

RUBERLAN GOMES DA SILVA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Minas Gerais

**Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio de Fases em Sistemas
Aquosos visando a Recuperação dos Íons Cloreto e Potássio de
Salmouras Naturais**

Orientador: Prof. Éder Domingos de Oliveira, PhD

Belo Horizonte

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio de Fases em Sistemas
Aquosos visando a Recuperação dos Íons Cloreto e Potássio de
Salmouras Naturais**

Autor: Ruberlan Gomes da Silva

Orientador: Prof. Éder Domingos de Oliveira, PhD

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

Belo Horizonte

2014

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pelo Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

Orientador:

Prof. Dr. Éder Domingos de Oliveira

Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

Bancada Examinadora:

Prof. Dr. José Vicente Hallak d' Angelo

Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Prof(a). Dra. Maria Helena Cano de Andrade

Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

Prof. Dr. Éder Domingos de Oliveira

Coordenador do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

Agradecimentos

Agradeço a minha família pelo apoio incondicional.

Agradeço à minha esposa, Monica Maia e as minhas filhas, Rafaela e Luana Maia, por estarem sempre ao meu lado.

Agradeço a VALE, que me deu apoio e suporte para que pudesse cursar o mestrado, em especial ao Centro de Desenvolvimento Mineral (CDM) da Vale localizado no km 14 da BR 381, Santa Luzia/MG, por ajudar na realização dos ensaios na pessoa dos técnicos de processo.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Éder Domingos de Oliveira, que teve papel fundamental no desenvolvimento do estudo.

Agradeço ao Prof. Dr. Marcelo M. Seckler da Escola Politécnica da Universidade São Paulo e Prof(a) Dra. Sonia Denise Ferreira Rocha da Universidade Federal de Minas Gerais que me ajudaram bastante na construção teórica da minha dissertação.

Agradeço a geóloga, Angela Avelar, por ter me ajudado a interpretar as fotos obtidas por microscopia por varredura e as difrações por Raios-X.

Agradeço por fim ao CNPQ como financiador deste projeto.

E, finalmente agradeço a Deus, pelas oportunidades e por estas pessoas que apareceram e fizeram diferença na minha vida.

SUMÁRIO

	Página
SIMBOLOGIA.....	1
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – IMPORTÂNCIA E OBJETIVO DO ESTUDO	3
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
4 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	8
4.1– <i>Equilíbrio e Energia de Gibbs</i>	8
4.2– <i>Potencial Químico</i>	11
4.3– <i>Atividade iônica</i>	12
4.4– <i>Teoria de Debye-Hückel</i>	13
4.5– <i>Modelo de Pitzer e Harvie</i>	17
5 – PRODUÇÃO DE SAIS DE POTÁSSIO	29
5.1– <i>Geologia dos depósitos de potássio</i>	29
5.2– <i>Depósitos evaporíticos subterrâneos</i>	30
5.3– <i>Depósitos de salmouras superficiais e subterrâneas</i>	31
5.4– <i>Tipos de minerais de potássio</i>	32
5.5– <i>Reserva de potássio no Brasil</i>	33
5.6– <i>Mercado brasileiro de sais de potássio</i>	35
5.7– <i>Mercado mundial de sais de potássio</i>	36
5.8– <i>Obtenção de cloreto de potássio a partir de salmouras extraídas de salares</i>	38
5.9– <i>Produção de cloreto de potássio no Brasil</i>	44
5.10 – <i>Principais formas de produção de sais de potássio</i>	44
5.11 – <i>Processos industriais de purificação de cloreto de potássio</i>	45
5.11.1 – <i>Flotação dos sais de silvinita</i>	46
5.11.2 – <i>Lixiviação a quente dos sais de silvinita ou de carnalita</i>	49
5.11.3 – <i>Evaporação e cristalização da salmoura saturada em cloreto de sódio e contendo sais de silvinita em solução</i>	52
5.11.4 – <i>Evaporação e cristalização da salmoura saturada em cloreto de sódio e contendo sais carnalita em solução</i>	53
6 – METODOLOGIAS	55
6.1– <i>Métodos e análise química das salmouras e dos sais cristalizados</i>	56
6.1.1 – <i>Análises químicas</i>	56
6.1.2 – <i>Ensaio de determinação dos estados de equilíbrio para o sistema NaCl-KCl-CaCl₂-MgCl₂-H₂O</i>	60

