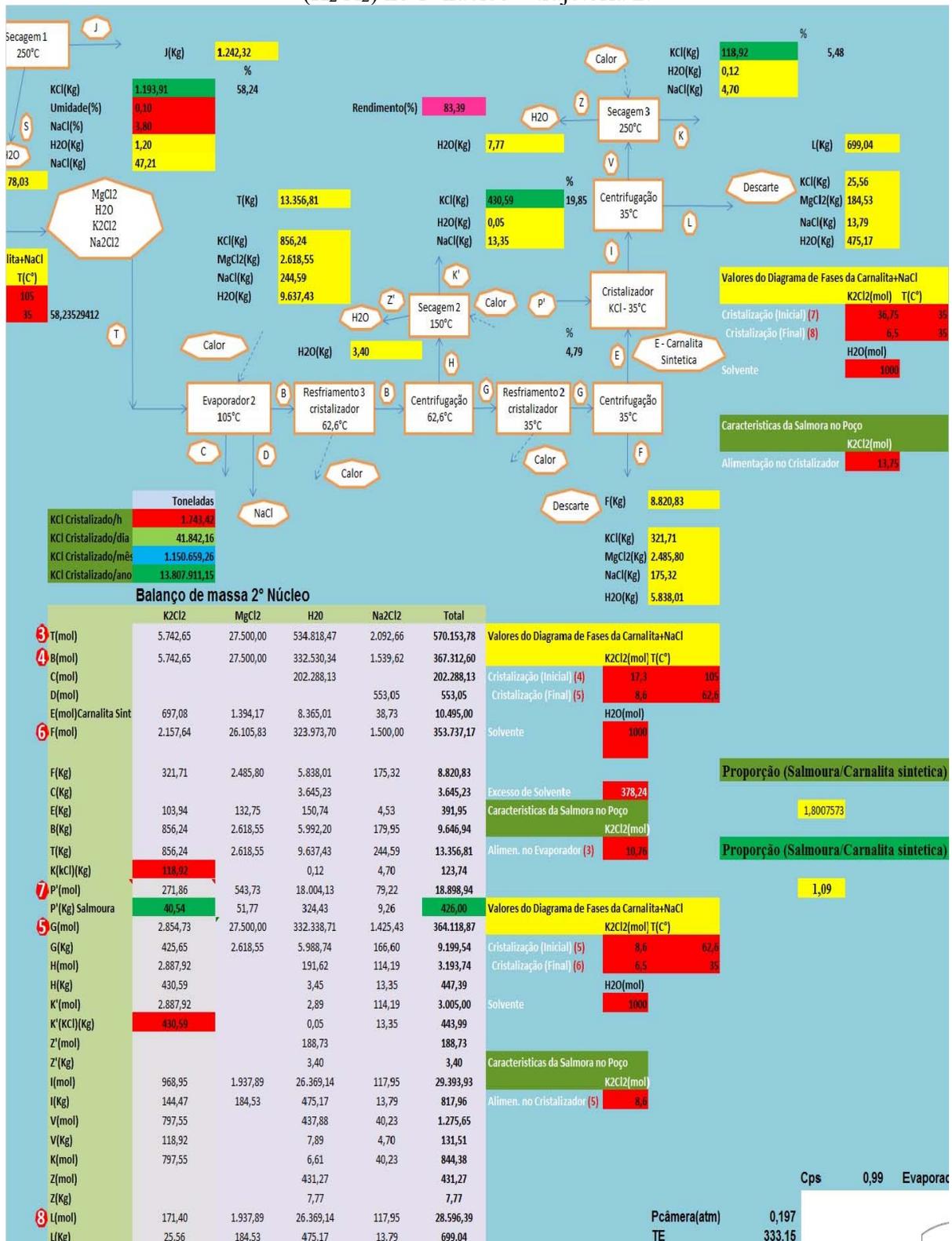
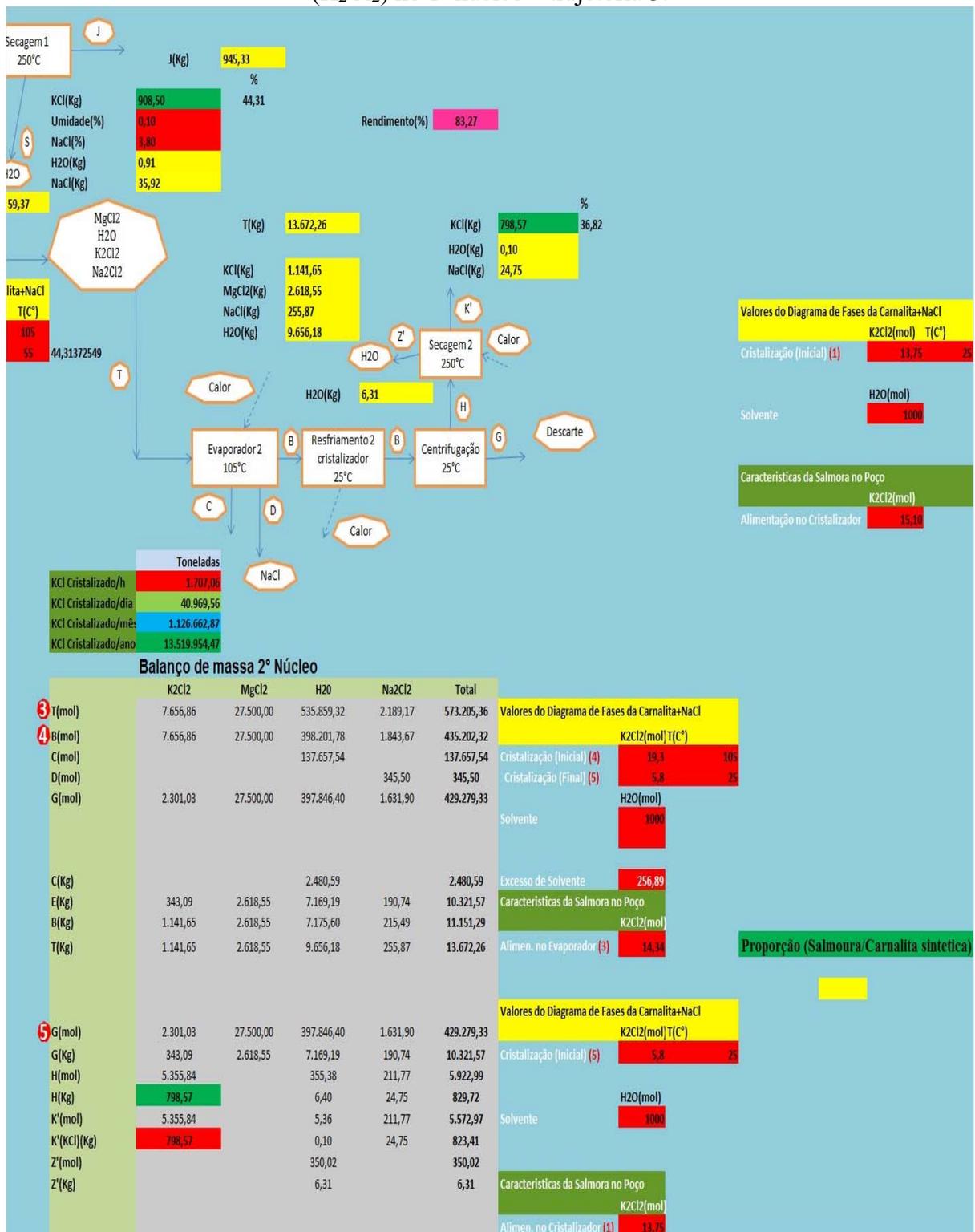


Figura 4.31 – Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 2º núcleo com base de cálculo de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) no 1º núcleo – trajetória 3.



O tempo adotado para cada equipamento está de acordo com as informações dos fabricantes, que padroniza o tempo em horas.

4.5 Balanço de Energia

Os cálculos realizados para o balanço de energia no 1º e 2º núcleos são apresentados a seguir em conformidade com os métodos e equações utilizados para esses cálculos. Os dados utilizados para a realização dos cálculos são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4- Propriedades dos componentes para o balanço de energia.

	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	H ₂ O	Na ₂ Cl ₂	Salmoura
H (KJ/mol) Dissolução	72,58**	140,10**	-	3,88*	-
Cp (KJ/mol.K)	0,05**	0,077**	0,075**	0,051*	0,075*

* Ulmann's (1974-1984). **Perry (1999)

O balanço de energia segue o mesmo padrão do adotado no balanço de massa no que diz respeito ao fluxograma do processo. Segue-se as trajetórias determinadas para o processo, como mostra as Figuras 4.23, 4.24 e 4.25, com as etapas e temperaturas a serem seguidas, e as Figuras 4.20, 4.21 e 4.22 com o fluxograma, o qual determina cada equipamento para o cálculo de energia.

O primeiro processo, trajetória 1, para o balanço de energia é a dissolução da carnalita a 25°C, a qual em seguida vai para o evaporador. Este eleva sua temperatura até 105°C para evaporação da água (H₂O), onde se demanda muito calor para essa operação. Após o evaporador o cristalizador opera por resfriamento, liberando calor para o sistema na cristalização do cloreto de potássio (KCl). A última etapa do 1º núcleo é o secador que opera a 250°C para a secagem do produto. Já o 2º núcleo se inicia com a evaporação da água a 105°C para alimentar o 2º cristalizador que resfria até 90°C, e, em seguida vai para a centrifugação dos cristalizados na mesma temperatura, para depois alimentar o 3º cristalizador, local onde ocorre um resfriamento até a temperatura de 25°C. Nesse estágio ocorre a cristalização da

carnalita sintética que é separada em uma centrífuga e alimentada em um cristalizador na temperatura de 25°C para dissolver e cristalizar o cloreto de potássio (KCl), que é separado da solução em uma centrifugadora ser seco em um secador a 250°C para retirada da umidade do sal. Nessa etapa termina a troca de calor e o balanço de energia para o 2º núcleo.

O balanço de energia da trajetória 2 se diferencia da trajetória 1 na temperatura de alimentação para dissolução da carnalita que ocorre a 35°C e dos resfriamentos dos cristalizadores 1 e 2, que resfria até 35°C e do cristalizador 3 que resfria até 62,6°C.

Já o balanço de energia da trajetória 3 segue a mesma temperatura da trajetória 2 para alimentação do poço. Nessa trajetória o núcleo 1 é idêntico ao núcleo 1 das trajetórias 1 e 2 com apenas uma diferença que é a temperatura de resfriamento que ocorre até a 55°C. Já o núcleo 2 da trajetória 3 comparada com as outras trajetórias tem apenas uma etapa de evaporação, resfriamento, centrifugação e secagem, onde o resfriamento ocorre até a temperatura de 25°C.

Para o melhor entendimento são apresentados os valores do balanço de energia para cada componente em cada equipamento nas suas respectivas trajetórias. O valor adotado para base cálculo foi o mesmo do balanço de massa 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) por hora. As Figuras 4.32, 4.33, 4.34 mostram o balanço de energia para cada alimentação de cloreto de potássio (KCl).

Figura 4.32 – Balanço de energia do processo com base de cálculo de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) – Trajetória 1.

Balanço de Energia 1º Núcleo							
ΔH(kj)	K2Cl2	MgCl2	Solução	Na2Cl2	T(K)	Total	Tempo(h)
Dissolução	1995950,06	3852750,12	0,00	34143,30	298,15	5882843,48	1,00
Resfriamento 1	-1305586,16		-3370486,81	-3520,52	298,15	-4679593,48	1,00
Secador 1	202367,65		83328,95	10411,84	523,15	296108,44	1,00
Evaporador 1			5983758,53		373,15	5983758,53	1,00
Total(KJ)	892731,56	3852750,12	2696600,67	41034,62		7483116,97	
Total(Kcal)	213266,02	920389,42	644195,10	9802,82		1787653,36	
Balanço de Energia 2º Núcleo							
ΔH(kj)	K2Cl2	MgCl2	Solução	Na2Cl2	T(K)	Total	Tempo(h)
Resfriamento 3	-313801,77		-402931,38	-288,73	363,15	-717021,89	1,00
Resfriamento 2	-136596,07		-1736194,05	-645,55	298,15	-1873435,66	1,00
Secador 2	15056,06		749,27	1019,00	523,15	17347,48	1,00
Secador 3	55244,24		22747,92	30937,18	523,15	109452,49	1,00
Evaporador 2			3452184,34		378,15	3452184,34	1,00
Total(KJ)	-380097,55		1336556,10	31021,90		988526,76	
Total(Kcal)	-90802,09		319291,95	7410,87		236150,68	

Figura 4.33 – Balanço de energia do processo com base de cálculo de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) – Trajetória 2.

Balanço de Energia 1° Núcleo							
$\Delta H(kJ)$	K_2Cl_2	$MgCl_2$	Solução	Na_2Cl_2	T(K)	Total	Tempo(h)
Dissolução	1.995.950,06	3.852.750,12	730.205,72	31.091,33	308,15	6.609.997,24	1,00
Resfriamento 1	-1.162.347,39		-3.145.841,20	-3.134,27	308,15	-4.311.322,87	1,00
Secador 1	172.158,09		247.162,39	8.857,56	523,15	428.178,04	1,00
Chiller			655.831,44		283,15	655.831,44	1,00
Evaporador 1			4.189.340,94		378,15	4.189.340,94	1,00
Total(KJ)	1.005.760,77	3.852.750,12	2.676.699,29	36.814,62		7.708.642,02	
Total(Kcal)	240.267,74	920.389,42	639.440,82	8.794,70		1.841.529,39	
Balanço de Energia 2° Núcleo							
$\Delta H(kJ)$	K_2Cl_2	$MgCl_2$	Solução	Na_2Cl_2	T(K)	Total	Tempo(h)
Resfriamento 3	-101.188,76		-1.191.211,67	-886,11	335,75	-1.293.286,55	1,00
Resfriamento 2	-419.210,59		-762.585,97	-300,54	308,15	-1.182.097,10	1,00
Secador 2	54.119,64		10.376,67	3.662,86	523,15	68.159,16	1,00
Secador 3	17.147,28		24.617,85	9.602,60	523,15	51.367,73	1,00
Chiller			409.633,72		283,15	409.633,72	1,00
Evaporador 2			2.517.867,00		378,15	2.517.867,00	1,00
Total(KJ)	-449.132,44		1.008.697,62	12.078,80		571.643,97	
Total(Kcal)	-107.293,94		240.969,33	2.885,52		136.560,91	

Figura 4.34 – Balanço de energia do processo com base de cálculo de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) – Trajetória 3.

Balanço de Energia 1° Núcleo							
$\Delta H(kJ)$	K_2Cl_2	$MgCl_2$	Solução	Na_2Cl_2	T(K)	Total	Tempo(h)
Dissolução	1.995.950,06	3.852.750,12	797.834,47	34.143,30	308,15	6.680.677,95	1,00
Resfriamento 1	-884.479,83		-2.246.991,20	-2.385,00	328,15	-3.133.856,04	1,00
Secador 1	118.816,18		183.058,49	6.113,11	523,15	307.987,78	1,00
Chiller			655.820,03		283,15	655.820,03	1,00
Evaporador 1			4.683.936,04		378,15	4.683.936,04	1,00
Total(KJ)	1.230.286,41	3.852.750,12	4.073.657,83	37.871,40		9.369.242,43	
Total(Kcal)	293.905,02	920.389,42	973.162,41	9.047,16		2.238.232,78	
Balanço de Energia 2° Núcleo							
$\Delta H(kJ)$	K_2Cl_2	$MgCl_2$	Solução	Na_2Cl_2	T(K)	Total	Tempo(h)
Resfriamento 2	-334.016,96		-2.668.217,15	-1.643,36	298,15	-3.003.877,47	1,00
Secador 2	120.506,33		20.246,38	8.155,96	523,15	148.908,66	1,00
Chiller			482.939,25		283,15	482.939,25	1,00
Evaporador 2			2.380.568,47		378,15	2.380.568,47	1,00
Total(KJ)	-213.510,63		215.536,95	6.512,60		8.538,91	
Total(Kcal)	-51.005,88		51.489,95	1.555,80		2.039,87	

4.6 Viabilidade Econômica do Processo

A viabilidade econômica de construção e operação de uma planta para cristalização do cloreto de potássio (KCl) foi desenvolvida de acordo com todos os parâmetros técnicos disponíveis na literatura e com auxílio de equações desenvolvidas para dinamizar o processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) em relação ao diagrama de KCl-MgCl₂-H₂O (Hoffman, 2004) e ao custo de cada equipamento de acordo com sua capacidade de operação. Assim, em relação ao custo de cada equipamento foi coletado nos sites matche.com e o mhhe.com vários valores dos equipamentos em função das suas capacidades desenvolveu-se uma equação para cada equipamento de acordo como mostram as Figuras 4.35 a 4.41.

Figura 4.35 – Regressão potencial do custo do secador rotativo em função da capacidade de secagem.

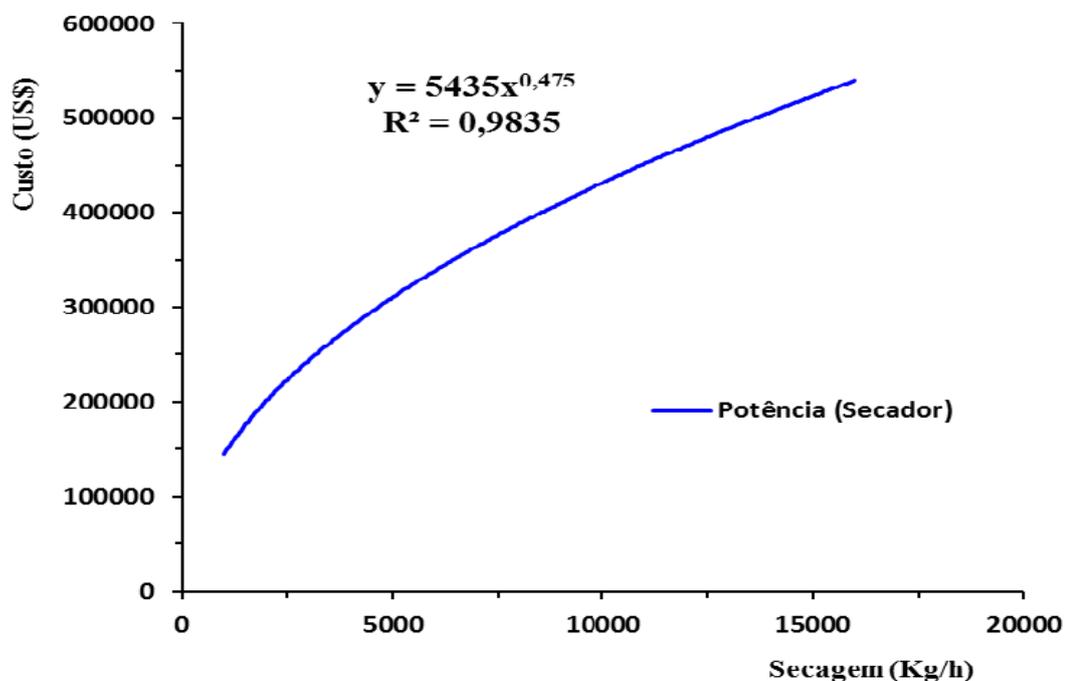


Figura 4.36 – Regressão polinomial do custo da caldeira em função da capacidade de gerar vapor

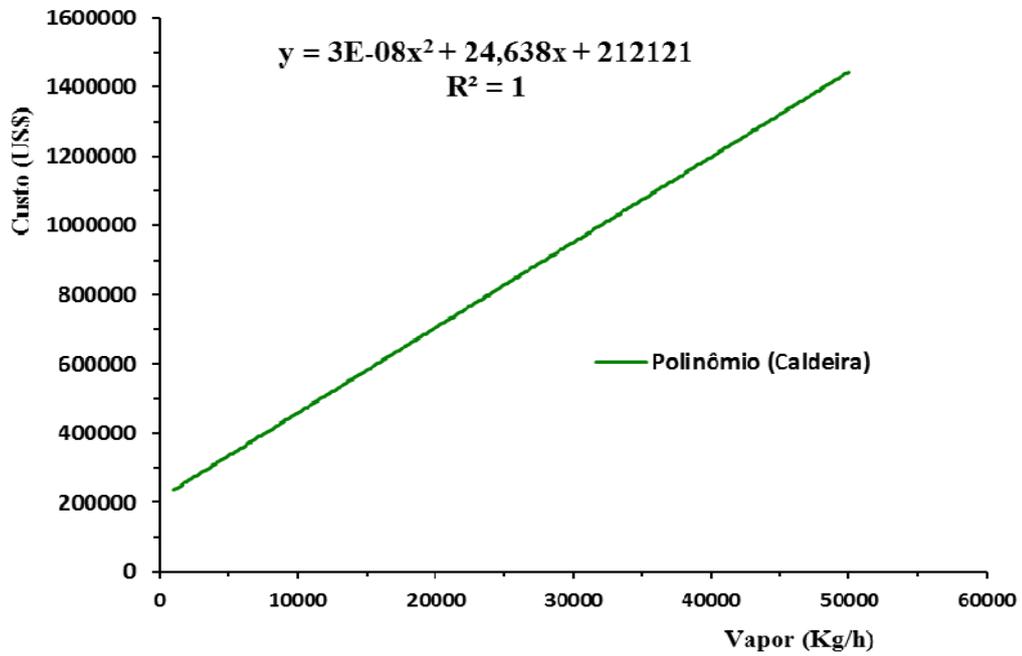


Figura 4.37 – Regressão potencial do custo de tanques em função da capacidade volumétrica.