6.1.3	– Ensaio de cristalização por evaporação forçada a 90°C e por resfriamento a 20°C com salmoura natural contendo os sais NaCl-KCl-CaCl ₂ -MgCl ₂ -H ₃ BO ₃	62
6.1.4	– Procedimento para cálculo dos estados de equilíbrio pelo modelo de Pitzer e Harvie64	
7	– RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
7.1	– <i>Comparação dos resultados determinados pelo modelo de Pitzer e Harvie com os da literatura para os sistemas binários NaCl-H₂O, KCl-H₂O e MgCl₂-H₂O e sistema ternário NaCl-KCl-H₂O.....</i>	68
7.2	– <i>Ensaio para determinação dos estados de equilíbrio nos ensaios com polpas sintéticas contendo os sais NaCl, KCl, MgCl₂ e CaCl₂.....</i>	72
7.2.1	– Resultados dos ensaios de determinação dos estados de equilíbrio nos ensaios com polpas sintéticas.....	73
7.2.2	– Identificação das fases cristalográficas nos sais cristalizados nos ensaios com polpas sintéticas	74
7.2.3	– Aplicação do modelo de Pitzer e Harvie e comparação com os resultados obtidos nos ensaios com polpas sintéticas representantes do sistema NaCl-KCl-MgCl ₂ -CaCl ₂ -H ₂ O.....	77
7.3	– <i>Ensaio de cristalização fracionada por evaporação forçada a 90°C e resfriamento a 20°C com salmoura natural: NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, LiCl e H₃BO₃.....</i>	82
7.3.1	– Microscopia eletrônica por varredura (MEV) e difração de raio X dos sais cristalizados	83
7.3.2	– Resultados e análises da salmoura natural e das salmouras obtidas por evaporação forçada a 90°C e resfriamento a 20°C.....	89
7.3.3	– Análises dos sais obtidos por evaporação forçada.....	94
7.3.4	– Aplicação do modelo de Pitzer e Harvie e comparação com os resultados dos ensaios de evaporação forçada com salmoura natural	97
7.4	– <i>Uso dos resultados do modelo de Pitzer e Harvie para recuperação de cloreto de potássio a partir de uma salmoura natural multicomponente por cristalização fracionada em piscinas de evaporação solar.....</i>	103
8	– CONCLUSÕES.....	109
9	– SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DOS ESTUDOS	111
10.	– REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
11.	– ANEXOS	118
	<i>Anexo I - Diagrama de Fase.....</i>	118
	<i>Anexo II - Valores das constantes para determinação dos parâmetros de Pitzer $\beta_i^{(0)}$, $\beta_i^{(1)}$, $\beta_i^{(2)}$, $C_i^{(\phi)}$, θ e ψ em função da temperatura.....</i>	118
	<i>Anexo III - Resultados da aplicação do modelo de Pitzer e Harvie para os sistemas NaCl-H₂O, KCl-H₂O e MgCl₂-H₂O a 20°C)</i>	118

Anexo IV - Resultados da aplicação do modelo de Pitzer e Harvie para os ensaios com polpas sintéticas a 20°C. 118