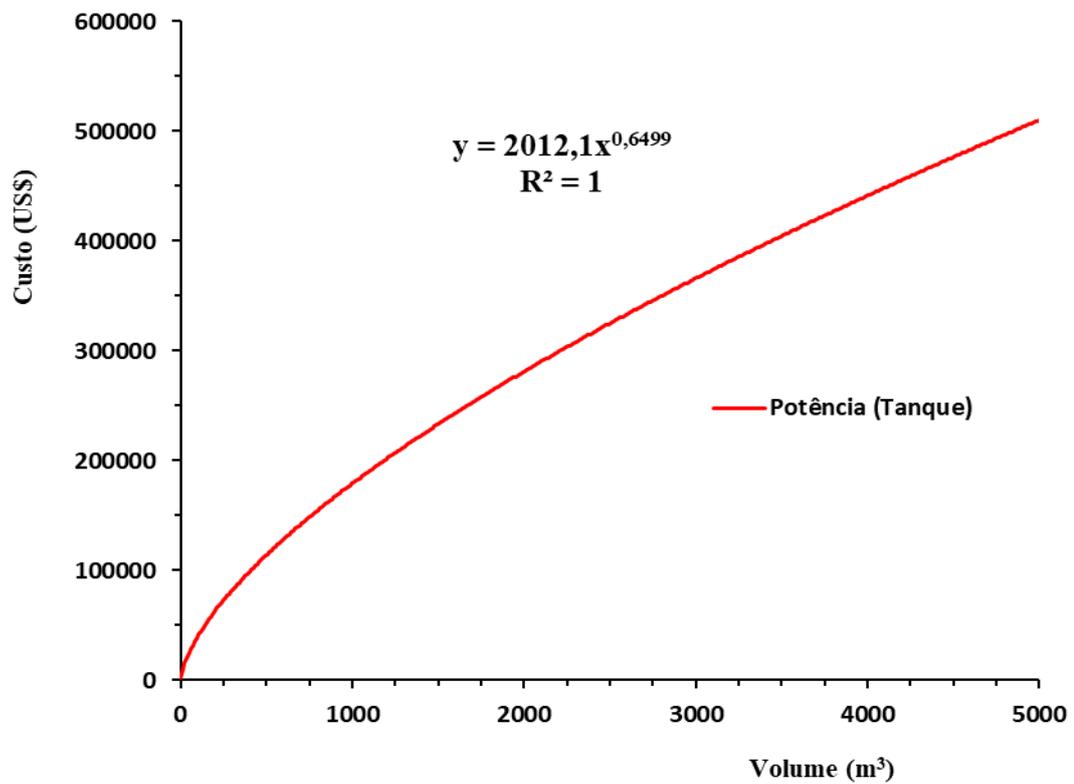


Figura 4.38 – Regressão potencial do custo da centrífuga em função da capacidade de separação.

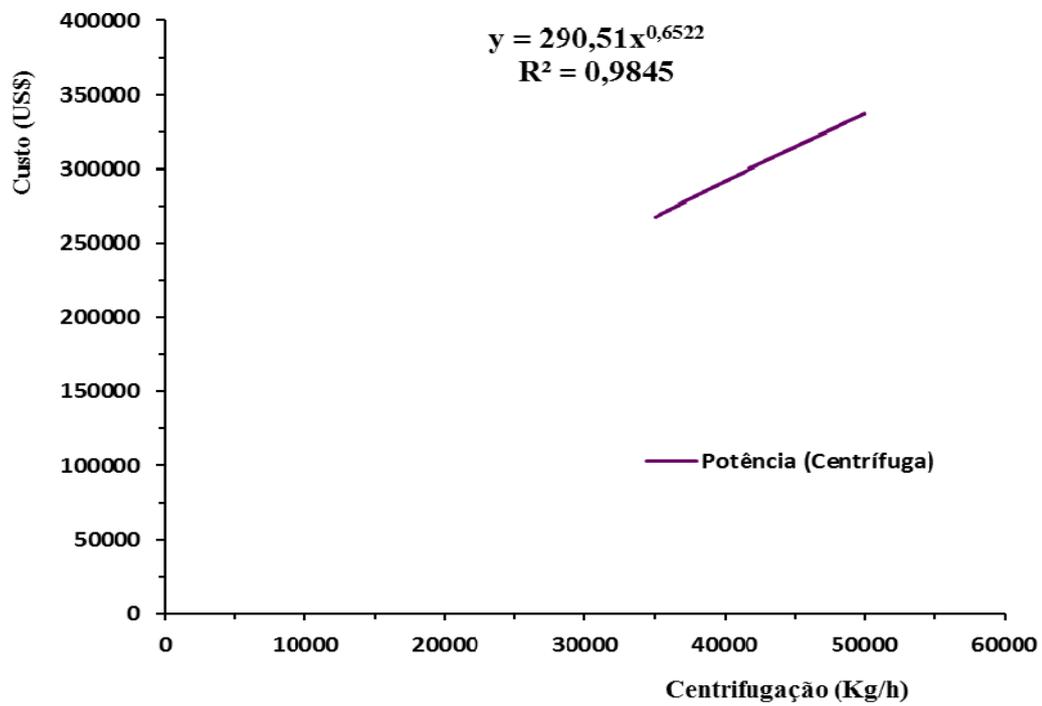


Figura 4.39 – Regressão potencial do custo do evaporador em função da capacidade volumétrica.

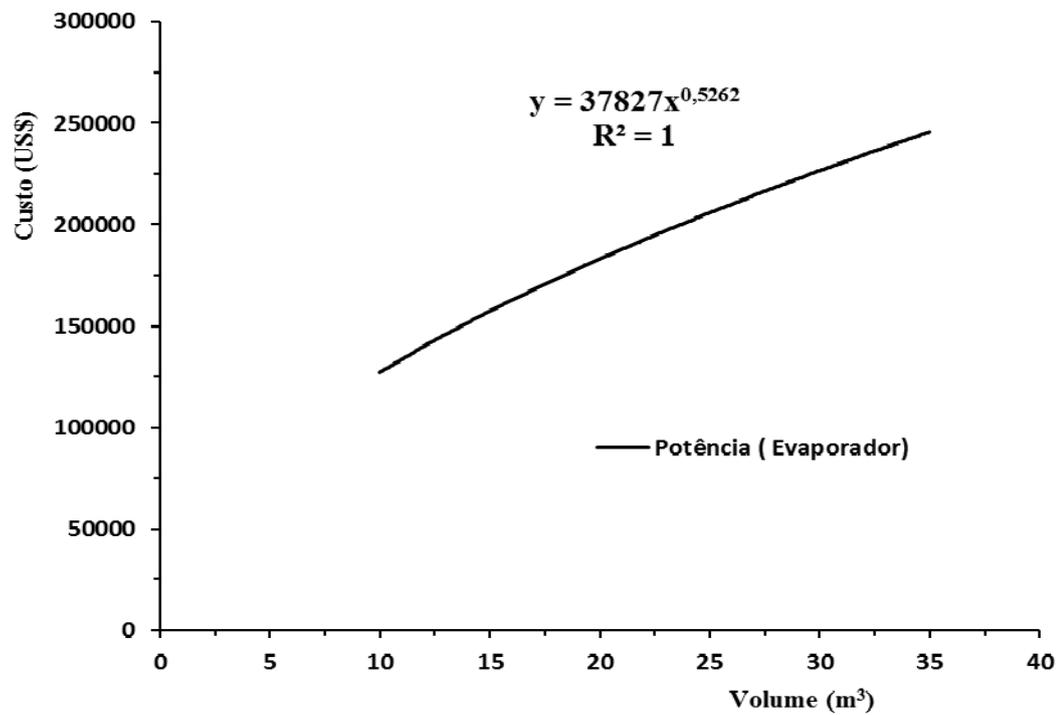


Figura 4.40 – Regressão potencial do custo do cristalizador em função da capacidade volumétrica.

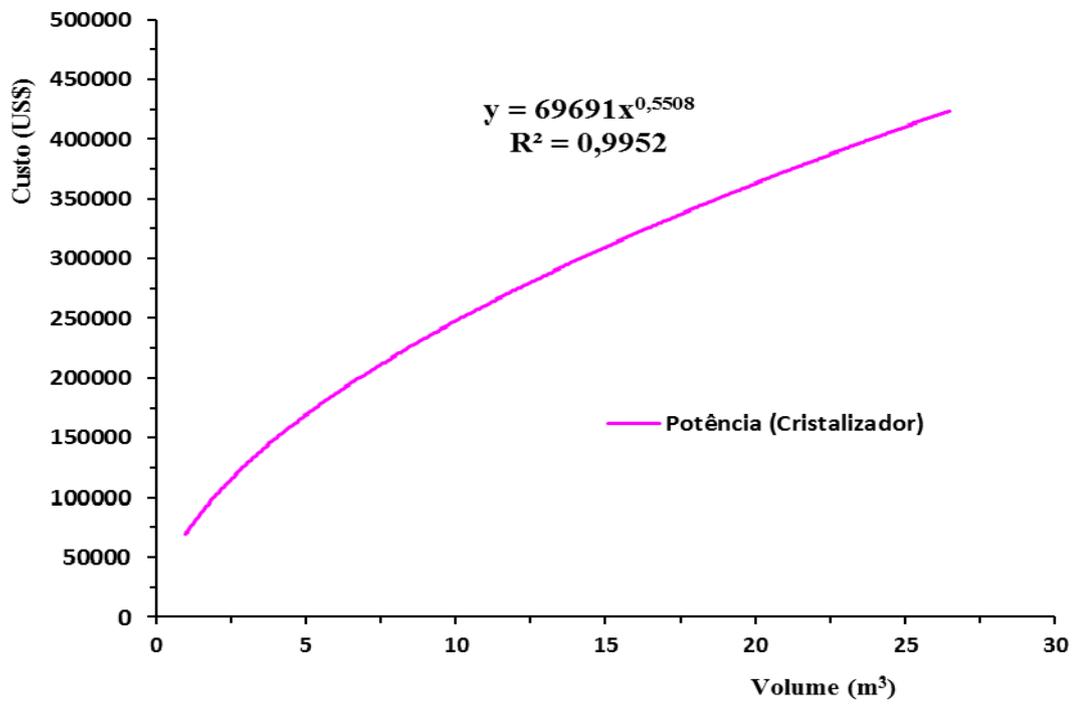
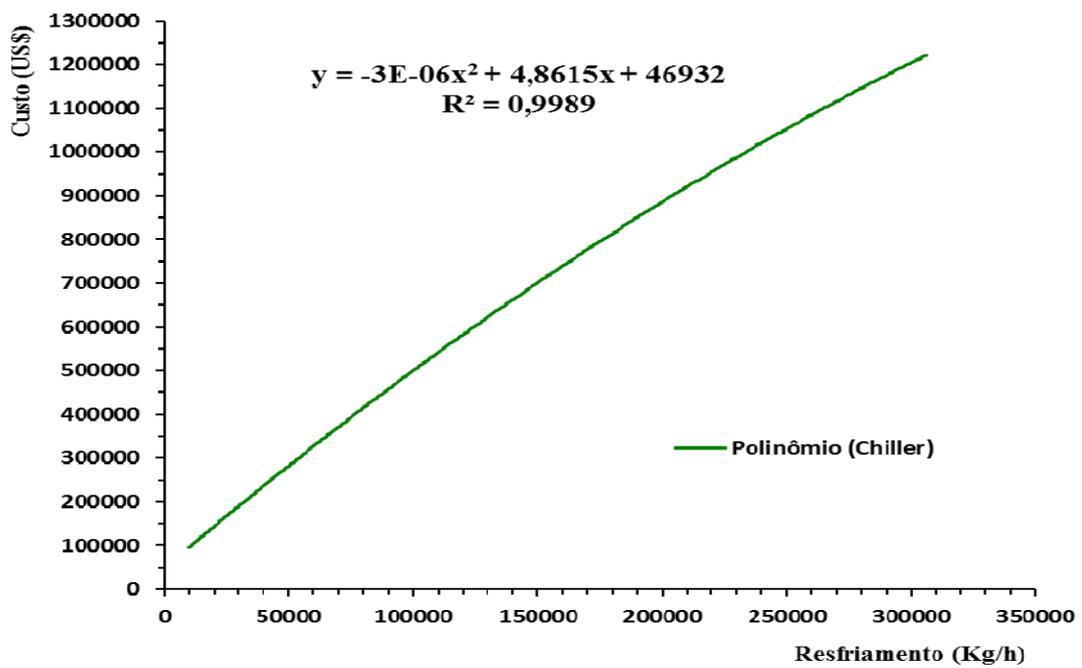


Figura 4.41 – Regressão polinomial do custo do *chiller* em função da capacidade mássica.



Com essas equações, ou a equação 3.25, é possível simular o preço de cada equipamento em função da sua capacidade de operar (ano de referência para o custo foi 2014).

Assim pode-se verificar a simulação a partir dos cálculos mostrados na Figura 4.42 para as alimentações de 13.750,00 mols (ponto 1 da trajetória do diagrama) por hora na trajetória 1 (Figura 4.23) e a Figura 4.43 mostra os cálculos para trajetória 2 (Figura 4.24) na mesma alimentação da trajetória 1. Já a Figura 4.44 mostra os cálculos para a trajetória 3 (Figura 4.25) também nas mesmas condições de alimentação das outras trajetórias.

Figura 4.42 – Custo dos equipamentos para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 1.

Equipamento	Capacidade	CUSTO DOS EQUIPAMENTOS (US\$)	
		matche.com	mhhe.com
Tanque Salmora(m3)	18,49	13.396,96	
Tanque H2O(m3)	3,64	4.658,21	
Secador(Kg/h)	2.032,37	202.535,41	
Cristalizador(m3)	49,72	599.289,27	
Centrífuga(Kg/h)	35.579,77	270.057,21	
Resfriamento (Chiller)(kg/h)	16.830,93	127.905,71	
Evaporador(m2)	56,63		316.414,65
Caldeira(kg/h)	15.475,96	593.424,81	

Figura 4.43 – Custo dos equipamentos para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 2.

Equipamento	Capacidade	CUSTO DOS EQUIPAMENTOS (US\$)	
		matche.com	mhhe.com
Tanque Salmora(m3)	16,55	12.464,16	
Tanque H2O(m3)	3,28	4.356,40	
Secador(Kg/h)	1.899,24	196.121,58	
Cristalizador(m3)	48,43	590.660,74	
Centrífuga(Kg/h)	34.341,59	263.890,11	
Resfriamento (Chiller)(kg/h)	17.066,38	129.026,44	
Evaporador(m2)	48,99		293.175,28
Caldeira (kg/h)	13.387,46	541.966,57	

Figura 4.44 – Custo dos equipamentos para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 3.

Equipamento	Capacidade	CUSTO DOS EQUIPAMENTOS (US\$)	
		matche.com	mhhe.com
Tanque Salmora(m3)	17,47	12.913,54	
Tanque H2O(m3)	4,20	5.110,82	
Secador(Kg/h)	1.834,43	192.913,27	
Cristalizador(m3)	67,64	709.971,94	
Centrífuga(Kg/h)	36.149,82	272.871,32	
Resfriamento (Chiller) (Kg/h)	18.240,39	134.609,53	
Evaporador(m2)	51,22		300.116,01
Caldeira (Kg/h)	13.996,19	556.964,99	

Após obter o valor do custo de cada equipamento é calculado o valor total de todos os equipamentos em dólar, e multiplicados pelos fatores CEPCI que é a atualização do valor em função da inflação, custo total do investimento, fator *Lang*, que leva em conta todos os processos para montagem dos equipamentos na planta industrial, o valor dele é 4,1 (PETERS *et. al.*, 2003). E por fim, o custo de implementação da planta no Brasil que se chama custo *Big Mac*, que varia de acordo com a razão do custo do sanduíche *Big Mac* nos EUA e no Brasil. A Figura 4.45 apresenta os custos para a trajetória 1, a Figura 4.46 para trajetória 2 e a Figura 4.47 para trajetória 3, todas com base de cálculo de alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) por hora.

Figura 4.45 – Custo total da planta no Brasil para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) trajetória 1.

CUSTO DA PLANTA - BRASIL (US\$)		
Custo total 2014	1.999.776,52	
Custo total atual (CEPCI)	1.988.321,45	
Custo de Investimento	8.152.117,96	
Custo no Brasil	9.952.377,35	
	2014	Dezembro de 2017
CEPCI	576,1	572,8
Fator custo de investimento		4,1
Fator Big Mac		1,22

Figura 4.46 – Custo total da planta no Brasil para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) trajetória 2.

CUSTO DA PLANTA - BRASIL (US\$)		
Custo total 2014	1.902.634,83	
Custo total atual (CEPCI)	1.891.736,21	
Custo de Investimento	7.756.118,46	
Custo no Brasil	9.468.927,95	
	2014	Dezembro de 2017
CEPCI	576,1	572,8
Fator custo de investimento		4,1
Fator Big Mac		1,22

Figura 4.47 – Custo total da planta no Brasil para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) trajetória 3.

CUSTO DA PLANTA - BRASIL (US\$)		
Custo total 2014	2.050.861,89	
Custo total atual (CEPCI)	2.039.114,20	
Custo de Investimento	8.360.368,21	
Custo no Brasil	10.206.616,19	
	2014	Dezembro de 2017
CEPCI	576,1	572,8
Fator custo de investimento		4,1
Fator Big Mac		1,22

O custo de matéria-prima anual também foi calculado para a alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) por hora para as 3 trajetórias como mostra as Figuras 4.48 trajetória 1, Figuras 4.49 trajetória 2 e na Figura 4.50 trajetória 3.

Figura 4.48 – Custo de matéria-prima para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 1.

CUSTO DE UTILIDADES		
CUSTO DE UTILIDADES	Combustivel Caldeira	H2O
Custos (US\$/m3)	0,368589744	0,001939103
Quantidade(m3)	175,28	4.196,90
Custo por hora (US\$)		8,14
Custo anual (US\$)	511.691,48	64.454,67

Figura 4.49 – Custo de matéria-prima para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 2.

CUSTO DE UTILIDADES		
CUSTO DE UTILIDADES	Combustivel Caldeira	H2O
Custos (US\$/m3)	0,368589744	0,001939103
Quantidade(m3)	154,77	3.282,46
Custo por hora (US\$)		6,37
Custo anual (US\$)	451.807,49	50.410,96

Figura 4.50 – Custo de matéria-prima para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 3.

CUSTO DE UTILIDADES		
CUSTO DE UTILIDADES	Combustivel Caldeira	H2O
Custos (US\$/m3)	0,368589744	0,001939103
Quantidade(m3)	175,28	4.196,90
Custo por hora (US\$)		8,14
Custo anual (US\$)	511.691,48	64.454,67

O custo de mão-de-obra e outros custos como a manutenção e reparo, suprimento de operação, encargos de laboratório, patentes *royalties*, impostos, seguros, depreciação, despesas gerais, administração, distribuição e vendas, pesquisa e desenvolvimento e custos variáveis foram descrito nos métodos a fórmula de se calcular cada um deles, e assim pôde-se obter com resultados os seguintes custos para as trajetórias 1 (Figura 4.51), 2 (Figuras 4.52) e 3 (Figuras 4.53) para a alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) por hora.

Figura 4.51 – Custo de mão-de-obra e outros custos para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) para trajetória 1.

CUSTO DE MÃO DE OBRA	
Custo/h (US\$)	85,91
Custo/dia (US\$)	1.889,93
Custo/mês (US\$)	56.697,83
Custo Total/ano (US\$)	680.373,92
OUTROS CUSTOS (US\$)	
Manutenção e reparo	430.039,12
Suprimentos de Operação	64.505,87
Encargos de laboratorio	102.056,09
Patentes e Royalties	102.144,10
Impostos	143.346,37
Seguros	71.673,19
Depreciação	716.731,87
Despesas gerais	258.023,47
Administração	170.093,48
Distribuição e Vendas	170.240,17
Pesquisa e desenvol.	181.433,05
Custo de Produção	3.404.803,38

Figura 4.52 – Custo de mão-de-obra e outros custos para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 2.