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 4.1 – Parâmetros de interação entre os íons.....	22
Tabela 5.1 – Variação na demanda de sais de potássio no Brasil (VALE, 2012).....	36
Tabela 5.2 – Comparação operação contínua e semicontínua das piscinas solares (GARRET, 1996)	42
Tabela 5.3 – Solubilidades do sistema NaCl-KCl-H ₂ O em várias temperaturas (GARRET, 1996).....	50
Tabela 6.1 – Métodos de análise química utilizados	57
Tabela 6.2 – Quantidades de sais hidratados efetivamente adicionados.....	61
Tabela 6.3 – Quantidades de sais hidratados efetivamente adicionados.....	61
Tabela 7.1 – Solubilidade e aplicação do modelo de Pitzer e Harvie para estimar os K _{sp} em diferentes temperaturas para o sistema NaCl-H ₂ O.....	70
Tabela 7.2 – Solubilidade e aplicação do modelo de Pitzer e Harvie para estimar os K _{sp} em diferentes temperaturas para o sistema KCl-H ₂ O.....	70
Tabela 7.3 – Solubilidade e aplicação do modelo de Pitzer e Harvie para estimar os K _{sp} em diferentes temperaturas para o sistema MgC ₂ -H ₂ O.....	71
Tabela 7.4 – Solubilidade e aplicação do modelo de Pitzer e Harvie para estimar o K _{sp} em várias temperaturas para o sistema CaCl ₂ -H ₂ O.....	72
Tabela 7.5 – Massas dos sais secos, densidade e composição dos filtrados em equilíbrio a 20°C	73
Tabela 7.6 – Composições dos filtrados em equilíbrio a 20°C.....	73
Tabela 7.7 – Densidade e composição dos filtrados em equilíbrio com os sais.....	74
Tabela 7.8 – Composições dos filtrados em equilíbrio com os respectivos sais pelo modelo de Pitzer e Harvie para o sistema NaCl-KCl-MgCl ₂ -CaCl ₂ -H ₂ O a 20°C	81
Tabela 7.9 – Composições dos filtrados em equilíbrio com os respectivos sais pelo modelo de Pitzer e Harvie para o sistema NaCl-KCl-MgCl ₂ -CaCl ₂ -H ₂ O a 20°C II.....	81
Tabela 7.10 – Composições dos sais em equilíbrios com os respectivos filtrados pelo modelo de Pitzer e Harvie para o sistema NaCl-KCl-MgCl ₂ -CaCl ₂ -H ₂ O a 20°C.....	82
Tabela 7.11 - Análises físico-químicas das salmouras natural e das salmouras obtidas por evaporação forçada.....	89
Tabela 7.12 - Composição química da salmoura natural e das salmouras obtidas nos ensaios de evaporação forçada	90
Tabela 7.13 – Concentração de H ₃ BO ₃ e pH das salmouras inicial e das salmouras obtidas por evaporação forçada.....	93
Tabela 7.14 - Principais relações nas salmouras	93
Tabela 7.15 - Resultados das análises química dos sais 1, 2, 3, 4 e 5	95

Tabela 7.16 - Estimativas das composições dos sais cristalizados no ensaios de evaporação forçada com salmoura natural	96
Tabela 7.17 – Composição dos sais obtidos nos ensaios de evaporação forçada da salmoura natural	97
Tabela 7.18 – Composições dos filtrados em equilíbrio com os respectivos sais calculadas pelo modelo de Pitzer e Harvie para os ensaios de evaporação forçada da salmoura natural	98
Tabela 7.19 – Resultados do balanço de massa nas piscinas de evaporação solar etapas 1, 2 e 3	106

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 4.1 – Variação da força iônica versus concentração de KNO_3 em solução saturada de AgIO_3 (Figura Adaptada de BUTLER, 1964).....	15
Figura 4.2 – Variação do coeficiente de atividade com a força iônica determinada pela adição de KNO_3 em solução saturada de AgIO_3 (Figura Adaptada de BUTLER, 1964)	16
Figura 4.3 – Variação do coeficiente de atividade com a força iônica determinada pela adição de KNO_3 em solução saturada de AgIO_3 (Figura Adaptada de BUTLER, 1964)	17
Figura 5.1 – Sequência para formação dos depósitos evaporíticos (ZUVIC et al., 1983)...	30
Figura 5.2 – Fotos de alguns depósitos evaporíticos subterrâneos (VALE (b), 2012).....	31
Figura 5.3 – Fotos de depósitos evaporíticos tipo salmouras superficiais e subterrâneas (VALE(a), 2012)	32
Figura 5.4 – Principais minerais evaporíticos de potássio (http://athena.unige.ch/athena/mineral/search.html)	33
Figura 5.5 – Balanço de oferta e demanda de potássio no Brasil (Figura adaptada de ROQUETTI, 2011).....	36
Figura 5.6 – Reservas mundiais de potássio (ROQUETTI, 2011)	37
Figura 5.7 – Produção mundial de potássio em K_2O equivalente (ROQUETTI, 2011).....	37
Figura 5.8 – Consumo mundial de potássio em milhões de toneladas de K_2O equivalente (SPOLIDORIO, 2011).....	38
Figura 5.9 – Piscinas de evaporação solar em Great Salt Lake/EUA (1 e 2) e no Salar de Atacama/Chile (3) (VALE, 2012 (a)).....	40
Figura 5.10 – Tipo de coleta dos sais no Mar Morto/Israel e no Salar de Atacama/Chile (VALE, 2012(a))	41
Figura 5.11 – Principais formas de extração de sais de potássio (VALE, 2012 (b)).....	45
Figura 5.12 – Fluxograma de bloco do processo de produção de KCl pelo beneficiamento e flotação do minério de silvinita (VALE, 2014).....	46
Figura 5.13 – Fluxograma de processo das etapas de beneficiamento do minério de silvinita contemplando as etapas de britagem, peneiramento, moagem e formação de polpa (VALE, 2012 (a))	47
Figura 5.14 – Rota de processo de flotação da silvinita presente em sais no estado sólido (VALE, 2012 (a))	48
Figura 5.15 – Tendências das solubilidades do sistema $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$ a várias temperatura (GARRET, 1996)	49
Figura 5.16 – Rota de processo por lixiviação a quente dos sais de silvinita (VALE, 2012 (a))	51
Figura 5.17 – Rota de processo de decomposição dos sais de carnalita e lixiviação a quente da silvinita (VALE, 2012 (a))	51