CUSTO DE MÃO DE OBRA	
Custo/h (US\$)	81,07
Custo/dia (US\$)	1.783,52
Custo/mês (US\$)	53.505,66
Custo Total/ano (US\$)	642.067,87
OUTROS CUSTOS (US\$)	
Manutenção e reparo	576.533,55
Suprimentos de Operação	86.480,03
Encargos de laboratorio	96.310,18
Patentes e Royalties	106.893,43
Impostos	192.177,85
Seguros	96.088,92
Depreciação	960.889,25
Despesas gerais	345.920,13
Administração	160.516,97
Distribuição e Vendas	178.155,71
Pesquisa e desenvol.	107.011,31
Custo de Produção	3.563.114,27

Figura 4.53 – Custo de mão-de-obra e outros custos para alimentação de 13.750,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 3.

CUSTO DE MÃO DE OBRA	
Custo/h (US\$)	79,38
Custo/dia (US\$)	1.746,33
Custo/mês (US\$)	52.389,82
Custo Total/ano (US\$)	628.677,88
OUTROS CUSTOS (US\$)	
Manutenção e reparo	621.449,09
Suprimentos de Operação	93.217,36
Encargos de laboratorio	94.301,68
Patentes e Royalties	113.601,88
Impostos	207.149,70
Seguros	103.574,85
Depreciação	1.035.748,48
Despesas gerais	372.869,45
Administração	157.169,47
Distribuição e Vendas	189.336,46
Pesquisa e desenvol.	104.779,65
Custo de Produção	3.786.729,27

Com isso, de acordo com a capacidade de cada simulação do processo, pode-se calcular automaticamente o custo de cada equipamento e todos os outros custos descritos na metodologia para avaliar a viabilidade econômica do processo. A partir desses procedimentos, determinaram-se vários valores de produção do cloreto de potássio (KCl) por hora e ano de produção e suas respectivas taxas de retorno por ano e tempo de retorno de todo o investimento, tendo em vista a quantidade de carnalita alimentada no processo, assim como mostra a Tabela 4.5 para o processo tradicional (sem a parte do núcleo 2), usado a várias décadas, e na Tabela 4.6, 4.7 e 4.8 os processos desenvolvidos nesse trabalho. Já o gráfico da Figura 4.54 faz uma comparação entre as taxas de retorno e as produções (quilo toneladas) anuais de cloreto de potássio para as trajetórias 1, 2 e 3 desenvolvidas.

Tabela 4.5 - Análise econômica para várias alimentações de Cloreto de Potássio (KCl) – Processo tradicional de cristalização por resfriamento da salmoura concentrada.

Alimentação Ton de KCl/h	Cristalização			Taxa de Retorno	Retorno do Investimento (ano)
	Rendimento Total (%)	Ton KCl/h	Ton KCl/ano		
0,50	65,41	0,31	2.448,42	-12,74	-
1,00	65,41	0,62	4.896,83	-6,92	-
2,00	65,41	1,24	9.793,66	0,48	210,51
5,00	65,41	3,09	24.484,15	12,62	7,92
10,00	65,41	6,18	48.968,31	23,35	4,28
20,00	65,41	12,37	97.936,61	35,01	2,86
50,00	65,41	30,91	244.841,53	50,98	1,96
100,00	65,41	61,83	489.683,06	62,75	1,59
200,00	65,41	123,66	979.366,13	73,69	1,36
400,00	65,41	247,31	1.958.732,26	83,42	1,20
500,00	65,41	309,14	2.448.415,32	86,24	1,16
1.000,00	65,41	618,29	4.896.830,65	93,96	1,06

Tabela 4.6 - Viabilidade econômica para várias alimentações de Cloreto de Potássio (KCl) – Processo elaborado nesse trabalho para trajetória 1 desenvolvida na figura 4.23.

Alimentação Ton de KCl/h	Cristalização			Taxa de Retorno	Retorno do Investimento (ano)
	Rendimento Total (%)	Ton KCl/h	Ton KCl/ano		
0,50	85,18	0,43	3.373,97	-10,98	-
1,00	85,18	0,85	6.745,94	-4,98	-
2,00	85,18	1,70	13.491,88	2,46	40,59
5,00	85,18	4,26	33.729,71	14,48	6,91
10,00	85,18	8,52	67.459,41	24,99	4,00
20,00	85,18	17,04	134.918,83	36,35	2,75
50,00	85,18	42,59	337.297,07	51,89	1,93
100,00	85,18	85,18	674.594,14	63,35	1,58
200,00	85,18	170,35	1.349.188,28	74,02	1,35
400,00	85,18	340,70	2.698.376,55	83,50	1,20
500,00	85,18	425,88	3.372.970,69	86,25	1,16
1.000,00	85,18	851,76	6.745.941,38	93,71	1,07

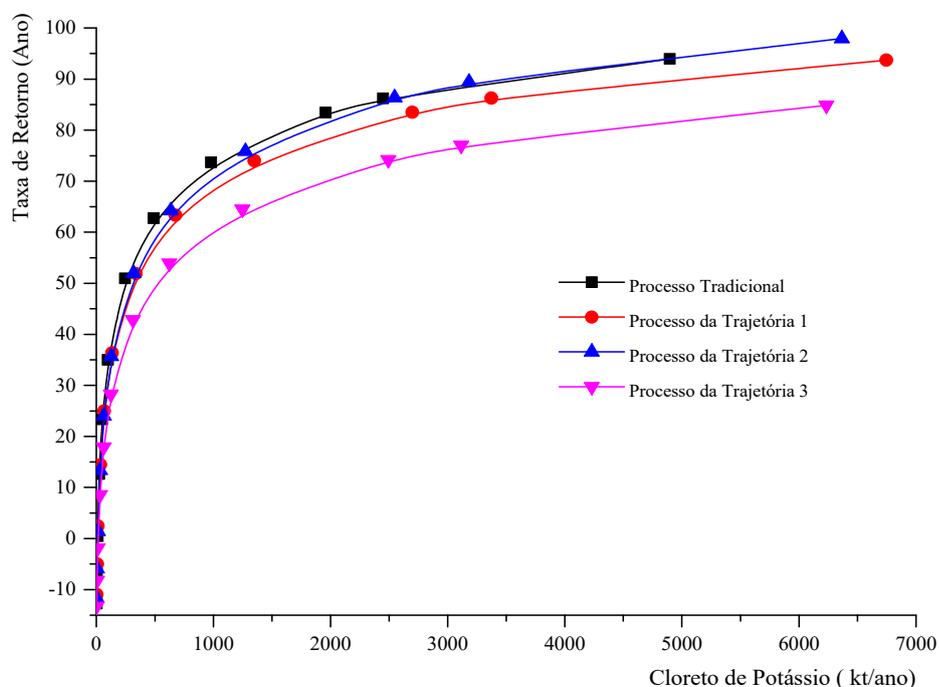
Tabela 4.7 - Viabilidade econômica para várias alimentações de Cloreto de Potássio (KCl) – Processo elaborado nesse trabalho para trajetória 2 desenvolvida na figura 4.24.

Alimentação Ton de KCl/h	Cristalização			Taxa de Retorno	Retorno do Investimento (ano)
	Rendimento Total (%)	Ton KCl/h	Ton KCl/ano		
0,50	83,39	0,40	3.183,07	-11,69	-
1,00	83,39	0,80	6.366,13	-5,87	-
2,00	83,39	1,61	12.732,27	1,43	69,86
5,00	83,39	4,02	31.830,67	13,39	7,47
10,00	83,39	8,04	63.661,35	24,01	4,16
20,00	83,39	16,08	127.322,70	35,69	2,80
50,00	83,39	40,19	318.306,75	51,97	1,92
100,00	83,39	80,38	636.613,49	64,23	1,56
200,00	83,39	160,76	1.273.226,99	75,84	1,32
400,00	83,39	321,52	2.546.453,98	86,35	1,16
500,00	83,39	401,90	3.183.067,47	89,43	1,12
1.000,00	83,39	803,80	6.366.134,94	97,93	1,02

Tabela 4.8 - Viabilidade econômica para várias alimentações de Cloreto de Potássio (KCl) – Processo elaborado nesse trabalho para trajetória 3 desenvolvida na figura 4.25.

Alimentação Ton de KCl/h	Cristalização			Taxa de Retorno	Retorno do Investimento (ano)
	Rendimento Total (%)	Ton KCl/h	Ton KCl/ano		
0,50	83,27	0,39	3.116,68	-13,28	-
1,00	83,27	0,79	6.233,37	-8,22	-
2,00	83,27	1,57	12.466,74	-1,86	-
5,00	83,27	3,94	31.166,86	8,59	11,65
10,00	83,27	7,87	62.333,72	17,94	5,57
20,00	83,27	15,74	124.667,45	28,29	3,54
50,00	83,27	39,35	311.668,63	42,86	2,33
100,00	83,27	78,70	623.337,36	53,94	1,85
200,00	83,27	157,41	1.246.674,51	64,52	1,55
400,00	83,27	314,82	2.493.349,03	74,17	1,35
500,00	83,27	393,52	3.116.686,28	77,01	1,30
1.000,00	83,27	787,04	6.233.372,57	84,88	1,18

Figura 4.54 – Gráfico comparativo das taxas de retorno versus produção de cloreto de potássio (KCl) para as 3 trajetórias desenvolvida.



CAPITULO 5

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e tendo em vista os objetivos propostos, as principais conclusões deste trabalho são:

- A reconstrução do diagrama de Hoffmann e obtenção da sua equação representativa mostrou ser bem eficaz em comparação com o diagrama original do Hoffman, percebendo-se isso através dos cálculos dos desvios e do coeficiente de correlação, nos quais os valores das correlações nas regressões lineares deram próximo de 1, o que prova a proximidade dos resultados e dos dados utilizados. Também se obteve bom resultado nos valores calculados pela equação ao se comparar dados coletados e leitura no diagrama original de Hoffman. Dessa forma, a equação desenvolvida com o principal objetivo de facilitar e aumentar a precisão dos dados nos resultados apresentou-se de grande eficiência para o processo de simulação em diversas situações de operação, tanto com variação de temperatura quanto em variações de concentrações dos componentes da solução de salmoura da carnalita. Outro fator importante na obtenção da equação é que ela possibilita os cálculos das concentrações de cloreto de potássio (KCl) e cloreto de magnésio (MgCl₂) em várias temperaturas intermediárias (0°C a 105°C), o que não acontece com o diagrama limitado às temperaturas descritas.
- O fluxograma de processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) criado para esse processo de simulação apresentou um ótimo resultado, com mais de 85 % de cloreto de potássio (KCl) cristalizado. Este fluxograma desenvolvido se baseou em processos existentes e dados disponíveis, como é o exemplo do 1º núcleo do processo desenvolvido, que cristaliza o cloreto de potássio (KCl) por resfriamento em, aproximadamente, 62 % do alimentado. Já o 2º núcleo propõe um processo inovador em relação aos existentes em que se realizam mais duas cristalizações por resfriamento: primeiro, cristaliza-se o cloreto de potássio (KCl) e, num segundo momento, a carnalita sintética. Na primeira, obtém-se um

rendimento de, aproximadamente, 6,5%. Essa carnalita sintética é adicionada a um terceiro cristalizado junto a uma solução de salmoura, nas mesmas condições da alimentação do 1º núcleo, no qual se cristalizou, aproximadamente, 17% em relação a todo cloreto de potássio alimentado no processo. Em virtude disso, tal fluxograma apresentou ser inovador e com um grande rendimento de cristalizado.

- A simulação dos processos de cristalização do cloreto de potássio (KCl) mostrou que a trajetória 1 desenvolvida na Figura 4.23 obteve melhor resultado em comparação com as outras trajetórias (Figura 4.24 e 4.25), isso se verifica ao compararmos os resultados das Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8 e a Figura 4.54, onde apresenta uma maior produção de Cloreto de Potássio (KCl) e conseqüentemente uma maior lucratividade, mesmo tendo uma taxa de retorno anual menor para as grandes escalas de processamento do cloreto de potássio (KCl). Já em comparação ao processo existente o da trajetória A apresentou uma taxa de retorno levemente superior e um rendimento aproximado de 20% maior, assim gerando menos resíduos do que o tradicional para mesma produção. Também verificou-se uma menor quantidade de resíduo gerado em relação ao cloreto de potássio (KCl) cristalizado.
- O Balanço de massa e energia é um instrumento fundamental para engenharia de processo porque quantifica e qualifica cada operação unitária desenvolvida, dando ao estudo uma desenvoltura de vaivém em termos de custo e de produção. Os balanços de massa e energia foram desenvolvidos em cada componente e equipamento, oferecendo um visão profunda de cada operação e desempenho de cada equipamento para um melhor entendimento desse trabalho.
- Em relação à viabilidade econômica, o estudo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) apresentou ser viável, com taxa de retorno rápida. Esse estudo mostrou que esse mercado é bem restrito e pouco explorado, tanto em relação às teorias quanto em relação à industrialização mais ampla, que vise a uma maior oferta de sais. No Brasil, a situação é de um mercado com grande demanda e possibilidade de expansão, por se tratar de um país agrícola e em pleno desenvolvimento de tecnologias para ampliação de produção, o que pode significar uma crescente demanda de cloreto de potássio (KCl) como fertilizante. Também deve-se levar em conta que o Brasil é um país com grandes reservas de potássio, pouco exploradas porque não há um forte segmento industrial dessa área, nem tampouco

incentivo para pesquisas de desenvolvimento neste mercado promissor. Então, o presente trabalho não teve apenas o objetivo de mostrar um novo processo de cristalização do cloreto de potássio a partir da carnalita, mas também de apresentar um mercado promissor, com grandes reservas para serem exploradas, um leque de opções de processamento que possa ser simulado de diversas formas e, por fim, um mercado com grande longevidade de demanda e de lucratividade.

CAPITULO 6

SUGESTÕES

Este estudo mostrou grandes desafios em relação a cristalização da carnalita mas também deixou bem otimista por ser um segmento pouco explorado e com grande perspectiva em especial no Brasil por haver poucos estudos e produção de cloreto de potássio (KCl). Assim, pode vislumbrar em um horizonte futuro os seguintes questionamentos em relação a esse segmento:

- Realizar pesquisa com outros evaporitos (minerais) usando as mesmas técnicas desse trabalho;
- Realizar experimentos em laboratório para cada operação unitária simulada nesse trabalho;
- Realizar estudo para dissolução da carnalita com outros solventes;
- Avaliar o efeito do cloreto de magnésio ($MgCl_2$) na cristalização do cloreto de potássio (KCl) em uma solução de salmoura;
- Avaliar a utilização da solução de salmoura descartada do processo desenvolvido;
- Melhorar a interface da planilha do simulador no Excel.
- Utilizar Software PHREEQC para simulação termodinâmica das soluções.

CAPITULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADEMA (2013). Administração Estadual do Meio Ambiente - Sergipe, disponível na Internet: (<http://www.adema.se.gov.br/modules/tinyd0/index.php?id=45>). Acessado em fevereiro de 2013).
- ATTIA-ESSAIES, S; ZAYANI, L; BEN HASSEN CHEHIMI, D; COHEN ADAD, R; KBIR ARIGUIB, N; TRABELSI-AYADI, M. Simulation of crystallization sequence during the evaporation of Chott El Jerid brine (south Tunisia). *Thermochimica Acta* 503 – 504, 8 11, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com.ez31.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0040603110000729>. Acesso em: março de 2014.
- BABINETS, D.M.; POLISHCHUK, A.G. Apparatus for Measuring the Solubility of Salts in a Mixed Solvent. *Russian J. Phys. Chem.*, Rússia: 55(2), 304-305, 1981.
- BALTAR, C. A. M., MONTE, M. B. M. e ANDRADE, M. C. “Cloreto de Potássio-CVRD/Mina de Taquari”. In: Sampaio, J. A., da Luz, A. B., Lins, F. F. (eds), *Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil*, 1ed., Rio de Janeiro, RJ, Brasil, CETEM, 2001.
- BAUER, G. In: *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. V. A22, VCH, 1993.
- CHEMICAL ENGINEERING (2018), Disponível na Internet:(<https://view.imirus.com/515/document/12863/page/65>). Acessado em março de 2018).
- CHRISTOV, C.; BALAREW, C. Effect of Temperature on the Solubility of Carnallite Type Double Salts. *Journal of Solution Chemistry*: Vol. 24, N° 11, 1995.
- DNPM (2012). BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. *Sumário Mineral*. Brasília, 2012.
- DNPM (2014). BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. *Sumário Mineral*. Brasília, 2014.
- DNPM (2015). BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. *Sumário Mineral*. Brasília, 2015.
- DEUSA PROJEKT MANAGEMENT GMBH E KAVERNEN BAU-UND BETRIEBS GMBH. Nordhäuser Str. 2, 99752 Bleicherode, Alemanha. Process and system for the solution mining of evaporites and preparation of saline solutions. US6022080, 04 ago. 1997, 08 fev. 2000. Disponível em: <https://www.google.ch/patents/US6022080>: 20 de Junho de 2015.

FERTECON (2008), Disponível na Internet:(<http://fertecon.agra-net.com/>. Acessado em fevereiro de 2013).

HARBEN, P. W. The Industrial Mineral HandBook, 2. ed. New York: Metal Bulletin, 1995.

HOFFMAN, H.G. Kristallisation in der industriellen, Praxis, Wiley VCH, 2004.

IMC Global Incorporation. Disponível em: http://www.imcglobal.com/general/education_corner/potash/techniques.htm. Acesso em: 20 de Agosto de 2012.

ISRAEL CHEMICALS LTD. Tel-Aviv, Israel. Abraham Sadan. Process for the production of potassium chloride and magnesium chloride from carnallite. US4140747, 20 out. 1977, 20 fev. 1979. Disponível em: <http://www.google.com/patents/US4140747>: 20 de Junho de 2015.

KARNALYTE RESOURCES INC. Saskatoon, SK, Canadá. Robin Phinney. Process for the formulation of potassium chloride from a carnallite source. US8282898, 23 nov. 2009, 9 out. 2012. Disponível em: <http://www.google.com/patents/US8282898>. Acesso em: 20 de Junho de 2015.

KAISER ALUMINIUM CHEM CORP. Irvine, CA, USA. Nylander Alfred F. Process of potassium chloride from carnallite salts. US3642454, 27 jun. 1968, 15 fev. 1972. Disponível em: <https://www.google.com/patents/US3642454>. Acesso em: 20 de Junho de 2015.

LIGHTFOOT, BY W. J.; PRUTTON, C. Z. Equilibria in Saturated Solutions. I. The Ternary Systems $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$, and $\text{MgCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ at 35°C . Contribution from the department of chemistry and engineering of case school of aftlied scienc. Cleveland, 1946, p. 1001.

LOMBARDO, J.B. J. Chem. Education. Vol. 44, p. 600, 1967.

MATCHE (2015), disponível na Internet: (<http://matche.com/equipcost/Agglomerator.html> (2015).

MHHE (2015), disponível na Internet: (<http://www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/ce.html> (2015).

NASCIMENTO, M.; MONTE, M. B. M. e LAPIDO-LOUREIRO, F. E. Agrominerais - Potássio. In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2008. p.175-209.

NIROINC (2012), Disponível na Internet: (http://www.niroinc.com/evaporators_crystallizers/oslo_type_crystallizer.asp. Acesso em novembro de 2012).

- PERRY, R. H.; GREEN, D. W.. Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th. edt., New York, McGraw-Hill Book Co., 1997.
- PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K.D. Plant Design and Economics for Chemical Engineers. 5 ed. New York, NY: McGraw-Hill, 2003.
- PITZER, K. S. Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations. *J. Phys. Chem.* 1973, 77, 268–277.
- SCHULTZ, H. (1993). In: Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, V. A22, VCH, 1993.
- SMITH, M. J.; VAN NESS, H. C. e ABBOTT, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. p.261-275. p.323-336.
- ULMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUATRIA CHEMISTRY, IV Ed., Federal Republic of Germany, 1974 - 1984, 13, 447-496.
- VALE S.A.. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Flavio Marcio de Lima Faria, Marcus de Castro Carvalho Simões e Antônio F. Pessoa. Process for obtaining potassium chloride. US8784755, 17 fev. 2012, 22 jul. 2014. Disponível em: <http://www.google.com/patents/US8784755>. Acesso em: 20 de junho de 2015.
- YU, X.; YING, Z. Metastable Phase Equilibria in the Aqueous Ternary System KCl + MgCl₂ + H₂O and KCl + RbCl + H₂O at 325.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 5771–5776.

ANEXO A

Páginas dos sites matche e o mhhe para estimativa de custo de equipamentos para indústria química e a página da revista *Chemical Engineering* do mês de março de 2018 para os índices de custos de plantas (CPECI).

Figura A-1 - Página inicial do site Matches para custos de equipamentos industriais.



Matches

office (405) 340-2673
fax (866) 583-3035
toll-free (800) 525-6277

[Home](#) [About](#) [News](#) [Products](#) [Services](#) [Calendar](#) [Contact](#)

Welcome

Matches practices process and cost engineering to develop **Ideas for Tomorrow**. Our customers consider the manufacture of chemicals, energy, materials and metallurgical things that involving **mathematics** and **chemistry - matches**.

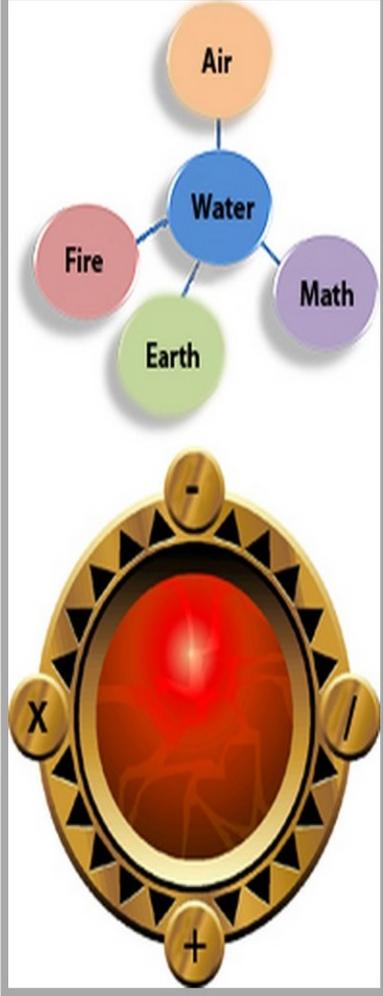
Our Mission

Matches provides quality decision support for development of new products, new process technology or improvements in chemicals, energy, manufacturing and metallurgy to improve investment efficiency.

Our Work

Matches is a licensed small engineering company. We work either directly with our clients or offers confidential third party analysis. Our customers find that we are the most valuable early in a projects where decisions have long reaching effects.

Matches provides conceptual process engineering and



The diagram features a central blue circle labeled 'Water'. It is connected to four other circles: an orange circle labeled 'Air' above, a red circle labeled 'Fire' to the left, a green circle labeled 'Earth' below, and a purple circle labeled 'Math' to the right. Below this network is a large, ornate golden ring with a glowing red orb in the center. The ring has four small circular markers: a minus sign at the top, a plus sign at the bottom, an 'X' on the left, and a slash on the right.

Fonte: matches.com (2015).

Figura A-2 - Página do site Matches para calcular o custo de diversos equipamentos da indústria a partir do dimensionamento, material e capacidade de cada equipamento.

Matches
escritório (405) 340-2673
fax (866) 583-3035
toll-free (800) 525-6277

Casa Sobre Notícia Produtos Serviços Calendário Contato

Jogos presta serviços conceituais do processo, custo e otimização de engenharia para a indústria metalúrgica e química. Este conteúdo educacional deve ajudá-lo na avaliação das alternativas de processo. Nós esperamos que você vai comentar (abaixo).

Centrifuga Estimativa de Custo - O custo de capital equipamento interativo JavaScript estimar ajuda (ordem de grandeza). Estes custos são úteis durante o desenvolvimento e orçamentação início de um projeto. O custo efectivo de uma peça de equipamento depende de muitos factores. Você deve ter cautela no uso deste conteúdo educacional.

Tipo Centrifuga:

Diameter should be between 20 and 43 inches

Diâmetro Centrifuga: polegadas Materiais:

Pressão: Atmosférica

Custo 2014 US \$:
46100

FOB Costa do Golfo EUA

Informações custo do Exchange

Você recentemente adquiriu equipamentos processo? Se você gostaria de compartilhar o custo dos equipamentos de processo, basta seguir o link abaixo. Quando atualizar as páginas de custos que irá considerar colocar as informações que você e outros fornecem no site 'Jogos. Clique aqui para ir para [equipamentos compartilhados Custo](#) formulário.

Tipo de equipamento

- [Agglomerator](#)
- [Agitador](#)
- [Caixa](#)
- [Líquidificador](#)
- [Soprador](#)
- [Caldeira](#)
- [Centrifugador](#)
- [Classificador](#)
- [Compressor](#)
- [Transportadora](#)
- [Resfriamento](#)
- [Cristalizador](#)
- [Secadores](#)
- [Coletor de Pó](#)
- [Ejetor](#)
- [Elevador](#)
- [Trocador de Calor](#)
- [Ventilador](#)
- [Filtro](#)
- [Aquecedor Fired](#)
- [Incinerador](#)
- [Manuseamento de materiais](#)
- [Bomba - Centrifugo](#)
- [Bomba - Deslocamento Positivo](#)
- [Bomba - Vacuum](#)
- [Reator](#)
- [Tela](#)
- [Purificador](#)
- [Separador](#)
- [Redução de Tamanho](#)
- [Tanque](#)
- [Navio](#)
- [Índice](#)
- [Referências](#)
- [Custo de equipamento Início](#)

Início | Sobre | Calendário | Contato | Afiliados | Custo de equipamento | FAQ | Links de Informações | Notícias | Galeria de Fotos | Imprensa | Produtos | Promoções | Serviços | Mapa do Site
 Copyright © 2014 Jogos, Todos os direitos reservados.

Fonte: <http://matche.com/equipcost/Agglomerator.html> (2015).

Figura A-3 - Página inicial do site Mhhe para custos de equipamentos industriais.

The image shows the homepage of the McGraw Hill Education website. At the top left is the McGraw Hill Education logo. To its right is a search bar with the placeholder text "Search by title, ISBN, author, keyword, or access code" and a magnifying glass icon. Further right are navigation links: "For Students | CONTACT US", "EXPLORE | IDEAS | REGISTER/LOGIN", and a small icon of a person. The main content area features a large background image of three people (two men and one woman) looking intently at a screen. Overlaid on the left side of this image is the text "You're Busy. Use Connect. Save Time." followed by a paragraph: "It's really that simple. Discover how Connect will reduce the amount of time you spend on administrative tasks by over 50%, so you can focus on what's truly important: teaching." Below this is a green "LEARN MORE" button. On the right side of the image, there is a white box titled "Sign up for Promotions" with the text: "Be the first to know about new titles and digital tools, plus get exclusive access to sales and savings." Below the main image is a dark purple navigation bar with links: "FEATURED", "IDEAS FOR EDUCATORS", "CONNECT INSIGHT", and "CASE STUDIES". To the right of these links is an email sign-up form with the text "Enter your Email" and a green "SIGN UP" button. Below the navigation bar is a section titled "Featured" with a sub-header "Take a look at some of our featured products!". This section displays four book covers: 1. "CONNECT CONNECTION ESSENTIALS" 3rd EDITION; 2. "MCCONNELL BRUE FLYNN" 20th EDITION economics; 3. "SMARTBOOK ANATOMY & PHYSIOLOGY" 7th EDITION SALADIN; 4. "SMARTBOOK MARKETING" 1st EDITION YELSO, C. Marshall, WELLS, and Jane E. Hoag.

Fonte: mhhe.com (2015).

Figura A-4 - Página do site Mhhe para calcular o custo de diversos equipamentos da indústria a partir do tipo de funcionamento, dimensionamento, material, capacidade e quantidade de cada equipamento.

- [Screw](#)
- [Sliding vane](#)
- [Straight-lobe](#)

Condensers

- [Barometric](#)
- [Multijet spray](#)
- [Tank vent](#)

Conveyors (Solid)

- [Apron](#)
- [Belt](#)
- [Pneumatic-solid](#)
- [Roller](#)
- [Rotary](#)
- [Screw](#)
- [Vibrating Screen](#)

[Crushers](#)

[Cutters](#)

[Disintegrators](#)

Drivers

- [Internal Combustion](#)
- [Turbine](#)
- [Variable-speed](#)

Dryers

- [Drum](#)
- [Pan](#)
- [Rotary](#)
- [Spray](#)
- [Tray](#)
- [Vaccum](#)
- [Vibratory conveyor](#)

[Dust Collectors](#)

[Ejectors](#)

[Electric Motors](#)

Evaporators

- [Falling-film](#)
- [Single-effect](#)

[Expanders](#)

[Extruders](#)

[Fans](#)

Filters

Installed cost of drum and rotary dryers

15-33

Rotary dryers

[Flue gas, direct](#)

[Flue gas, indirect](#)

[Hot air](#)

peripheral_surface_area_m^2 =

Equipment number =

Fonte: <http://www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/ce.html> (2015).

Figura A-5 - Página da revista *Chemical Engineering* do mês de março de 2018 para os índices de custos de plantas (CPECI).

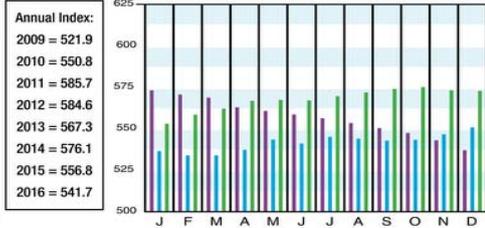
Economic Indicators

2015 2016 2017 2018

Download the CEPCI two weeks sooner at www.chemengonline.com/pci

CHEMICAL ENGINEERING PLANT COST INDEX (CEPCI)

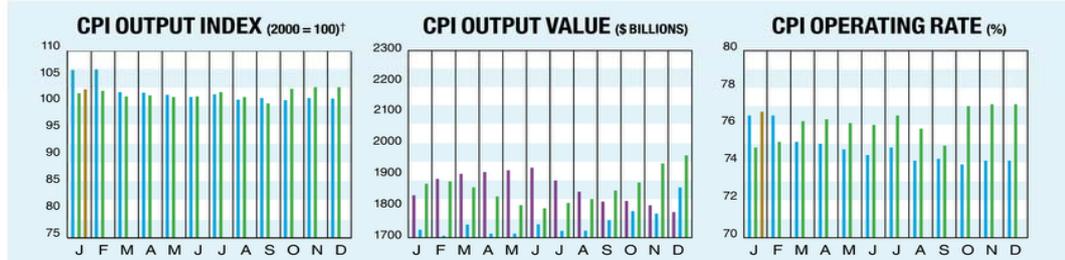
(1957-59 = 100)	Dec. '17 Prelim.	Nov. '17 Final	Nov. '16 Final
CE Index	572.8	573.2	550.9
Equipment	691.8	692.5	661.0
Heat exchangers & tanks	604.7	604.4	573.7
Process machinery	694.7	693.2	667.9
Pipe, valves & fittings	893.5	900.1	833.9
Process instruments	410.9	411.6	396.9
Pumps & compressors	996.4	995.9	973.5
Electrical equipment	524.1	523.5	512.1
Structural supports & misc.	732.7	731.7	713.9
Construction labor	329.9	329.5	324.4
Buildings	567.2	567.5	547.0
Engineering & supervision	309.3	308.6	313.6



Starting with the April 2007 Final numbers, several of the data series for labor and compressors have been converted to accommodate series IDs that were discontinued by the U.S. Bureau of Labor Statistics

CURRENT BUSINESS INDICATORS

	LATEST	PREVIOUS	YEAR AGO
CPI output index (2012 = 100)	Jan. '18 = 102.8	Dec. '17 = 102.7	Nov. '17 = 103.0
CPI value of output, \$ billions	Dec. '17 = 1,962.9	Nov. '17 = 1,944.5	Oct. '17 = 1,889.1
CPI operating rate, %	Jan. '18 = 76.7	Dec. '17 = 76.8	Nov. '17 = 77.0
Producer prices, industrial chemicals (1982 = 100)	Jan. '18 = 267.2	Dec. '17 = 269.8	Nov. '17 = 262.2
Industrial Production in Manufacturing (2012=100)*	Jan. '18 = 104.8	Dec. '17 = 104.7	Nov. '17 = 104.8
Hourly earnings index, chemical & allied products (1992 = 100)	Jan. '18 = 187.2	Dec. '17 = 183.9	Nov. '17 = 182.2
Productivity index, chemicals & allied products (1992 = 100)	Jan. '18 = 100.9	Dec. '17 = 102.5	Nov. '17 = 102.0



*Due to discontinuance, the Index of Industrial Activity has been replaced by the Industrial Production in Manufacturing index from the U.S. Federal Reserve Board.
 †For the current month's CPI output index values, the base year was changed from 2000 to 2012
 Current business indicators provided by Global Insight, Inc., Lexington, Mass.

CURRENT TRENDS

The preliminary value for the December CE Plant Cost Index (CEPCI; top; most recent available) decreased compared to the previous month's value for the second consecutive month. Decreases in the Equipment and Buildings subindices for December 2017 offset small increases in the Construction Labor and Engineering & Supervision subindices. Within the Equipment subindex, a number of equipment classes saw decreases, with the largest being in Pipes, Valves and Fittings. The overall monthly CEPCI value for December 2017 stands at 4.0% higher than the corresponding value from December 2016. Meanwhile, the latest Current Business Indicators (CBI; middle) for January 2018 showed slight gain in the CPI Output Index.

FREE On Demand Webinars

Learn about the industry's critical topics by viewing the latest On Demand webinars.

For a list of FREE webinars, visit chemengonline.com/webcasts

APÊNDICE B

Balanco de massa, energia e cálculo da viabilidade econômica para as três trajetórias nas seguintes alimentações: 13,75 mols, 137,50 mols, 1.375,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) por hora.

Figura B-1 – Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 1º núcleo com base de cálculo de 13,75 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) na trajetória 1.

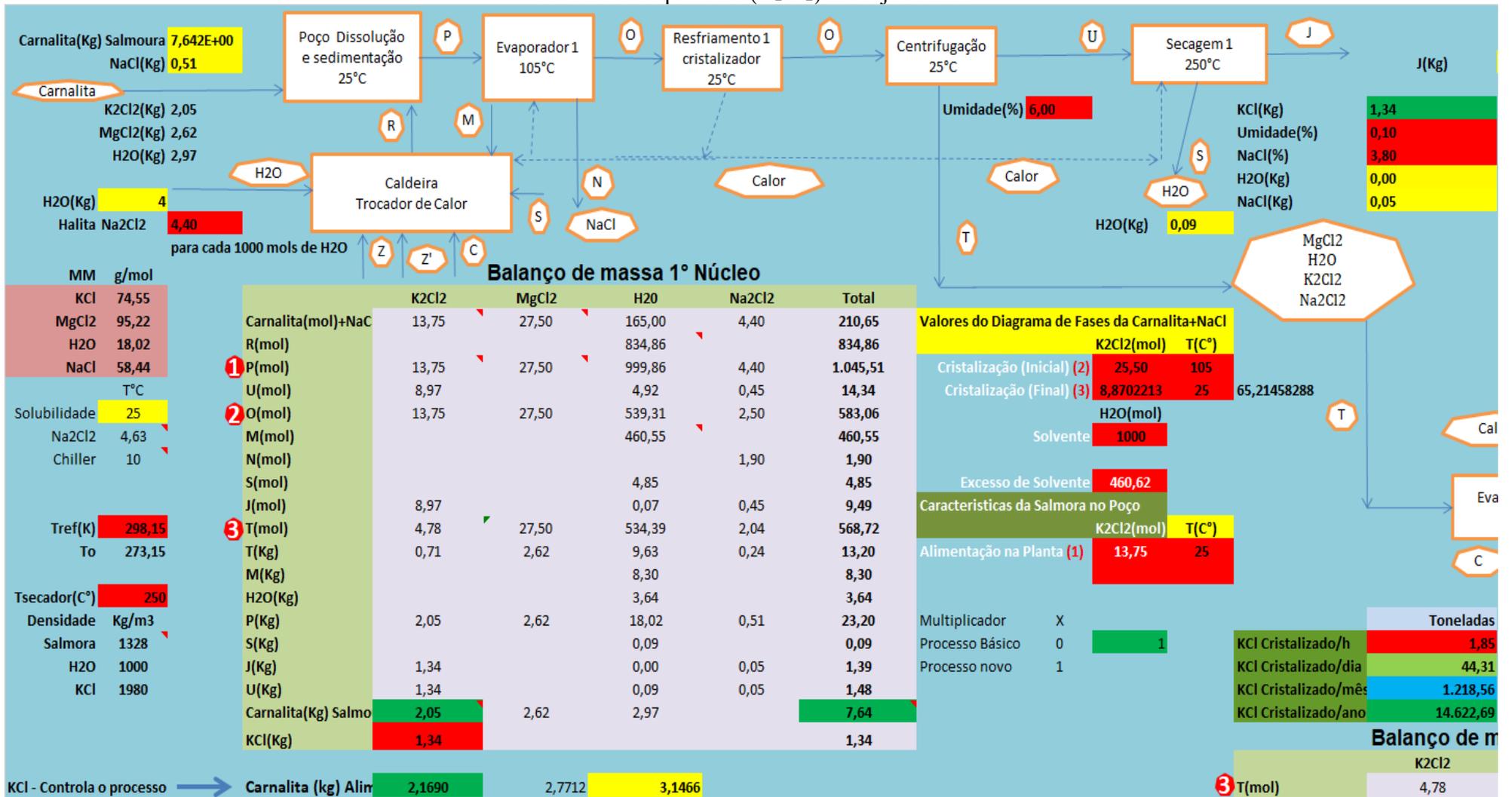


Figura B-2 – Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 1º núcleo com base de cálculo de 137,50 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) na trajetória 1.

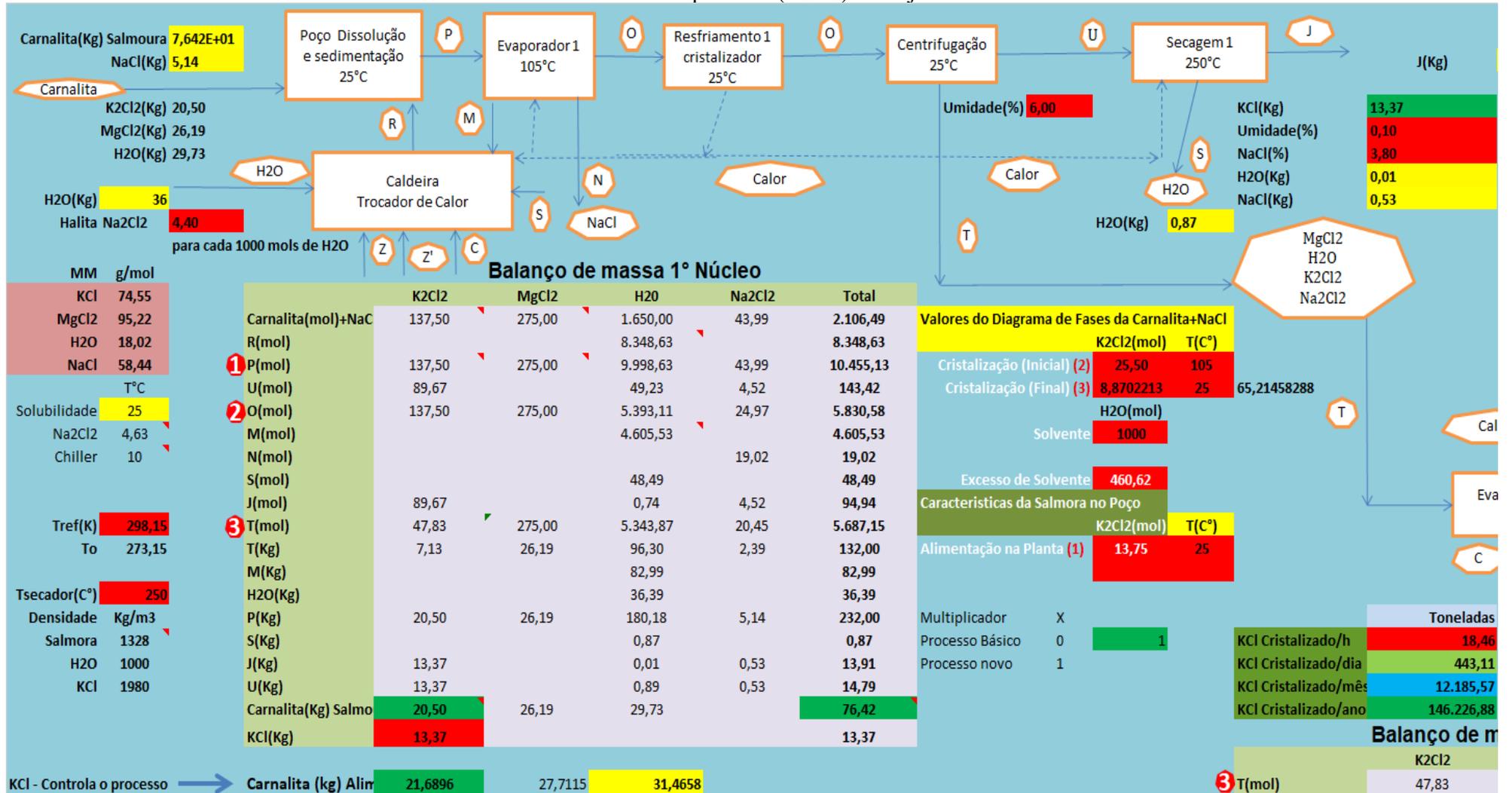


Figura B-3 – Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 1º núcleo com base de cálculo de 1.375,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) na trajetória 1.