Figura 5.18 – Rota de processo por evaporação e cristalização da salmoura contendo sais de silvinita e/ou de carnalita em solução (VALE, 2012 (a)).....	53
Figura 5.19 – Rota de processo por evaporação e cristalização da salmoura contendo sais de carnalita em solução (VALE, 2012 (a)).....	54
Figura 6.1 – Sistema de agitação de frascos com controle de agitação e temperatura (INNOVA 44)	62
Figura 6.2 – Diagrama de blocos do procedimento dos ensaios com polpa sintética.....	62
Figura 6.3 – Diagrama de blocos simplificado e parcial do procedimento dos ensaios com salmoura natural	64
Figura 6.4 – Diagrama de blocos do procedimento para cálculo dos estados de equilíbrios pelo modelo de Pitzer e Harvie	67
Figura 7.1 – (a) K_{sp} e a_{H_2O} (b) determinado pelo modelo de Pitzer e Harvie em diferentes temperaturas para os sistemas NaCl-H ₂ O, KCl-H ₂ O e MgCl ₂ -H ₂ O.....	69
Figura 7.2 – Comparação das solubilidade calculadas pelo modelo de Pitzer e Harvie para os sistemas binários e as obtidas na referência (PERRY e GREEN, 1997)	69
Figura 7.3 – Comparação das solubilidade a 20°C determinadas pelo modelo de Pitzer e Harvie para o sistema ternário NaCl-KCl-H ₂ O e as obtidas por PALABAN e PITZER, 1987	69
Figura 7.4 – Difratoograma de raio X do sólido do ensaio 1R	74
Figura 7.5 – Difratoograma de raio X do sólido do ensaio 2	75
Figura 7.6 – Difratoograma de raio X do sólido do ensaio 3R	75
Figura 7.7 – Difratoograma de raio X do sólido do ensaio 4	76
Figura 7.8 – Difratoograma de raio X do sólido do ensaio 5R	76
Figura 7.9 – Comparação dos resultados obtidos nos ensaios com polpas sintéticas com os calculados pelo modelo de Pitzer e Harvie (a) NaCl, (b)KCl, (c) MgCl ₂ e (d)CaCl ₂	79
Figura 7.10 – Comparação dos resultados obtidos nos ensaios com polpas sintéticas com os calculados pelo modelo de Pitzer e Harvie: NaCl, KCl, MgCl ₂ e CaCl ₂	79
Figura 7.11 – Representação em blocos das etapas dos ensaios de evaporação forçada.....	82
Figura 7.12 – Fotos MEV do Sal 1: Halita (NaCl) com pequenos cristais de Silvita (a) e Halita (NaCl) com Gipsita associada na mesma partícula (b)	83
Figura 7.13 – Fotos MEV do Sal 2: Cristal de silvita e de halita associados (a) e (b)	84
Figura 7.14 – Fotos MEV Sal 3: Cristais de carnalita associados a halita.....	84
Figura 7.15 – Fotos MEV do Sal 4: Cristal de carnalita associada com uma massa composta por Ca ²⁺ +Mg ²⁺ +Cl ⁻	85
Figura 7.16 – Fotos MEV do Sal 5: Cristal de carnalita	85
Figura 7.17 - Análises de difração de por raio X dos sais cristalizados nas etapas 1, 2, 3, 4 e 5	86
Figura 7.18 - Zoom nos picos da silvita demonstrando maior concentração preferencial no Sal 2	87

Figura 7.19 – Densidades das salmouras e teor de sólidos totais solúveis das salmouras inicial e das salmouras obtidas por evaporação forçada.....	91
Figura 7.20 – Condutividade elétrica das salmouras inicial e das salmouras obtidas por evaporação forçada.....	91
Figura 7.21 – % Acumulada de água alimentada que foi evaporada nas respectivas etapa de evaporação forçada.....	92
Figura 7.22 – pH das salmouras inicial e das salmouras obtidas por evaporação forçada ..	93
Figura 7.23 – Razões Mássicas Na/K, Mg/K, B/K, Mg/Li e Ca/Li nas salmoura natural e salmouras obtidas por evaporação forçada	94
Figura 7.24 – Teores de Na, K, Mg, Ca, Li e B nos sais obtidos por evaporação forçada ..	95
Figura 7.25 – Comparação dos resultados obtidos nos ensaios de evaporação forçada da salmoura natural com os calculados pelo modelo de Pitzer e Harvie (a) NaCl, (b) KCl, (c) MgCl ₂ e (d) CaCl ₂	99
Figura 7.26 – Comparação dos resultados obtidos nos ensaios de evaporação forçada da salmoura natural com os calculados pelo modelo de Pitzer e Harvie NaCl, KCl, MgCl ₂ e CaCl ₂	99
Figura 7.27 – Resultados com polpas sintéticas e salmoura natural e calculados pelo modelo de Pitzer e Harvie: (a) NaCl, (b) KCl, (c) MgCl ₂ e (d) CaCl ₂	102
Figura 7.28 – Fluxos de entrada e de saída na piscina de evaporação solar	104
Figura 7.29 – Fluxos de entrada e de saída na piscina de evaporação solar	105
Figura 11.1 – Diagrama de fases do sistema KCl-NaCl-H ₂ O (WOOD, 1975).....	126

SIMBOLOGIA

A	Constante definida pela teoria de Debye-Hückel
A_{pond}	Área da piscina de evaporação solar
a	Parâmetro da teoria de Debye-Hückel
a_a	Atividade iônica do componente a
a_b	Atividade iônica do componente b
a_c	Atividade iônica do componente c
a_d	Atividade iônica do componente d
a_{K^+}	Coefficiente de atividade do cátion potássio K^+
a_{Cl^-}	Coefficiente de atividade do ânion cloreto Cl^-
a_{H_2O}	Atividade da água
a_A	Atividade do componente A
a_B	Atividade do componente B
a_C	Atividade do componente C
a_D	Atividade do componente D
a_i	Atividade do componente i
a_M^{+zM}	Atividade do cátion M com carga $+zM$
a_X^{-zX}	Atividade do ânion X com carga $-zX$
A^ϕ	Parâmetro de Debye-Huckel
B	Parâmetro da teoria de Debye-Hückel
C	Concentração molar total
B e C	Variáveis de interação entre íons de Pitzer
C_i, B_i^ϕ, B_i e B_i	Variáveis de interações cátion-ânion de Pitzer
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
C_i	Concentração da espécie i
c	Capacidade térmica
C	Concentração
C_{KNO_3}	Concentração de KNO_3 na solução
C_{AgIO_3}	Concentração de $AgIO_3$ na solução
dG	Variação infinitesimal da energia de Gibbs
d_{H_2O}	Densidade da água
dn_i	Variação de números de moles do componente i
f'	Variável f'
E_{NaCl}	Equivalente de cloreto de sódio
F	Variável F