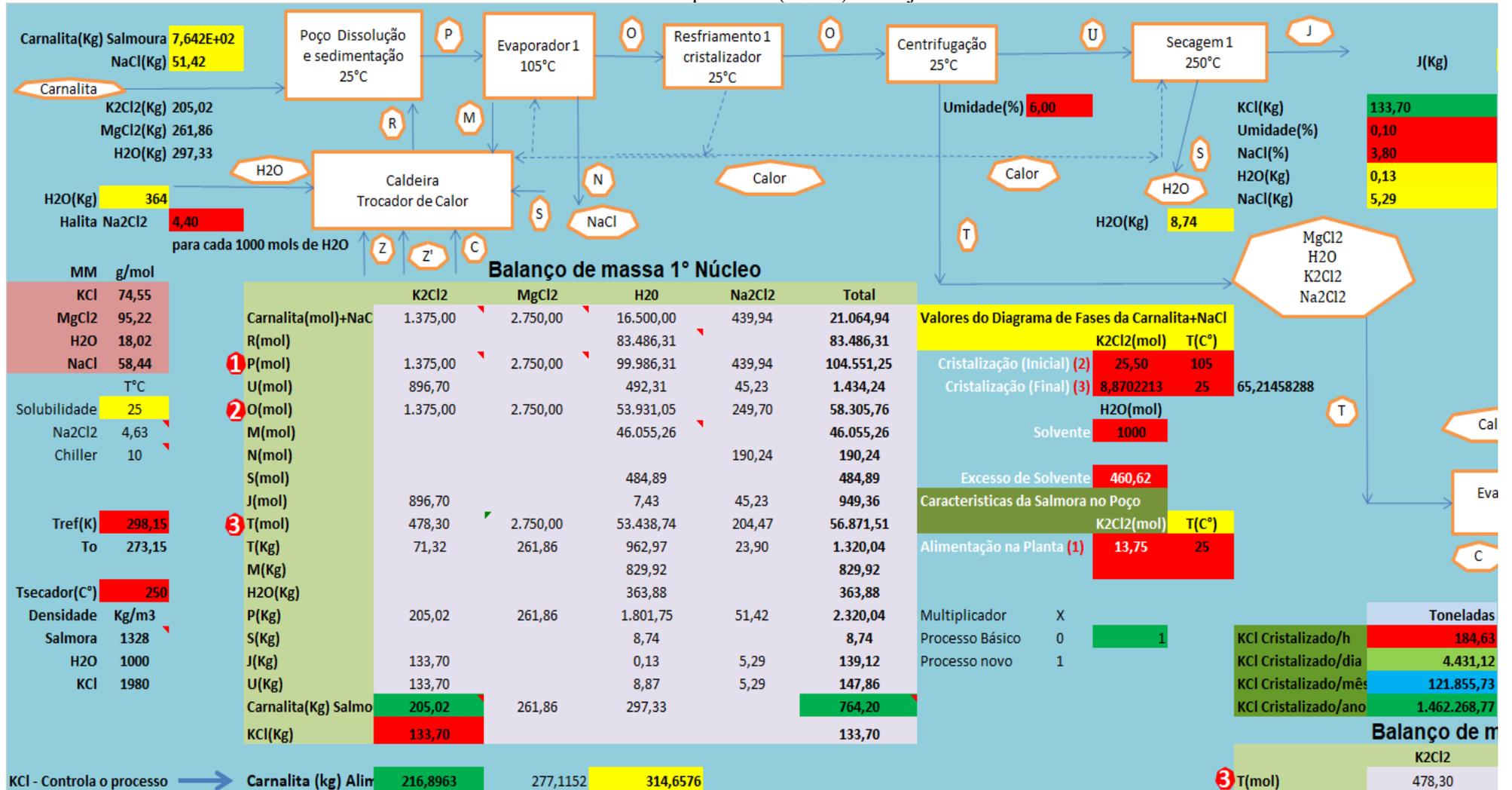


Figura B-4 – Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 1º núcleo com base de cálculo de 13,75 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) na trajetória 2.

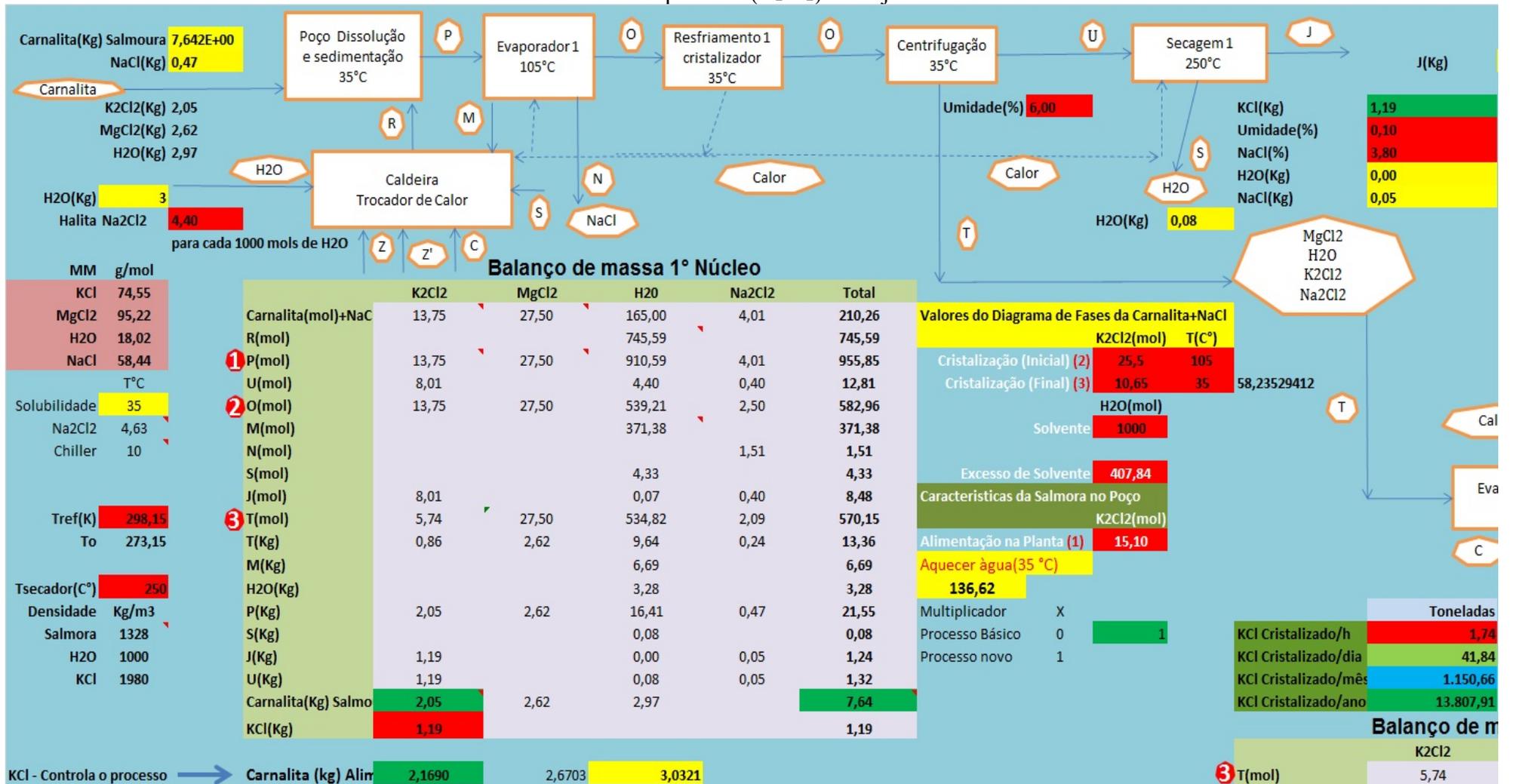


Figura B-5 – Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 1º núcleo com base de cálculo de 137,50 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) na trajetória 2.

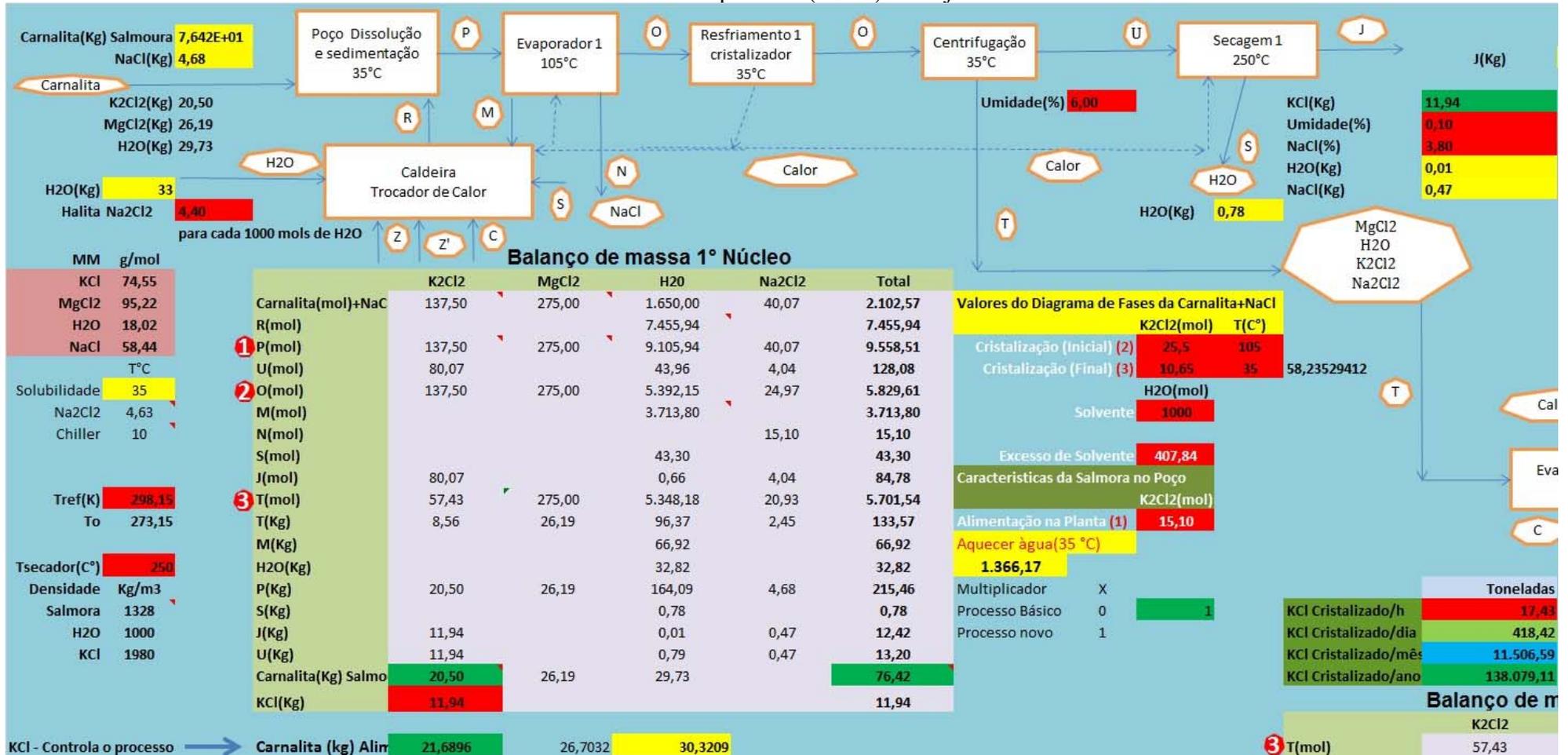


Figura B-6 – Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 1º núcleo com base de cálculo de 1.375,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) na trajetória 2.

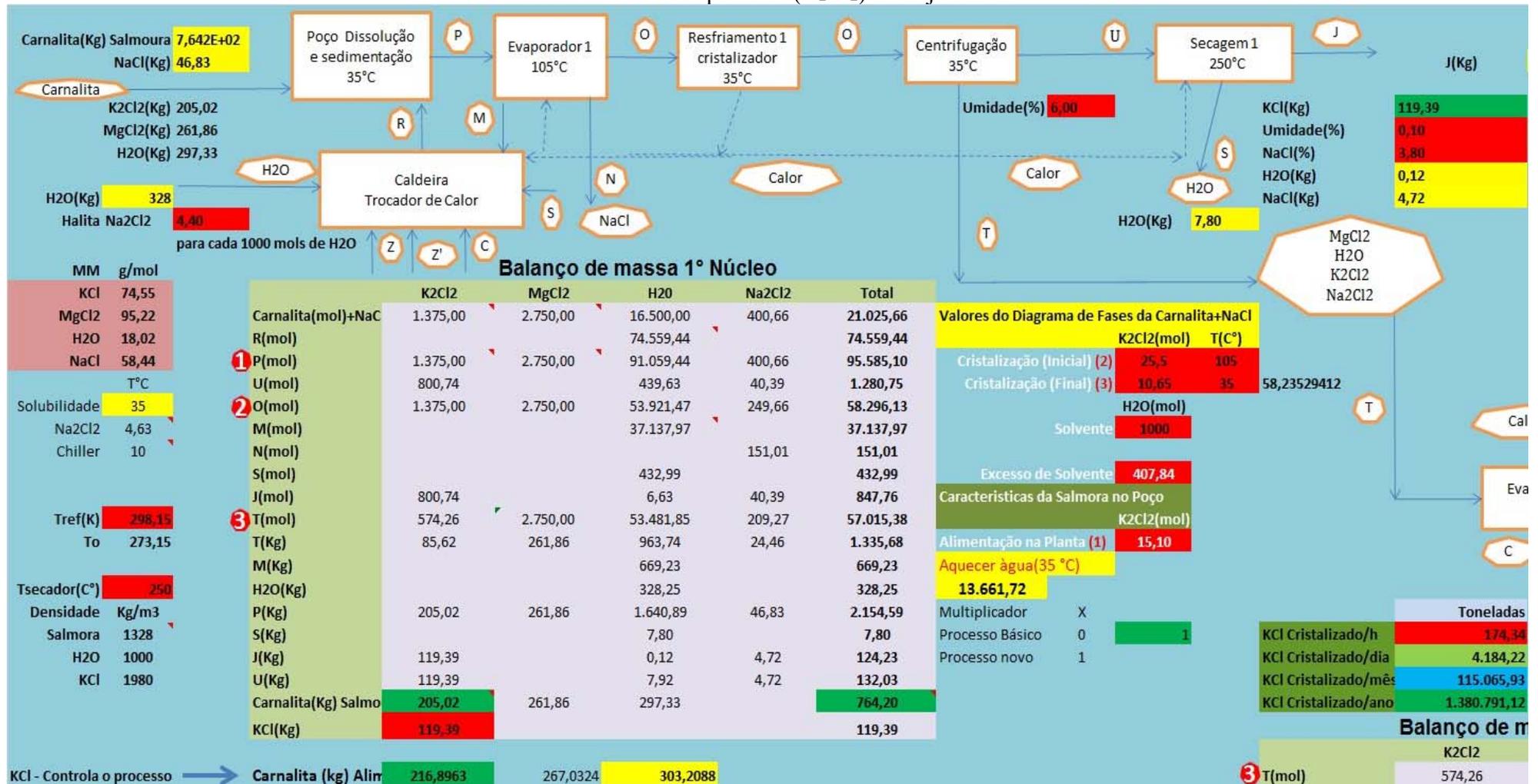


Figura B-7 – Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 1º núcleo com base de cálculo de 13,75 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) na trajetória 3.

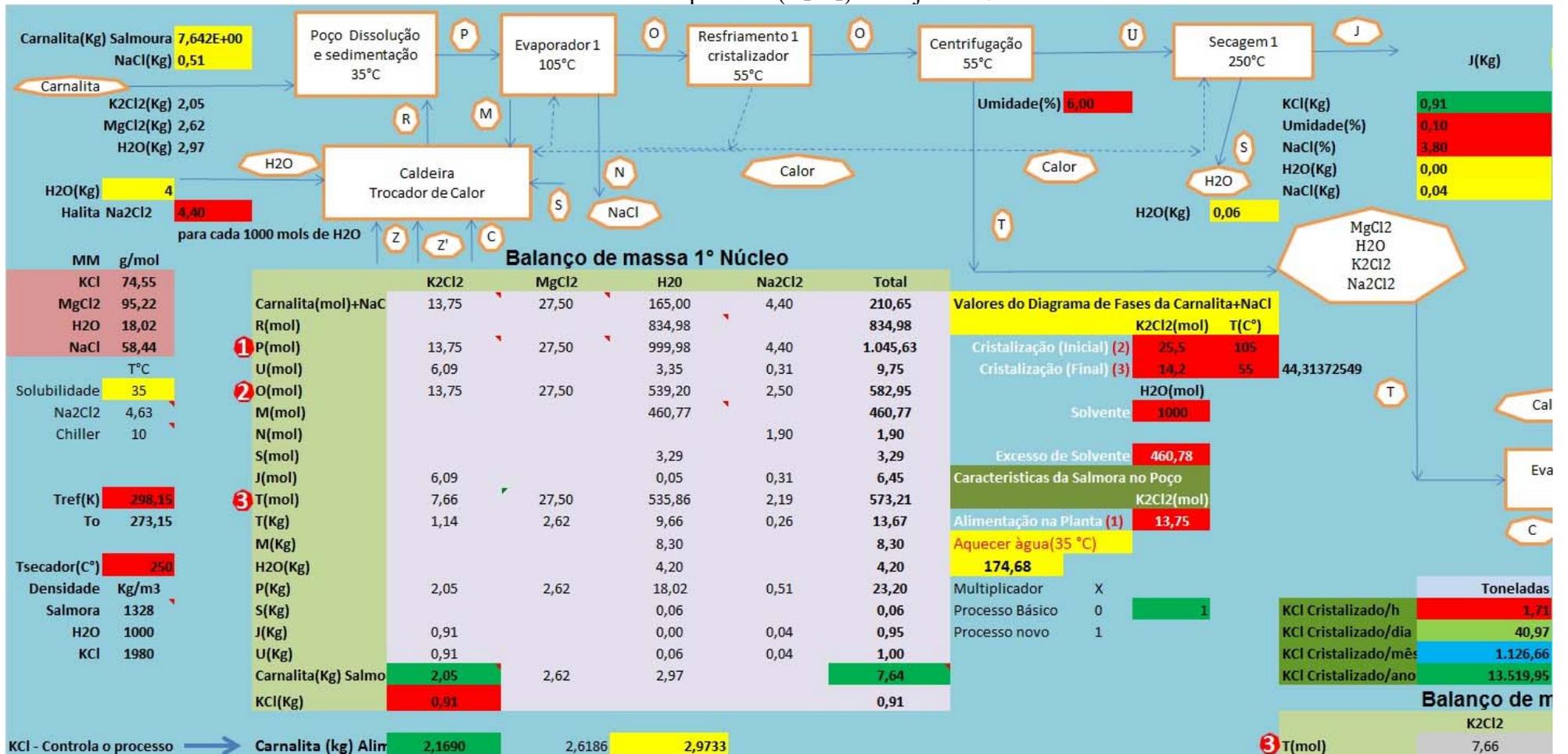


Figura B-8 – Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 1º núcleo com base de cálculo de 137,50 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) na trajetória 3.

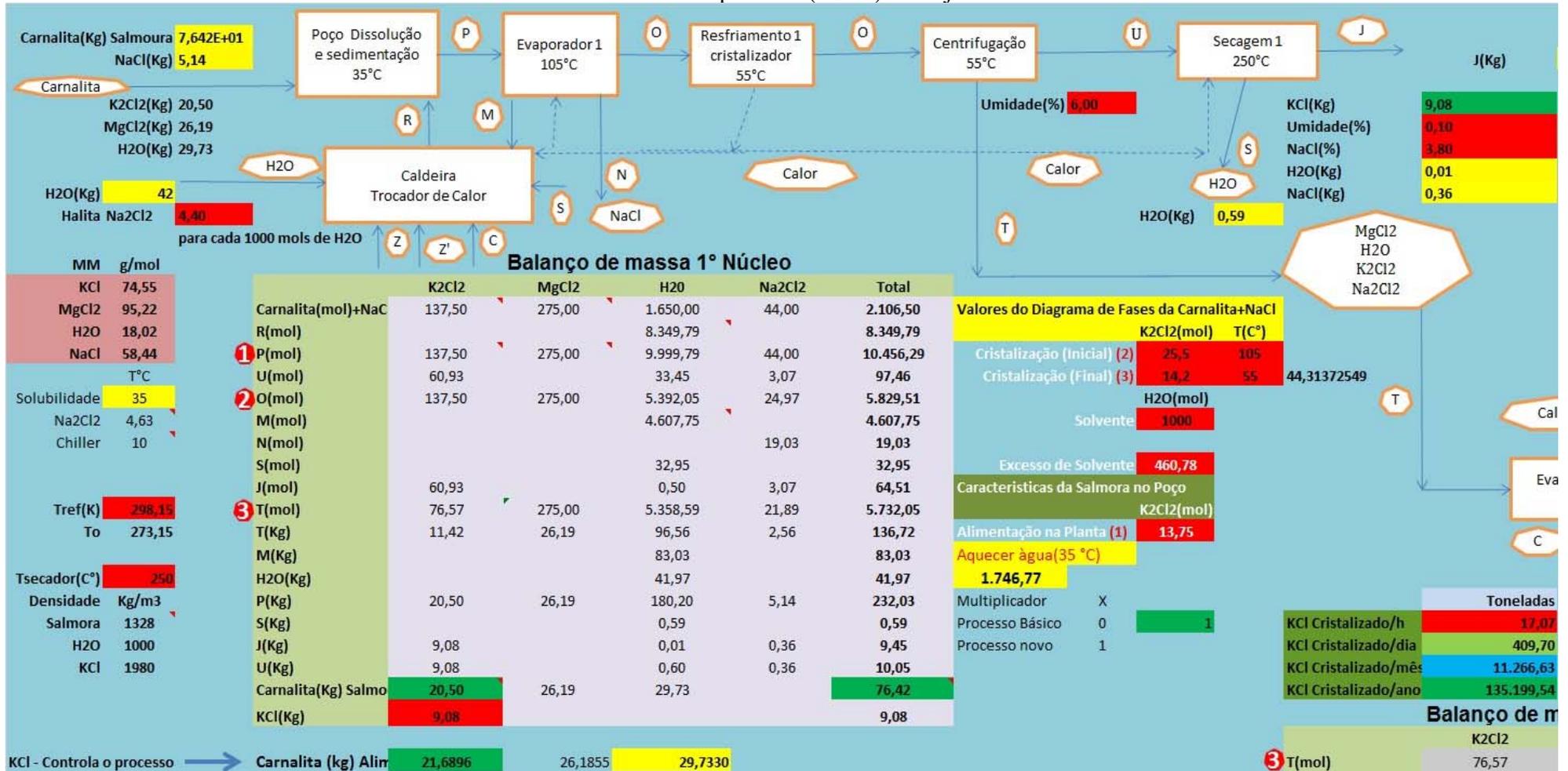


Figura B-9 – Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 1º núcleo com base de cálculo de 1.375,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) na trajetória 3.