G	Energia de Gibbs
G_i^0	Energia de Gibbs no estado padrão
$g(x)$	Variável $g(x)$
$g'(x)$	Variável $g'(x)$, derivada de $g(x)$
H	Entalpia
PI	Produto Iônico
I	Força Iônica
K	Constante de equilíbrio
k	Constante térmica da água
K_{eq}	Constante de equilíbrio
K_{SP}	Constante de equilíbrio
K_{s0}	Produto de solubilidade
K_{s0}^0	Coefficiente de solubilidade termodinâmico
MEV	Microscopia Eletrônica por Varredura
M	Cátion M
Na	Constante de Avogadro
X	Ânion X
M_i	Molaridade do componente i
m_i	Massa do componente i
m_{H_2O}	Massa de água
m_i	Molalidade do componente i
m_{K^+}	Molalidade do cátion potássio K^+
m_{Cl^-}	Molalidade do ânion cloreto Cl^-
$m_{M,sat}$	Molalidade do cátion M em uma solução saturada
$m_{X,sat}$	Molalidade do ânion X em uma solução saturada
m_1	Massa de alimentação de salmoura na piscina de evaporação solar
m_2	Massa de água evaporada na piscina de evaporação solar
m_3	Massa de salmoura overflow da piscina de evaporação solar
m_4	Massa de salmoura perdida por infiltração na piscina de evaporação solar
m_5	Massa de sais impregnados com salmoura
m_{NaCl}	Massa de cloreto de sódio
MM_i	Peso molecular do componente i
n	Número de moles total
n_1	Número de moles do componente 1
n_2	Número de moles do componente 2
n_i	Número de moles do componente i
n_j	Número de moles do componente j
n_i	Número de moles do componente i
n_w	Número de moles de água
N_a	Número de Avogadro

N_{AgNO_3}	Normalidade da solução de nitrato de prata
P	Pressão
PI	Produto Iônico
p_o	Pressão do solvente puro a uma dada temperatura
Q	Relação entre a atividade dos produtos e atividade dos reagentes
R	Constante universal dos gases
RI	Resíduos Insolúveis
Sol	Solubilidade
S	Entropia
SI	Índice de Saturação
S_0	Solubilidade com força iônica igual a zero
T	Temperatura
T_{ev}	Taxa de evaporação de água na piscina de evaporação solar
$T_{infiltr}$	Taxa de perda de salmoura por infiltração
T_f	Temperatura final
T_r	Temperatura de referência
V	Volume total
V_{AgNO_3}	Volume de solução de nitrato de prata
Omega	1000/18
W_2	Massa de água
Z	Variável Z
$+z_M$	Carga elétrica do cátion M
$-z_X$	Carga elétrica do ânion X
z_i	Carga elétrica da espécie i
x_i	Fração molar do componente i
x	Variável x
x_1	Variável x_1
x_2	Variável x_2
$\%_{massaSal1}$	% em massa de sais totais na salmoura 1
$\%_{massaSal3}$	% em massa de sais totais na salmoura 3
$\%_{massaSal4}$	% em massa de sais totais na salmoura 4
$\%_{massaSal5}$	% em massa de sais totais na salmoura 5
$\%_{massaH2O1}$	% em massa de água na salmoura 1
$\%_{massaH2O3}$	% em massa de água na salmoura 3
$\%_{massaH2O4}$	% em massa de água na salmoura 4
$\%_{massaH2O5}$	% em massa de água na salmoura 5

Letras Gregas

ϕ	Coeficiente osmótico
ϵ_{1000}	Constante dielétrica da água
ϵ	Constante dielétrica da água ajustada
γ_M	Coeficiente de atividade do cátion M
γ_+	Coeficiente de atividade dos cátions
γ_-	Coeficiente de atividade dos ânions
γ_X	Coeficiente de atividade do ânion X
γ_{\pm}	Coeficiente de atividade da solução salina
γ_{K^+}	Coeficiente de atividade do cátion potássio K^+
γ_{Cl^-}	Coeficiente de atividade do ânion cloreto Cl^-
γ_i	Coeficiente de atividade do componente i
ω_i	Fração mássica do componente i
m_i	Massa do componente i
$\beta_i^{(0)} \beta_i^{(1)} \beta_i^{(2)} e C_i^{(\phi)}$	Parâmetros de Pitzer para o componente i
ν_0	Número de moléculas de água
ΔG_r	Variação da energia de Gibbs da reação
μ	Potencial Químico
μ_i	Potencial químico do componente i
μ°_s	Potencial químico do sólido na condição padrão
$\mu^{\circ}_{H_2O}$	Potencial químico da água na condição padrão
$\mu^{\circ}_M e \mu^{\circ}_X$	Potencial químico do íon positivo (M) e do negativo (X) na solução
$\sum_i W_i$	Soma da massa total de todos os componentes
$\sum n_i$	Somatório do número de moles de todos os componentes
$\sum_i m_i$	Somatório das massas dos sais solúveis na solução
$\theta^0, \psi, \theta^1, \Phi$ and θ^ϕ	Parâmetros de mistura e interações