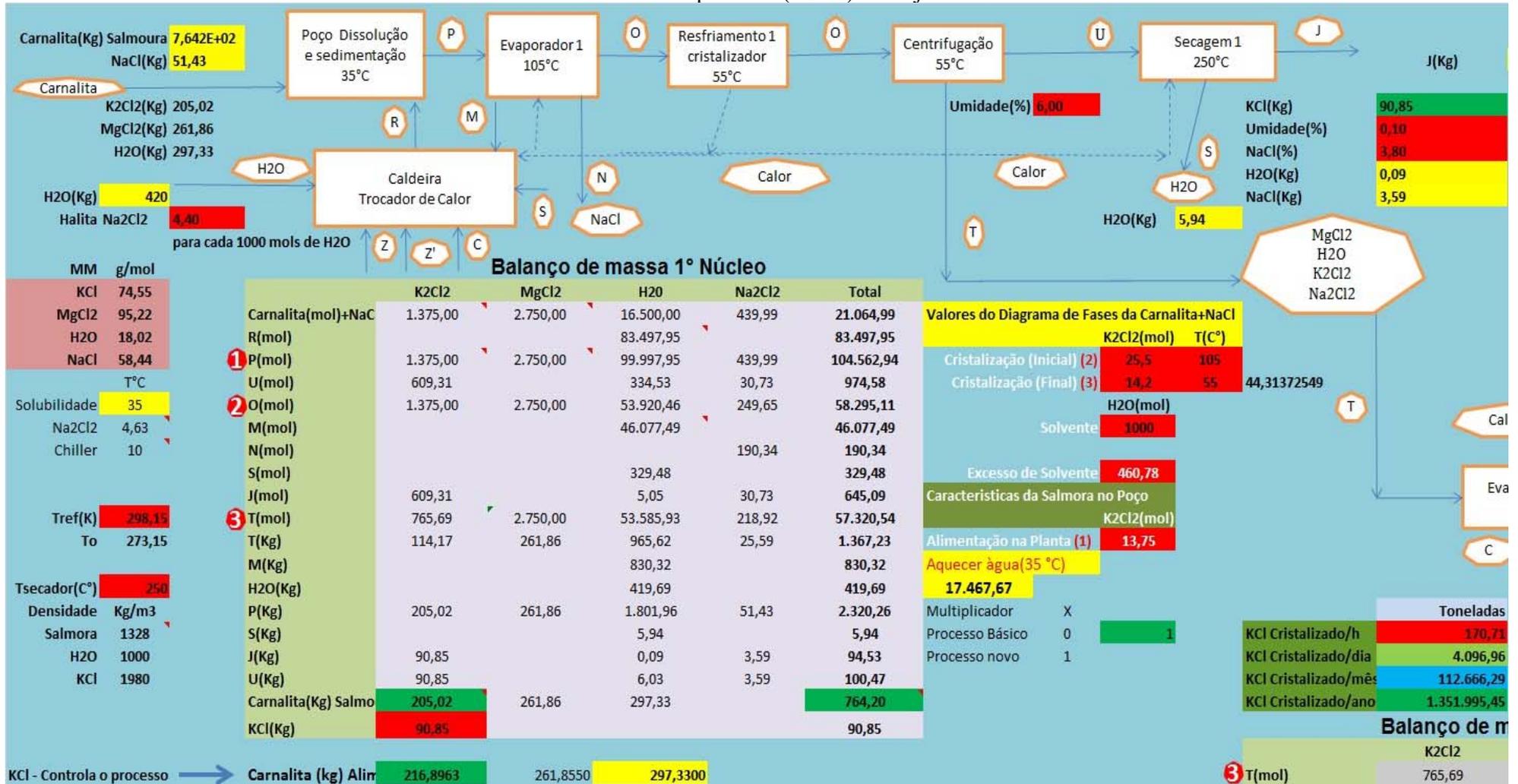


Figura B-10 – Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 2º núcleo com base de cálculo de 13,75 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) no 1º núcleo – Trajetória 1.

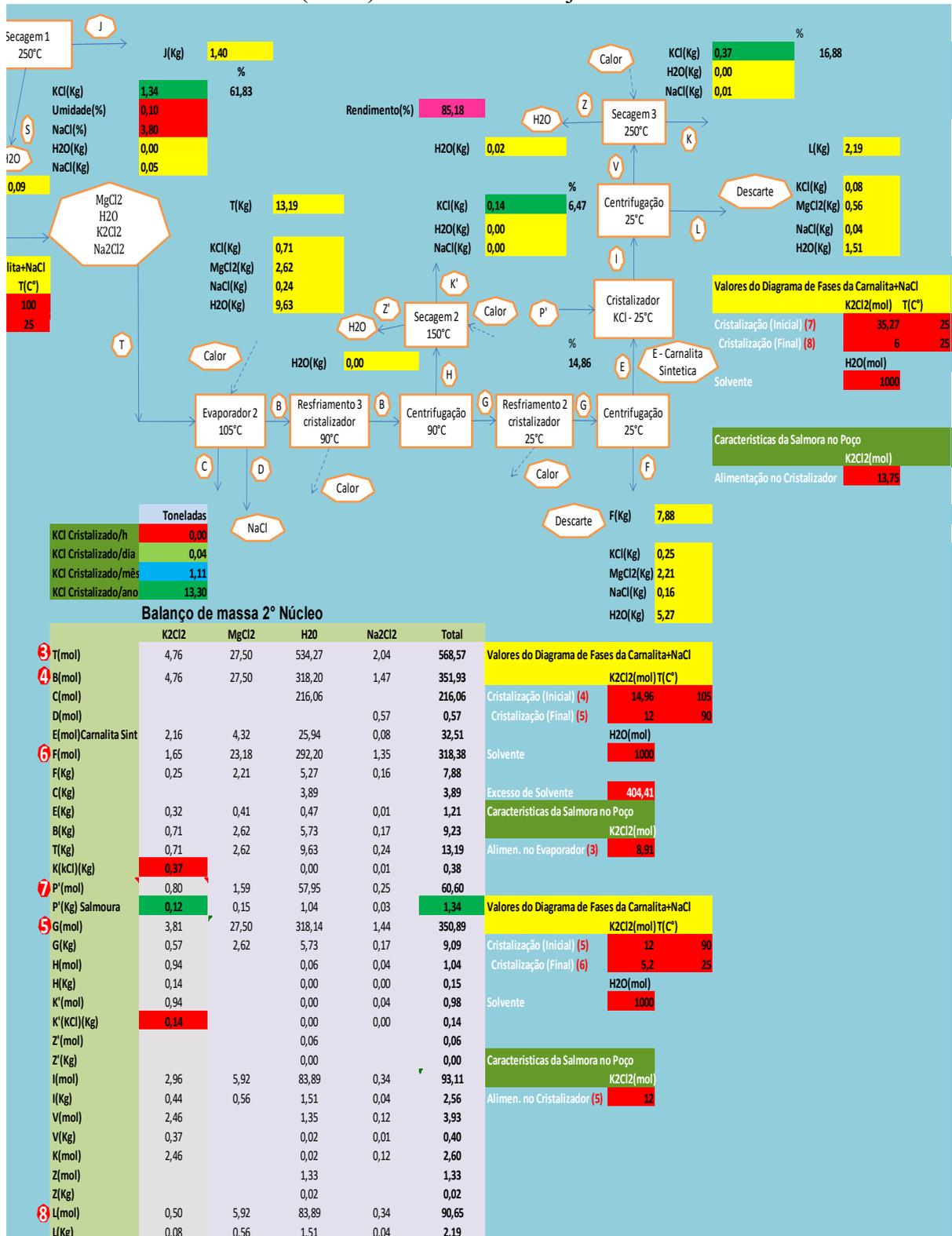


Figura B-12 – Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 2º núcleo com base de cálculo de 1.375,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) no 1º núcleo – Trajetória 1.

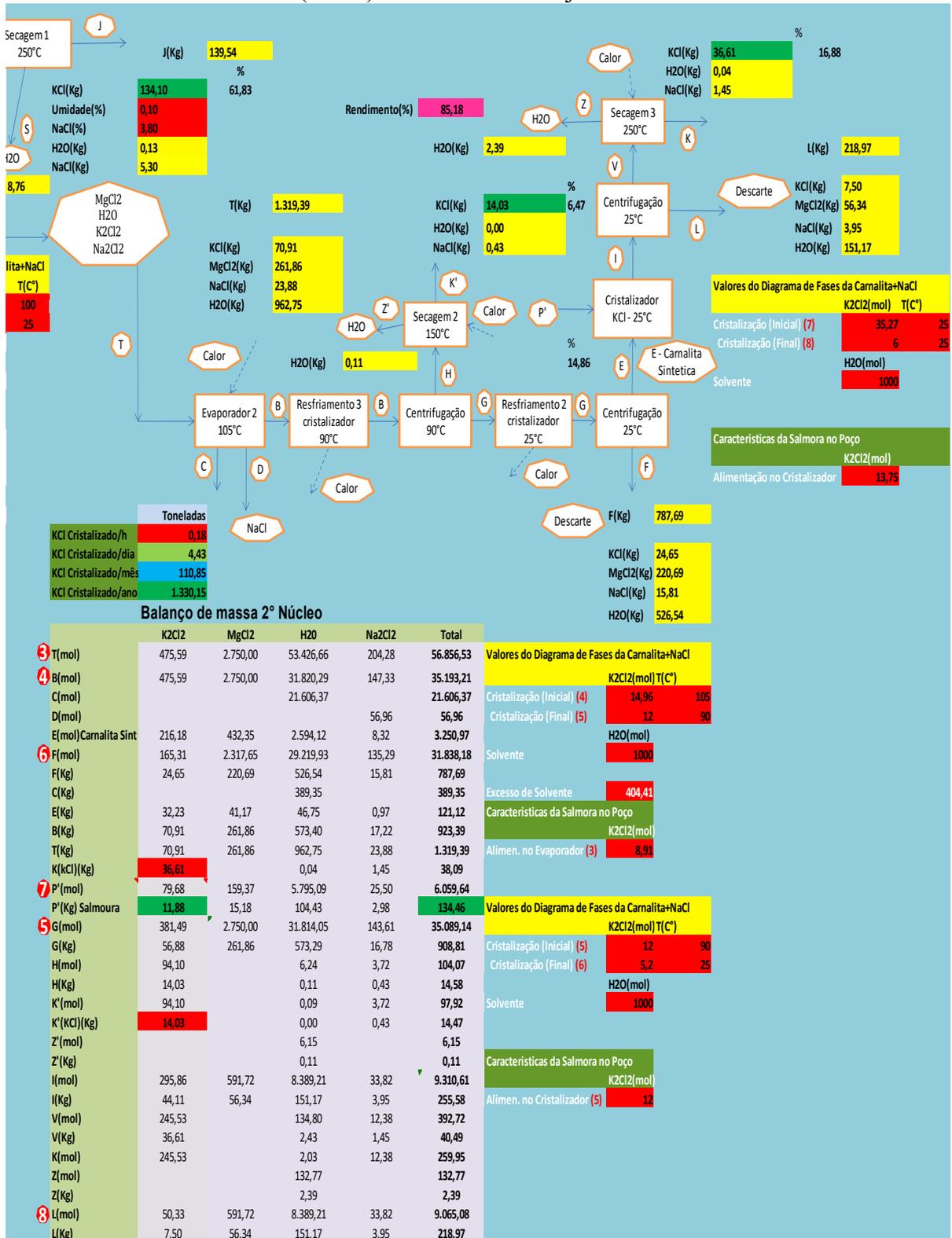


Figura B-13 – Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 2º núcleo com base de cálculo de 13,75 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) no 1º núcleo – Trajetória 2.

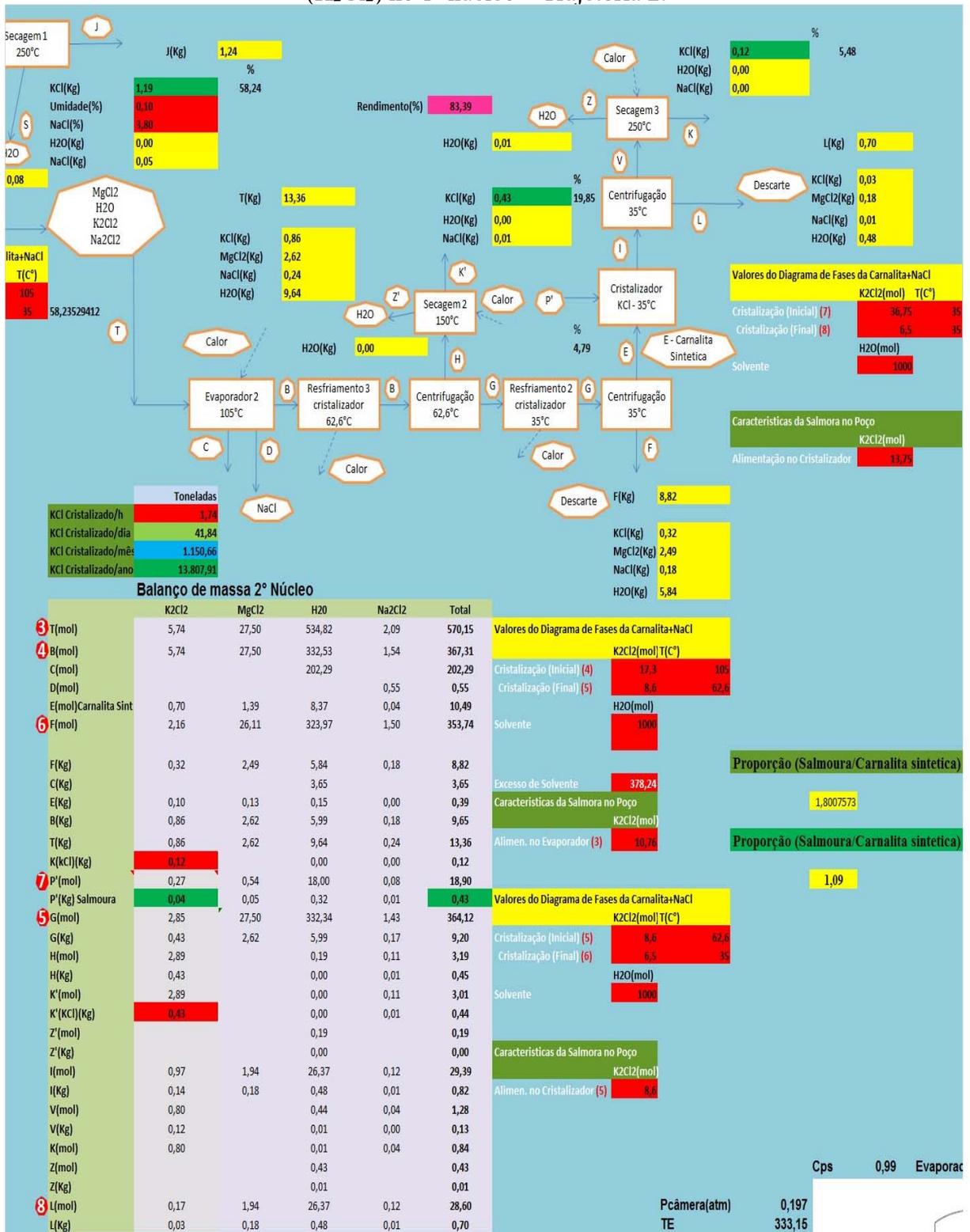


Figura B-14 – Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 2º núcleo com base de cálculo de 137,50 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) no 1º núcleo – Trajetória 2.

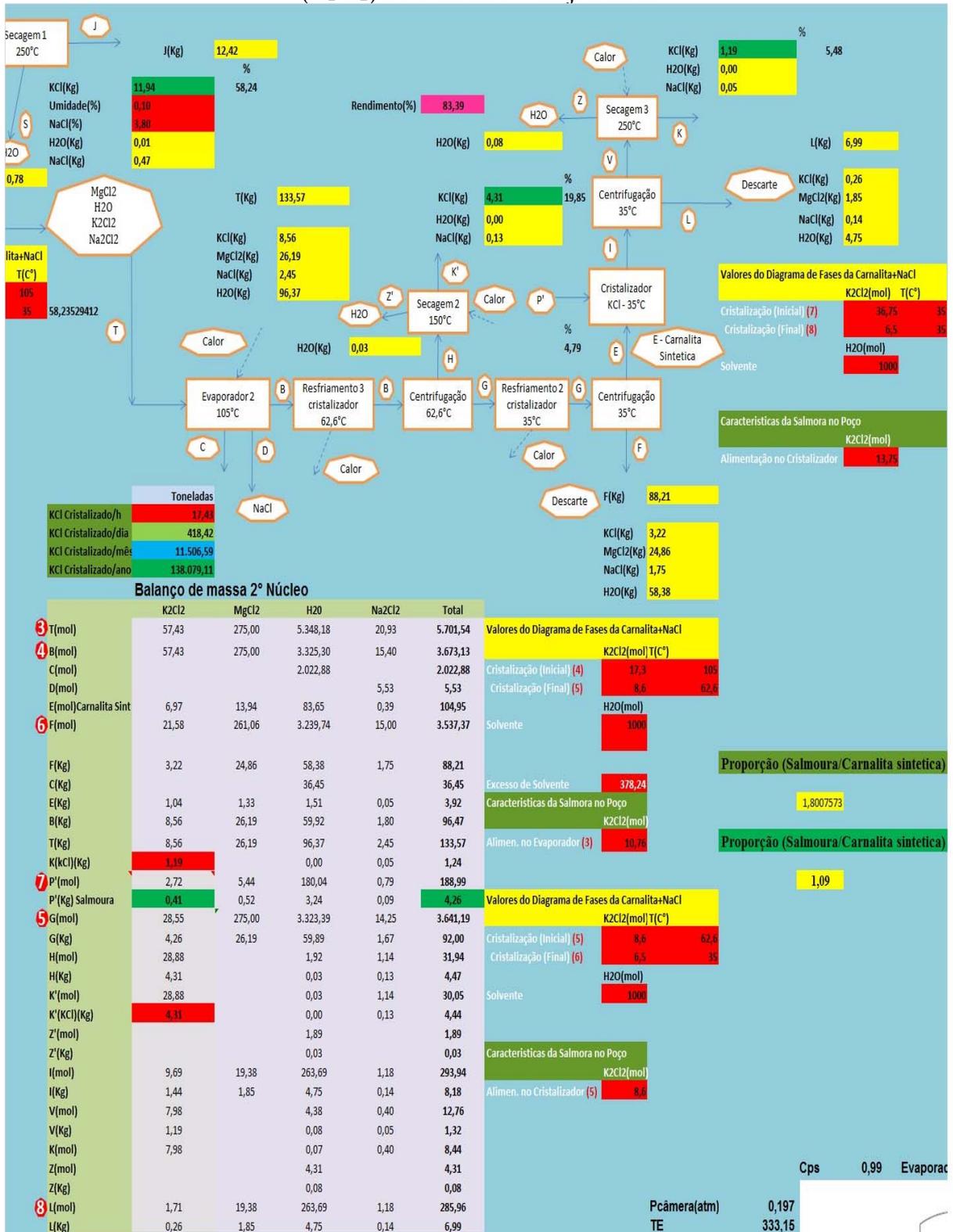


Figura B-16 – Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 2º núcleo com base de cálculo de 13,75 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) no 1º núcleo – Trajetória 3.