RESUMO

Os fertilizantes químicos, tais como, cloreto de potássio (KCl), sulfato de potássio (K_2SO_4), fosfato monoamônio (MAP ou $NH_4H_2PO_4$), fosfato diânionio (DAP ou $(NH_4)_2HPO_4$) e nitrato de amônio (NH_4NO_3), além dos produtos químicos, soda cáustica (NaOH) e carbonato de sódio (Na_2CO_3), são produzidos a partir de soluções eletrolíticas ou salmouras contendo altas concentrações de sais dissolvidos. Alguns dos produtos mencionados são obtidos por cristalização fracionada, processo onde os sais são separados como fases sólidas com alta pureza (>90%) a partir da evaporação do solvente presente nas soluções eletrolíticas ou salmouras multicomponentes. Devido à grande demanda mundial por esses produtos, há necessidade de que haja um bom conhecimento dos modelos termodinâmicos usados para estimar as composições dos sais e das salmouras obtidas por cristalização fracionada de soluções eletrolíticas ou salmouras multicomponentes.

O modelo de Pitzer e Harvie foi usado para determinar as composições dos sais cristalizados após diferentes quantidades de solvente, presentes em uma salmoura multicomponente NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O a 20°C, serem evaporadas. A temperatura de 20°C foi usada pelo fato de ser a temperatura média das salmouras multicomponentes processadas nas piscinas de evaporação solar usadas nos depósitos salinos localizados no norte da América do Sul, em especial no Salar de Atacama no Chile.

O modelo de Pitzer e Harvie foi validado por meio da comparação com os dados da literatura dos sistemas binários NaCl-H₂O, KCl-H₂O e MgCl₂-H₂O e do sistema ternário KCl-MgCl₂-H₂O a 20°C, mostrando-se adequado para ser usado para estimativa das solubilidades dos sais nesses sistemas binários e ternário.

Os diagramas de fases para soluções com elevada força iônica foram construídos a partir dos dados experimentais de ensaios realizados com polpas sintéticas e salmoura natural, representantes do sistema multicomponente NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O a 20°C em estudo. Os resultados obtidos nos experimentos realizados com polpas sintéticas e nos ensaios de evaporação forçada da salmoura natural e os valores calculados pelos modelos de Pitzer e Harvie não apresentaram diferenças significativas, indicando que o modelo pode ser usado para estimar as composições químicas dos sais obtidos durante a cristalização fracionada de uma salmoura multicomponente: NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O.

O modelo de Pitzer e Harvie é uma importante ferramenta para a determinação do balanço de massa em piscinas de evaporação solar, usadas para recuperação de cloreto de

potássio por cristalização fracionada de salmoura contendo vários sais dissolvidos em água, entre eles NaCl, KCl, MgCl₂ e CaCl₂.

ABSTRACT

Chemical fertilizers, such as, potassium chloride (KCl), potassium sulphate (K_2SO_4), monoammonium phosphate (MAP or $NH_4H_2PO_4$), diammonium phosphate (DAP or $(NH_4)_2HPO_4$) and ammonium nitrate (NH_4NO_3), and other chemical products (for instance sodium hydroxide (NaOH) and soda ash (Na_2CO_3)), are produced from electrolyte solutions or brines with a high content of soluble salts. Some of the products mentioned above are manufactured by fractional crystallization, process where several salts are separated as solid phases with a high degree of purity (>90%) by evaporation of water present in the composition of multicomponent electrolyte solutions or brines. Due to the high world demand for the products, it is necessary to have a good knowledge about the thermodynamic models used to estimate the compositions of salts and brines obtained by fractional crystallization of multicomponent electrolyte solutions or brines.

The Pitzer e Harvie's model was used to calculate the composition of crystallized salts after remove water from multicomponent electrolyte solutions or brines representing the quinary system NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O at 293K. The temperature of 293K represents the medium brine temperature in saline deposits located in South America, especially in Salar de Atacama in Chile.

Initially, the mineral solubilities of binary systems (NaCl-H₂O, KCl-H₂O and MgCl₂-H₂O) and ternary system (KCl-MgCl₂-H₂O) were calculated at 293K and compared with literature data. The results show that Pitzer and Harvie's model represents well the binary and ternary systems.