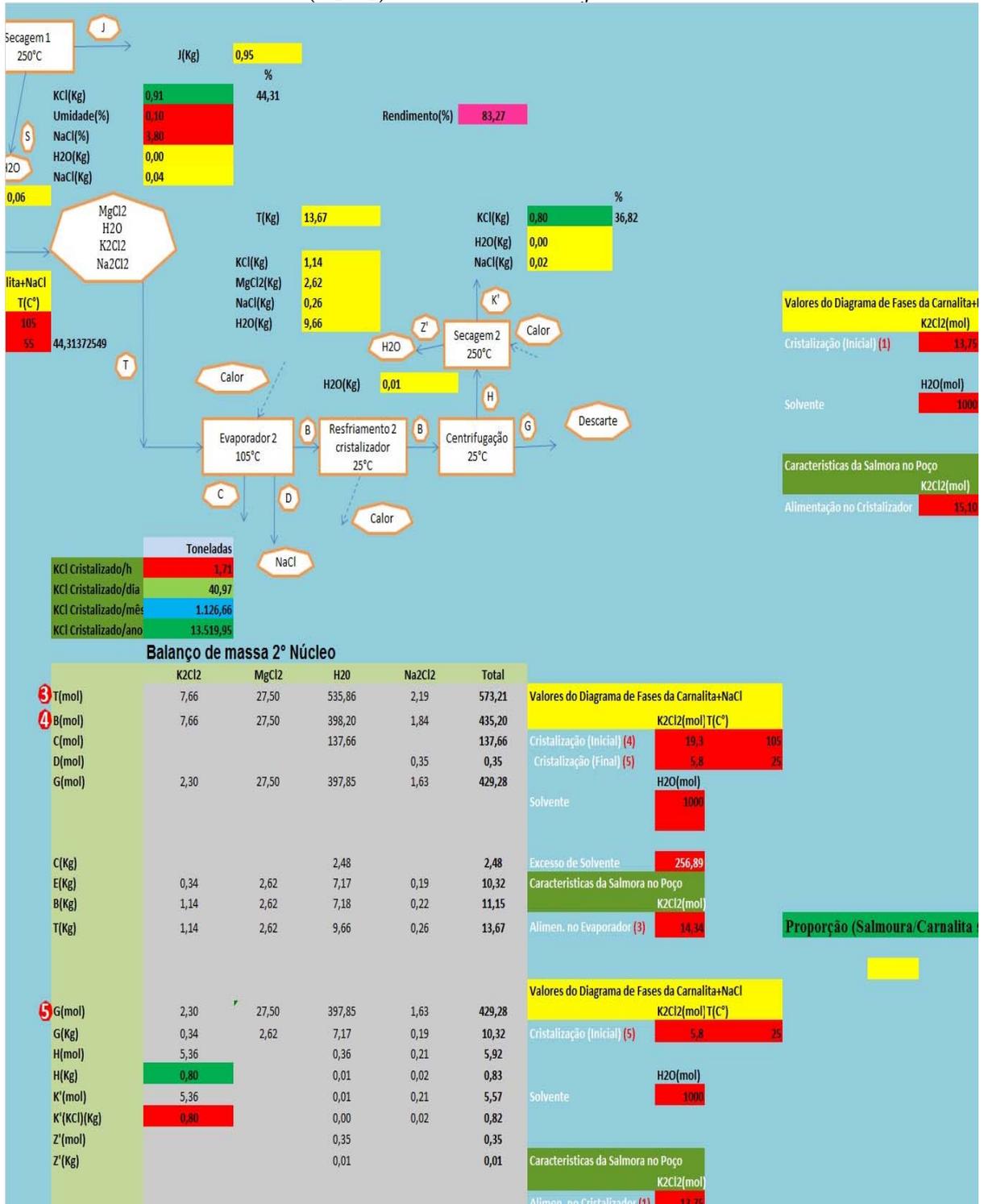


Figura B-17 – Balanço material e fluxograma do processo de cristalização do cloreto de potássio (KCl) para o 2º núcleo com base de cálculo de 137,50 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) no 1º núcleo – Trajetória 3.



Figura B-19– Balanço de energia do processo com base de cálculo de 13,75 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) – Trajetória 1.

Balanço de Energia 1° Núcleo							
ΔH(kJ)	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	Solução	Na ₂ Cl ₂	T(K)	Total	Tempo(h)
Dissolução	1995,95	3852,75	0,00	34,14	298,15	5882,84	1,00
Resfriamento 1	-1305,59		-3370,49	-3,52	298,15	-4679,59	1,00
Secador 1	202,37		83,33	10,41	523,15	296,11	1,00
Evaporador 1			5983,76		373,15	5983,76	1,00
Total(KJ)	892,73	3852,75	2696,60	41,03		7483,12	
Total(Kcal)	213,27	920,39	644,20	9,80		1787,65	
Balanço de Energia 2° Núcleo							
ΔH(kJ)	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	Solução	Na ₂ Cl ₂	T(K)	Total	Tempo(h)
Resfriamento 3	-313,80		-402,93	-0,29	363,15	-717,02	1,00
Resfriamento 2	-136,60		-1736,19	-0,65	298,15	-1873,44	1,00
Secador 2	15,06		0,75	1,02	523,15	539,97	1,00
Secador 3	55,24		22,75	30,94	523,15	632,08	1,00
Evaporador 2			3452,18		378,15	3452,18	1,00
Total(KJ)	-380,10		1336,56	31,02		2033,78	
Total(Kcal)	-90,80		319,29	7,41		485,85	

Figura B-20 – Balanço de energia do processo com base de cálculo de 137,50 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) – Trajetória 1.

Balanço de Energia 1° Núcleo							
ΔH(kJ)	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	Solução	Na ₂ Cl ₂	T(K)	Total	Tempo(h)
Dissolução	19959,50	38527,50	0,00	341,43	298,15	58828,43	1,00
Resfriamento 1	-13055,86		-33704,87	-35,21	298,15	-46795,93	1,00
Secador 1	2023,68		833,29	104,12	523,15	2961,08	1,00
Evaporador 1			59837,59		373,15	59837,59	1,00
Total(KJ)	8927,32	38527,50	26966,01	410,35		74831,17	
Total(Kcal)	2132,66	9203,89	6441,95	98,03		17876,53	
Balanço de Energia 2° Núcleo							
ΔH(kJ)	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	Solução	Na ₂ Cl ₂	T(K)	Total	Tempo(h)
Resfriamento 3	-3138,02		-4029,31	-2,89	363,15	-7170,22	1,00
Resfriamento 2	-1365,96		-17361,94	-6,46	298,15	-18734,36	1,00
Secador 2	150,56		7,49	10,19	523,15	691,39	1,00
Secador 3	552,44		227,48	309,37	523,15	1612,44	1,00
Evaporador 2			34521,84		378,15	34521,84	1,00
Total(KJ)	-3800,98		13365,56	310,22		10921,10	
Total(Kcal)	-908,02		3192,92	74,11		2608,96	

Figura B-21 – Balanço de energia do processo com base de cálculo de 1.375,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) – Trajetória 1.

Balanço de Energia 1° Núcleo							
$\Delta H(kJ)$	K_2Cl_2	$MgCl_2$	Solução	Na_2Cl_2	T(K)	Total	Tempo(h)
Dissolução	199595,01	385275,01	0,00	3414,33	298,15	588284,35	1,00
Resfriamento 1	-130558,62		-337048,68	-352,05	298,15	-467959,35	1,00
Secador 1	20236,77		8332,89	1041,18	523,15	29610,84	1,00
Evaporador 1			598375,85		373,15	598375,85	1,00
Total(KJ)	89273,16	385275,01	269660,07	4103,46		748311,70	
Total(Kcal)	21326,60	92038,94	64419,51	980,28		178765,34	

Balanço de Energia 2° Núcleo							
$\Delta H(kJ)$	K_2Cl_2	$MgCl_2$	Solução	Na_2Cl_2	T(K)	Total	Tempo(h)
Resfriamento 3	-31380,18		-40293,14	-28,87	363,15	-71702,19	1,00
Resfriamento 2	-13659,61		-173619,40	-64,55	298,15	-187343,57	1,00
Secador 2	1505,61		74,93	101,90	523,15	2205,58	1,00
Secador 3	5524,42		2274,79	3093,72	523,15	11416,08	1,00
Evaporador 2			345218,43		378,15	345218,43	1,00
Total(KJ)	-38009,75		133655,61	3102,19		99794,35	
Total(Kcal)	-9080,21		31929,20	741,09		23840,03	

Figura B-22 – Balanço de energia do processo com base de cálculo de 13,75 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) – Trajetória 2.

Balanço de Energia 1° Núcleo							
$\Delta H(kJ)$	K_2Cl_2	$MgCl_2$	Solução	Na_2Cl_2	T(K)	Total	Tempo(h)
Dissolução	1.995,95	3.852,75	730,21	31,09	308,15	6.610,00	1,00
Resfriamento 1	-1.162,35		-3.145,84	-3,13	308,15	-4.311,32	1,00
Secador 1	172,16		247,16	8,86	523,15	428,18	1,00
Chiller			655,83		283,15	655,83	1,00
Evaporador 1			4.189,34		378,15	4.189,34	1,00
Total(KJ)	1.005,76	3.852,75	2.676,70	36,81		7.708,64	
Total(Kcal)	240,27	920,39	639,44	8,79		1.841,53	

Balanço de Energia 2° Núcleo							
$\Delta H(kJ)$	K_2Cl_2	$MgCl_2$	Solução	Na_2Cl_2	T(K)	Total	Tempo(h)
Resfriamento 3	-101,19		-1.191,21	-0,89	335,75	-1.293,29	1,00
Resfriamento 2	-419,21		-762,59	-0,30	308,15	-1.182,10	1,00
Secador 2	54,12		10,38	3,66	523,15	68,16	1,00
Secador 3	17,15		24,62	9,60	523,15	51,37	1,00
Chiller			409,63		283,15	409,63	1,00
Evaporador 2			2.517,87		378,15	2.517,87	1,00
Total(KJ)	-449,13		1.008,70	12,08		571,64	
Total(Kcal)	-107,29		240,97	2,89		136,56	

Figura B-23 – Balanço de energia do processo com base de cálculo de 137,50 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) – Trajetória 2.

Balanço de Energia 1° Núcleo							
ΔH(kJ)	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	Solução	Na ₂ Cl ₂	T(K)	Total	Tempo(h)
Dissolução	19.959,50	38.527,50	7.302,06	310,91	308,15	66.099,97	1,00
Resfriamento 1	-11.623,47		-31.458,41	-31,34	308,15	-43.113,23	1,00
Secador 1	1.721,58		2.471,62	88,58	523,15	4.281,78	1,00
Chiller			6.558,31		283,15	6.558,31	1,00
Evaporador 1			41.893,41		378,15	41.893,41	1,00
Total(KJ)	10.057,61	38.527,50	26.766,99	368,15		77.086,42	
Total(Kcal)	2.402,68	9.203,89	6.394,41	87,95		18.415,29	
Balanço de Energia 2° Núcleo							
ΔH(kJ)	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	Solução	Na ₂ Cl ₂	T(K)	Total	Tempo(h)
Resfriamento 3	-1.011,89		-11.912,12	-8,86	335,75	-12.932,87	1,00
Resfriamento 2	-4.192,11		-7.625,86	-3,01	308,15	-11.820,97	1,00
Secador 2	541,20		103,77	36,63	523,15	681,59	1,00
Secador 3	171,47		246,18	96,03	523,15	513,68	1,00
Chiller			4.096,34		283,15	4.096,34	1,00
Evaporador 2			25.178,67		378,15	25.178,67	1,00
Total(KJ)	-4.491,32		10.086,98	120,79		5.716,44	
Total(Kcal)	-1.072,94		2.409,69	28,86		1.365,61	

Figura B-24 – Balanço de energia do processo com base de cálculo de 1.375,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) – Trajetória 2.

Balanço de Energia 1° Núcleo							
ΔH(kJ)	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	Solução	Na ₂ Cl ₂	T(K)	Total	Tempo(h)
Dissolução	199.595,01	385.275,01	73.020,57	3.109,13	308,15	660.999,72	1,00
Resfriamento 1	-116.234,74		-314.584,12	-313,43	308,15	-431.132,29	1,00
Secador 1	17.215,81		24.716,24	885,76	523,15	42.817,80	1,00
Chiller			65.583,14		283,15	65.583,14	1,00
Evaporador 1			418.934,09		378,15	418.934,09	1,00
Total(KJ)	100.576,08	385.275,01	267.669,93	3.681,46		770.864,20	
Total(Kcal)	24.026,77	92.038,94	63.944,08	879,47		184.152,94	
Balanço de Energia 2° Núcleo							
ΔH(kJ)	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	Solução	Na ₂ Cl ₂	T(K)	Total	Tempo(h)
Resfriamento 3	-10.118,88		-119.121,17	-88,61	335,75	-129.328,65	1,00
Resfriamento 2	-41.921,06		-76.258,60	-30,05	308,15	-118.209,71	1,00
Secador 2	5.411,96		1.037,67	366,29	523,15	6.815,92	1,00
Secador 3	1.714,73		2.461,79	960,26	523,15	5.136,77	1,00
Chiller			40.963,37		283,15	40.963,37	1,00
Evaporador 2			251.786,70		378,15	251.786,70	1,00
Total(KJ)	-44.913,24		100.869,76	1.207,88		57.164,40	
Total(Kcal)	-10.729,39		24.096,93	288,55		13.656,09	

Figura B-25– Balanço de energia do processo com base de cálculo de 13,75 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) – Trajetória 3.

Balanço de Energia 1° Núcleo							
ΔH(kJ)	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	Solução	Na ₂ Cl ₂	T(K)	Total	Tempo(h)
Dissolução	1.995,95	3.852,75	797,83	34,14	308,15	6.680,68	1,00
Resfriamento 1	-884,48		-2.246,99	-2,39	328,15	-3.133,86	1,00
Secador 1	118,82		183,06	6,11	523,15	307,99	1,00
Chiller			655,82		283,15	655,82	1,00
Evaporador 1			4.683,94		378,15	4.683,94	1,00
Total(KJ)	1.230,29	3.852,75	4.073,66	37,87		9.369,24	
Total(Kcal)	293,91	920,39	973,16	9,05		2.238,23	
Balanço de Energia 2° Núcleo							
ΔH(kJ)	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	Solução	Na ₂ Cl ₂	T(K)	Total	Tempo(h)
Resfriamento 2	-334,02		-2.668,22	-1,64	298,15	-3.003,88	1,00
Secador 2	120,51		20,25	8,16	523,15	148,91	1,00
Chiller			482,94		283,15	482,94	1,00
Evaporador 2			2.380,57		378,15	2.380,57	1,00
Total(KJ)	-213,51		215,54	6,51		8,54	
Total(Kcal)	-51,01		51,49	1,56		2,04	

Figura B-26 – Balanço de energia do processo com base de cálculo de 137,50 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) – Trajetória 3.

Balanço de Energia 1° Núcleo							
ΔH(kJ)	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	Solução	Na ₂ Cl ₂	T(K)	Total	Tempo(h)
Dissolução	19.959,50	38.527,50	7.978,34	341,43	308,15	66.806,78	1,00
Resfriamento 1	-8.844,80		-22.469,91	-23,85	328,15	-31.338,56	1,00
Secador 1	1.188,16		1.830,58	61,13	523,15	3.079,88	1,00
Chiller			6.558,20		283,15	6.558,20	1,00
Evaporador 1			46.839,36		378,15	46.839,36	1,00
Total(KJ)	12.302,86	38.527,50	40.736,58	378,71		93.692,42	
Total(Kcal)	2.939,05	9.203,89	9.731,62	90,47		22.382,33	
Balanço de Energia 2° Núcleo							
ΔH(kJ)	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	Solução	Na ₂ Cl ₂	T(K)	Total	Tempo(h)
Resfriamento 2	-3.340,17		-26.682,17	-16,43	298,15	-30.038,77	1,00
Secador 2	1.205,06		202,46	81,56	523,15	1.489,09	1,00
Chiller			4.829,39		283,15	4.829,39	1,00
Evaporador 2			23.805,68		378,15	23.805,68	1,00
Total(KJ)	-2.135,11		2.155,37	65,13		85,39	
Total(Kcal)	-510,06		514,90	15,56		20,40	

Figura B-27 – Balanço de energia do processo com base de cálculo de 1.375,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) – Trajetória 3.

Balanço de Energia 1° Núcleo							
$\Delta H(kJ)$	K_2Cl_2	$MgCl_2$	Solução	Na_2Cl_2	T(K)	Total	Tempo(h)
Dissolução	199.595,01	385.275,01	79.783,45	3.414,33	308,15	668.067,80	1,00
Resfriamento 1	-88.447,98		-224.699,12	-238,50	328,15	-313.385,60	1,00
Secador 1	11.881,62		18.305,85	611,31	523,15	30.798,78	1,00
Chiller			65.582,00		283,15	65.582,00	1,00
Evaporador 1			468.393,60		378,15	468.393,60	1,00
Total(KJ)	123.028,64	385.275,01	407.365,78	3.787,14		936.924,24	
Total(Kcal)	29.390,50	92.038,94	97.316,24	904,72		223.823,28	
Balanço de Energia 2° Núcleo							
$\Delta H(kJ)$	K_2Cl_2	$MgCl_2$	Solução	Na_2Cl_2	T(K)	Total	Tempo(h)
Resfriamento 2	-33.401,70		-266.821,71	-164,34	298,15	-300.387,75	1,00
Secador 2	12.050,63		2.024,64	815,60	523,15	14.890,87	1,00
Chiller			48.293,92		283,15	48.293,92	1,00
Evaporador 2			238.056,85		378,15	238.056,85	1,00
Total(KJ)	-21.351,06		21.553,69	651,26		853,89	
Total(Kcal)	-5.100,59		5.149,00	155,58		203,99	

Figura B-28 – Custo dos equipamentos para alimentação de 13,75 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) para trajetória 1.

Equipamento	CUSTO DOS EQUIPAMENTOS (US\$)		
	Capacidade	matche.com	mhhe.com
Tanque Salmora(m3)	0,02	150,42	
Tanque H2O(m3)	0,00	52,30	
Secador(Kg/h)	2,03	7.612,04	
Cristalizador(m3)	0,05	13.342,48	
Centrífuga(Kg/h)	35,58	2.984,39	
Resfriamento (Chiller)(kg/h)	16,83	47.013,82	
Evaporador(m2)	0,06		8.349,43
Caldeira(kg/h)	15,48	212.502,30	

Figura B-29 – Custo dos equipamentos para alimentação de 137,50 mols cloreto de potássio (K_2Cl_2) para trajetória 1.

Equipamento	CUSTO DOS EQUIPAMENTOS (US\$)		
	Capacidade	matche.com	mhhe.com
Tanque Salmora(m3)	0,18	671,75	
Tanque H2O(m3)	0,04	233,57	
Secador(Kg/h)	20,32	22.724,85	
Cristalizador(m3)	0,50	47.428,18	
Centrífuga(Kg/h)	355,80	13.398,49	
Resfriamento (Chiller)(kg/h)	168,31	47.750,15	
Evaporador(m2)	0,57		28.045,07
Caldeira(kg/h)	154,76	215.933,97	

Figura B-30 – Custo dos equipamentos para alimentação de 1.375,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 1.

Equipamento	Capacidade	CUSTO DOS EQUIPAMENTOS (US\$)	
		matche.com	mhhe.com
Tanque Salmora(m3)	1,85	2.999,90	
Tanque H2O(m3)	0,36	1.043,08	
Secador(Kg/h)	203,24	67.842,36	
Cristalizador(m3)	4,97	168.591,82	
Centrífuga(Kg/h)	3.557,98	60.152,79	
Resfriamento (Chiller)(kg/h)	1.683,09	55.105,86	
Evaporador(m2)	5,66		94.201,23
Caldeira(kg/h)	1.547,60	250.250,73	

Figura B-31 – Custo dos equipamentos para alimentação de 13,75 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 2.

Equipamento	Capacidade	CUSTO DOS EQUIPAMENTOS (US\$)	
		matche.com	mhhe.com
Tanque Salmora(m3)	0,02	139,95	
Tanque H2O(m3)	0,00	48,91	
Secador(Kg/h)	1,90	7.370,98	
Cristalizador(m3)	0,05	13.150,37	
Centrífuga(Kg/h)	34,34	2.916,24	
Resfriamento (Chiller)(kg/h)	17,07	47.014,97	
Evaporador(m2)	0,05		7.736,19
Caldeira (kg/h)	13,39	212.450,84	

Figura B-32 – Custo dos equipamentos para alimentação de 137,50 mols cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 2.

Equipamento	Capacidade	CUSTO DOS EQUIPAMENTOS (US\$)	
		matche.com	mhhe.com
Tanque Salmora(m3)	0,17	624,98	
Tanque H2O(m3)	0,03	218,44	
Secador(Kg/h)	18,99	22.005,20	
Cristalizador(m3)	0,48	46.745,32	
Centrífuga(Kg/h)	343,42	13.092,52	
Resfriamento (Chiller)(kg/h)	170,66	47.761,59	
Evaporador(m2)	0,49		25.985,28
Caldeira (kg/h)	133,87	215.419,40	

Figura B-33 – Custo dos equipamentos para alimentação de 1.375,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 2.

Equipamento	Capacidade	CUSTO DOS EQUIPAMENTOS (US\$)	
		matche.com	mhhe.com
Tanque Salmora(m3)	1,65	2.791,02	
Tanque H2O(m3)	0,33	975,50	
Secador(Kg/h)	189,92	65.693,95	
Cristalizador(m3)	4,84	166.164,45	
Centrífuga(Kg/h)	3.434,16	58.779,13	
Resfriamento (Chiller)(kg/h)	1.706,64	55.220,08	
Evaporador(m2)	4,90		87.282,53
Caldeira (kg/h)	1.338,75	245.105,07	

Figura B-34 – Custo dos equipamentos para alimentação de 13,75 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 3.

Equipamento	Capacidade	CUSTO DOS EQUIPAMENTOS (US\$)	
		matche.com	mhhe.com
Tanque Salmora(m3)	0,02	144,99	
Tanque H2O(m3)	0,00	57,38	
Secador(Kg/h)	1,83	7.250,40	
Cristalizador(m3)	0,07	15.806,70	
Centrífuga(Kg/h)	36,15	3.015,49	
Resfriamento (Chiller) (Kg/h)	18,24	47.020,67	
Evaporador(m2)	0,05		7.919,34
Caldeira (Kg/h)	14,00	212.465,84	

Figura B-35 – Custo dos equipamentos para alimentação de 137,50 mols cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 3.

Equipamento	Capacidade	CUSTO DOS EQUIPAMENTOS (US\$)	
		matche.com	mhhe.com
Tanque Salmora(m3)	0,17	647,51	
Tanque H2O(m3)	0,04	256,27	
Secador(Kg/h)	18,34	21.645,23	
Cristalizador(m3)	0,68	56.187,69	
Centrífuga(Kg/h)	361,50	13.538,11	
Resfriamento (Chiller) (Kg/h)	182,40	47.818,66	
Evaporador(m2)	0,51		26.600,46
Caldeira (Kg/h)	139,96	215.569,38	

Figura B-36 – Custo dos equipamentos para alimentação de 1.375,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 3.

Equipamento	Capacidade	CUSTO DOS EQUIPAMENTOS (US\$)	
		matche.com	mhhe.com
Tanque Salmora(m3)	1,75	2.891,65	
Tanque H2O(m3)	0,42	1.144,43	
Secador(Kg/h)	183,44	64.619,28	
Cristalizador(m3)	6,76	199.729,03	
Centrífuga(Kg/h)	3.614,98	60.779,61	
Resfriamento (Chiller) (Kg/h)	1.824,04	55.789,59	
Evaporador(m2)	5,12		89.348,89
Caldeira (Kg/h)	1.399,62	246.604,87	

Figura B-37 – Custo total da planta no Brasil para alimentação de 13,75 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) trajetória 1.

CUSTO DA PLANTA - BRASIL (US\$)		
Custo total 2014	244.993,35	
Custo total atual (CEPCI)	243.589,99	
Custo de Investimento	998.718,95	
Custo no Brasil	1.219.269,39	
	2014	Dezembro de 2017
CEPCI	576,1	572,8
Fator custo de investimento		4,1
Fator Big Mac		1,22

Figura B-38 – Custo total da planta no Brasil para alimentação de 137,50 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) trajetória 1.

CUSTO DA PLANTA - BRASIL (US\$)		
Custo total 2014	328.435,88	
Custo total atual (CEPCI)	326.554,54	
Custo de Investimento	1.338.873,62	
Custo no Brasil	1.634.541,54	
	2014	Dezembro de 2017
CEPCI	576,1	572,8
Fator custo de investimento		4,1
Fator Big Mac		1,22

Figura B-39 – Custo total da planta no Brasil para alimentação de 1.375,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) trajetória 1.

CUSTO DA PLANTA - BRASIL (US\$)		
Custo total 2014	645.081,92	
Custo total atual (CEPCI)	641.386,78	
Custo de Investimento	2.629.685,79	
Custo no Brasil	3.210.408,07	
	2014	Dezembro de 2017
CEPCI	576,1	572,8
Fator custo de investimento		4,1
Fator Big Mac		1,22

Figura B-40 – Custo total da planta no Brasil para alimentação de 13,75 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) trajetória 2.

CUSTO DA PLANTA - BRASIL (US\$)		
Custo total 2014	243.813,49	
Custo total atual (CEPCI)	242.416,88	
Custo de Investimento	993.909,22	
Custo no Brasil	1.213.397,51	
	2014	Dezembro de 2017
CEPCI	576,1	572,8
Fator custo de investimento		4,1
Fator Big Mac		1,22

Figura B-41 – Custo total da planta no Brasil para alimentação de 137,50 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) trajetória 2.

CUSTO DA PLANTA - BRASIL (US\$)		
Custo total 2014	324.091,13	
Custo total atual (CEPCI)	322.234,68	
Custo de Investimento	1.321.162,18	
Custo no Brasil	1.612.918,83	
	2014	Dezembro de 2017
CEPCI	576,1	572,8
Fator custo de investimento		4,1
Fator Big Mac		1,22

Figura B-42 – Custo total da planta no Brasil para alimentação de 1.375,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) trajetória 2.

CUSTO DA PLANTA - BRASIL (US\$)		
Custo total 2014	626.791,65	
Custo total atual (CEPCI)	623.201,28	
Custo de Investimento	2.555.125,24	
Custo no Brasil	3.119.382,06	
	2014	Dezembro de 2017
CEPCI	576,1	572,8
Fator custo de investimento		4,1
Fator Big Mac		1,22

Figura B-43 – Custo total da planta no Brasil para alimentação de 13,75 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) trajetória 3.

CUSTO DA PLANTA - BRASIL (US\$)		
Custo total 2014	246.660,15	
Custo total atual (CEPCI)	245.247,24	
Custo de Investimento	1.005.513,67	
Custo no Brasil	1.227.564,61	
	2014	Dezembro de 2017
CEPCI	576,1	572,8
Fator custo de investimento		4,1
Fator Big Mac		1,22

Figura B-44 – Custo total da planta no Brasil para alimentação de 137,50 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) trajetória 3.

CUSTO DA PLANTA - BRASIL (US\$)		
Custo total 2014	334.444,64	
Custo total atual (CEPCI)	332.528,88	
Custo de Investimento	1.363.368,41	
Custo no Brasil	1.664.445,61	
	2014	Dezembro de 2017
CEPCI	576,1	572,8
Fator custo de investimento		4,1
Fator Big Mac		1,22

Figura B-45 – Custo total da planta no Brasil para alimentação de 1.375,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) trajetória 3.

CUSTO DA PLANTA - BRASIL (US\$)		
Custo total 2014	665.117,75	
Custo total atual (CEPCI)	661.307,84	
Custo de Investimento	2.711.362,16	
Custo no Brasil	3.310.121,31	
	2014	Dezembro de 2017
CEPCI	576,1	572,8
Fator custo de investimento		4,1
Fator Big Mac		1,22

Figura B-46 – Custo de matéria-prima para alimentação de 13,75 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 1.

CUSTO DE UTILIDADES		
CUSTO DE UTILIDADES	Combustivel Caldeira	H2O
Custos (US\$/m ³)	0,368589744	0,001939103
Quantidade(m ³)	0,18	4,20
Custo por hora (US\$)		0,01
Custo anual (US\$)	511,69	64,45

Figura B-47 – Custo de matéria-prima para alimentação de 137,50 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 1.

CUSTO DE UTILIDADES		
CUSTO DE UTILIDADES	Combustivel Caldeira	H2O
Custos (US\$/m ³)	0,368589744	0,001939103
Quantidade(m ³)	1,75	41,97
Custo por hora (US\$)		0,08
Custo anual (US\$)	5.116,91	644,55

Figura B-48 – Custo de matéria-prima para alimentação de 1375,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 1.

CUSTO DE UTILIDADES		
CUSTO DE UTILIDADES	Combustivel Caldeira	H2O
Custos (US\$/m ³)	0,368589744	0,001939103
Quantidade(m ³)	17,53	419,69
Custo por hora (US\$)		0,81
Custo anual (US\$)	51.169,15	6.445,47

Figura B-49 – Custo de matéria-prima para alimentação de 13,75 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 2.

CUSTO DE UTILIDADES		
CUSTO DE UTILIDADES	Combustivel Caldeira	H2O
Custos (US\$/m ³)	0,368589744	0,001939103
Quantidade(m ³)	0,15	3,28
Custo por hora (US\$)		0,01
Custo anual (US\$)	451,81	50,41

Figura B-50 – Custo de matéria-prima para alimentação de 137,50 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 2.

CUSTO DE UTILIDADES		
CUSTO DE UTILIDADES	Combustivel Caldeira	H2O
Custos (US\$/m ³)	0,368589744	0,001939103
Quantidade(m ³)	1,55	32,82
Custo por hora (US\$)		0,06
Custo anual (US\$)	4.518,07	504,11

Figura B-51 – Custo de matéria-prima para alimentação de 1375,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) para trajetória 2.

CUSTO DE UTILIDADES		
CUSTO DE UTILIDADES	Combustivel Caldeira	H2O
Custos (US\$/m3)	0,368589744	0,001939103
Quantidade(m3)	15,48	328,25
Custo por hora (US\$)		0,64
Custo anual (US\$)	45.180,75	5.041,10

Figura B-52 – Custo de matéria-prima para alimentação de 13,75 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) para trajetória 3.

CUSTO DE UTILIDADES		
CUSTO DE UTILIDADES	Combustivel Caldeira	H2O
Custos (US\$/m3)	0,368589744	0,001939103
Quantidade(m3)	0,18	4,20
Custo por hora (US\$)		0,01
Custo anual (US\$)	511,69	64,45

Figura B-53 – Custo de matéria-prima para alimentação de 137,50 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) para trajetória 3.

CUSTO DE UTILIDADES		
CUSTO DE UTILIDADES	Combustivel Caldeira	H2O
Custos (US\$/m3)	0,368589744	0,001939103
Quantidade(m3)	1,75	41,97
Custo por hora (US\$)		0,08
Custo anual (US\$)	5.116,91	644,55

Figura B-54 – Custo de matéria-prima para alimentação de 1375,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) para trajetória 3.

CUSTO DE UTILIDADES		
CUSTO DE UTILIDADES	Combustivel Caldeira	H2O
Custos (US\$/m3)	0,368589744	0,001939103
Quantidade(m3)	17,53	419,69
Custo por hora (US\$)		0,81
Custo anual (US\$)	51.169,15	6.445,47

Figura B-55 – Custo de mão-de-obra e outros custos para alimentação de 13,75 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 1.

CUSTO DE MÃO DE OBRA	
Custo/h (US\$)	0,09
Custo/dia (US\$)	1,89
Custo/mês (US\$)	56,70
Custo Total/ano (US\$)	680,37
OUTROS CUSTOS (US\$)	
Manutenção e reparo	186.496,20
Suprimentos de Operação	27.974,43
Encargos de laboratorio	102,06
Patentes e Royalties	21.037,54
Impostos	62.165,40
Seguros	31.082,70
Depreciação	310.827,01
Despesas gerais	111.897,72
Administração	170,09
Distribuição e Vendas	35.062,56
Pesquisa e desenvol.	181,43
Custo de Produção	701.251,26

Figura B-56 – Custo de mão-de-obra e outros custos para alimentação de 137,50 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 1.

CUSTO DE MÃO DE OBRA	
Custo/h (US\$)	0,86
Custo/dia (US\$)	18,90
Custo/mês (US\$)	566,98
Custo Total/ano (US\$)	6.803,74
OUTROS CUSTOS (US\$)	
Manutenção e reparo	188.690,28
Suprimentos de Operação	28.303,54
Encargos de laboratorio	1.020,56
Patentes e Royalties	21.768,23
Impostos	62.896,76
Seguros	31.448,38
Depreciação	314.483,81
Despesas gerais	113.214,17
Administração	1.700,93
Distribuição e Vendas	36.280,38
Pesquisa e desenvol.	1.814,33
Custo de Produção	725.607,59

Figura B-57 – Custo de mão-de-obra e outros custos para alimentação de 1.375,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) para trajetória 1.

CUSTO DE MÃO DE OBRA	
Custo/h (US\$)	8,59
Custo/dia (US\$)	188,99
Custo/mês (US\$)	5.669,78
Custo Total/ano (US\$)	68.037,39
OUTROS CUSTOS (US\$)	
Manutenção e reparo	210.631,09
Suprimentos de Operação	31.594,66
Encargos de laboratorio	10.205,61
Patentes e Royalties	29.075,13
Impostos	70.210,36
Seguros	35.105,18
Depreciação	351.051,81
Despesas gerais	126.378,65
Administração	17.009,35
Distribuição e Vendas	48.458,54
Pesquisa e desenvol.	18.143,30
Custo de Produção	969.170,84

Figura B-58 – Custo de mão-de-obra e outros custos para alimentação de 13,75 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) para trajetória 2.

CUSTO DE MÃO DE OBRA	
Custo/h (US\$)	0,08
Custo/dia (US\$)	1,78
Custo/mês (US\$)	53,51
Custo Total/ano (US\$)	642,07
OUTROS CUSTOS (US\$)	
Manutenção e reparo	73.880,00
Suprimentos de Operação	11.082,00
Encargos de laboratorio	96,31
Patentes e Royalties	8.353,53
Impostos	24.626,67
Seguros	12.313,33
Depreciação	123.133,33
Despesas gerais	44.328,00
Administração	160,52
Distribuição e Vendas	13.922,56
Pesquisa e desenvol.	107,01
Custo de Produção	278.451,10

Figura B-59 – Custo de mão-de-obra e outros custos para alimentação de 137,50 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) para trajetória 2.

CUSTO DE MÃO DE OBRA	
Custo/h (US\$)	0,81
Custo/dia (US\$)	17,84
Custo/mês (US\$)	535,06
Custo Total/ano (US\$)	6.420,68
OUTROS CUSTOS (US\$)	
Manutenção e reparo	98.205,61
Suprimentos de Operação	14.730,84
Encargos de laboratorio	963,10
Patentes e Royalties	11.468,46
Impostos	32.735,20
Seguros	16.367,60
Depreciação	163.676,01
Despesas gerais	58.923,36
Administração	1.605,17
Distribuição e Vendas	19.114,11
Pesquisa e desenvol.	1.070,11
Custo de Produção	382.282,16

Figura B-60 – Custo de mão-de-obra e outros custos para alimentação de 1.375,00 mols de cloreto de potássio (K_2Cl_2) para trajetória 2.

CUSTO DE MÃO DE OBRA	
Custo/h (US\$)	8,11
Custo/dia (US\$)	178,35
Custo/mês (US\$)	5.350,57
Custo Total/ano (US\$)	64.206,79
OUTROS CUSTOS (US\$)	
Manutenção e reparo	189.929,46
Suprimentos de Operação	28.489,42
Encargos de laboratorio	9.631,02
Patentes e Royalties	25.570,41
Impostos	63.309,82
Seguros	31.654,91
Depreciação	316.549,11
Despesas gerais	113.957,68
Administração	16.051,70
Distribuição e Vendas	42.617,34
Pesquisa e desenvol.	10.701,13
Custo de Produção	852.346,84

Figura B-61 – Custo de mão-de-obra e outros custos para alimentação de 13,75 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 3.

CUSTO DE MÃO DE OBRA	
Custo/h (US\$)	0,08
Custo/dia (US\$)	1,75
Custo/mês (US\$)	52,39
Custo Total/ano (US\$)	628,68
OUTROS CUSTOS (US\$)	
Manutenção e reparo	74.742,59
Suprimentos de Operação	11.211,39
Encargos de laboratorio	94,30
Patentes e Royalties	8.452,23
Impostos	24.914,20
Seguros	12.457,10
Depreciação	124.570,98
Despesas gerais	44.845,55
Administração	157,17
Distribuição e Vendas	14.087,05
Pesquisa e desenvol.	104,78
Custo de Produção	281.741,00

Figura B-62 – Custo de mão-de-obra e outros custos para alimentação de 137,50 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 3.

CUSTO DE MÃO DE OBRA	
Custo/h (US\$)	0,79
Custo/dia (US\$)	17,46
Custo/mês (US\$)	523,90
Custo Total/ano (US\$)	6.286,78
OUTROS CUSTOS (US\$)	
Manutenção e reparo	101.342,91
Suprimentos de Operação	15.201,44
Encargos de laboratorio	943,02
Patentes e Royalties	11.837,97
Impostos	33.780,97
Seguros	16.890,49
Depreciação	168.904,85
Despesas gerais	60.805,75
Administração	1.571,69
Distribuição e Vendas	19.729,94
Pesquisa e desenvol.	1.047,80
Custo de Produção	394.598,87

Figura B-63 – Custo de mão-de-obra e outros custos para alimentação de 1.375,00 mols de cloreto de potássio (K₂Cl₂) para trajetória 3.

CUSTO DE MÃO DE OBRA	
Custo/h (US\$)	7,94
Custo/dia (US\$)	174,63
Custo/mês (US\$)	5.238,98
Custo Total/ano (US\$)	62.867,79
OUTROS CUSTOS (US\$)	
Manutenção e reparo	201.542,98
Suprimentos de Operação	30.231,45
Encargos de laboratorio	9.430,17
Patentes e Royalties	27.042,47
Impostos	67.180,99
Seguros	33.590,50
Depreciação	335.904,97
Despesas gerais	120.925,79
Administração	15.716,95
Distribuição e Vendas	45.070,79
Pesquisa e desenvol.	10.477,96
Custo de Produção	901.415,70

APÊNDICE C

Valores das Concentrações coletados no diagrama original do sistema KCl-MgCl₂-H₂O.

Tabela C-1 – Valores de Concentrações em moles coletados no diagrama original do sistema KCl-MgCl₂-H₂O.

MgCl ₂	K ₂ Cl ₂ (10°C)	K ₂ Cl ₂ (25°C)	K ₂ Cl ₂ (35°C)	K ₂ Cl ₂ (55°C)	K ₂ Cl ₂ (75°C)	K ₂ Cl ₂ (90°C)	K ₂ Cl ₂ (105°C)
0	44,5	39,8	34,8	28,5	22,3	19,9	15,05
5	42,5	37,9	33	27	21	18,6	14,1
10	41	36	31,4	25,8	20,05	17,4	13,4
15	38,8	34,2	30	24,4	18,95	16,3	12,6
20	36,7	32,1	28,05	22,9	17,6	15,5	11,8
25	35	30,5	26,5	21,3	16,5	14,5	10,9
30	33	28,5	25	20	15,5	13,3	10,15
35	31	26,9	23,5	18,6	14,35	12,35	9,5
40	29	25,3	21,8	17	13,2	11	8,5
45	27	23,7	20,2	16	12	10,1	7,95
50	25,4	21,9	18,8	14,5	10,8	9,1	6,95
55	23,8	20,3	17	13,4	10	8,1	6,3
60	22	18,9	15,7	12,2	9	7,1	5,5
65	20,5	17	14,6	10,8	8	6,4	5
67,8	19,85	16,5	13,9	10,45	7,3	6,1	4,6
70	19	16	13,2	10	7	5,6	3,6
70,35	18,9	15,9	13	9,9	6,9	5,5	3,4
72,5	18	15,2	12,5	9,2	6,5	4,9	3
75	17,1	14,6	12	9	5,5	3,6	2,1
77	16,7	14,2	11,3	8,4	4,9	3,2	1,8
80	16,1	13,4	11	6,6	3,5	2,2	1,4
82	15,5	12,8	10,3	5,8	2,9	1,9	1,05
85	15	12,2	8,5	4,9	2,3	1,5	0,65
86,6	14,5	11,8	7,4	4	2	1,1	0,6
90	14	10	6,1	2,9	1,6	0,7	0,5
93,5	13	7,5	5	2,1	1,1	0,6	0,45
95	12	6,7	4,1	1,9	0,9	0,55	0,45
100	8,3	4,9	3,1	1,1	0,55	0,4	0
103,4	7,1	4	2,1	0,8	0,5	0	0
105	6,4	3,7	1,8	0,65	0,45		
110	5,2	2,4	1,2	0,2	0		
115	4	1,8	0,85	0,85			
120	3,1	1,5	0,65	0,65			
125	2,8	1,2	0,9	0,9			
130	2,2	1	1	1			
135	2	1,4	1,4	1,4			
140	1,8	1,7	1,7	1,7			
145	1,8	1,8	1,8	1,8			

Fonte: Hoffman (2004).