The phase diagrams of solutions with high ionic strength were also plotted against the experimental data from tests with synthetic pulps and a natural brine representative of quinary system NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O at 293K. The tests with synthetic and natural brines, containing the salts NaCl, KCl, MgCl₂ and CaCl₂, were performed and compared to the model. The results show that the Pitzer e Harvie's model can be used to estimate the chemical composition of the salts produced during fractional crystallization of solutions containing NaCl, KCl, MgCl₂ and CaCl₂.

The model can be used to do a material balance in the solar pond with the objective to recover potassium chloride by fractional crystallization of a natural brine containing several salts dissolved, for instance, NaCl, KCl, MgCl₂ and CaCl₂.

1 – INTRODUÇÃO

Os fertilizantes químicos, tais como, cloreto de potássio (KCl), sulfato de potássio (K_2SO_4), fosfato monoamônio (MAP ou $NH_4H_2PO_4$), fosfato diâmonio (DAP ou $(NH_4)_2HPO_4$) e nitrato de amônio (NH_4NO_3), além dos produtos químicos, soda cáustica (NaOH) e carbonato de sódio (Na_2CO_3), são produzidos a partir de soluções eletrolíticas contendo altas concentrações de sais dissolvidos (SMITH et al., 2007)

Por exemplo, uma solução eletrolítica saturada em cloreto de sódio (NaCl) usada nos processos de produção de soda cáustica contém 26% em massa de cloreto de sódio, densidade de $1,197 \text{ g/cm}^3$ a 20°C , que corresponde a uma concentração molar de 5,5 mols/L ou concentração molal de 6,0 mols/kg de H_2O . Uma solução eletrolíticas oriunda da lavra por dissolução do minério de silvinita (NaCl+KCl+impurezas) e utilizada no processo de produção de cloreto de potássio (KCl) contém entre 260 a 290 g/L de NaCl, 120 a 170 g/L de KCl e 0,3 a 1,5 g/L de $MgCl_2$. Enquanto que as salmouras obtidas dos salares, que são depósitos salinos que se formaram ao longo dos anos e geralmente localizados em regiões áridas, como, por exemplo, o Salar de Atacama no Chile, têm em sua composição altas concentrações de sais solúveis (entre 200 a 400 g/L) e uma variedade de sais em solução em solução, entre eles, NaCl, KCl, $MgCl_2$, $MgSO_4$ e LiCl.

Alguns dos produtos mencionados são obtidos por cristalização fracionada, processo em que sais são separados como fases sólidas com alta pureza (>90%) a partir da evaporação da água presente nas soluções eletrolíticas multicomponentes. Algumas vezes a precipitação ou cristalização dos sais não é desejável pelo fato de causar incrustação em equipamentos industriais, tais como, caldeiras, trocadores de calor e tubulações.

Devido à grande demanda mundial para os produtos citados acima, principalmente para os fertilizantes químicos usados na produção de alimento, há a necessidade de que haja um bom conhecimento do comportamento dos processos industriais envolvendo a cristalização fracionada de sais de alta pureza a partir de soluções eletrolíticas multicomponentes.

Existem alguns modelos que são usados na determinação das concentrações de equilíbrio entre as salmouras e os respectivos sais obtidos após determinada quantidade de solvente presente na solução eletrolítica multicomponente inicial ser evaporada, entre eles os modelos de Debye Hückel, NRTL Eletrolítico, UNIQUAC Eletrolítico e Pitzer e Harvie. A teoria de Debye Hückel é recomendada para soluções diluídas, contendo no máximo 0,10 Molar de concentração de sais. Como visto acima, a solução saturada de NaCl a 20°C , usada industrialmente, corresponde a uma concentração de 5,5 Molar. Os modelos NRTL

Eletrolítico e UNIQUAC Eletrolítico não são aplicados para elevadas concentrações e não são modelos frequentemente usados no tratamento de salmouras. Existem vários estudos com salmouras ou soluções eletrolíticas com altas concentrações de sais dissolvidos que usam as equações de Pitzer (PALABAN e PITZER, 1987).

2 – IMPORTÂNCIA E OBJETIVO DO ESTUDO

Parte da produção industrial do cloreto de potássio (KCl) é obtida a partir da cristalização fracionada dos sais de silvinita, mistura dos sais de halita (NaCl) e de silvita (KCl), e dos sais de carnalita, que é um cloreto duplo de potássio e de magnésio ($\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

As salmouras contendo sais de silvinita ou de carnalita e impurezas são produzidas pela dissolução de diferentes sais encontrados no subsolo, técnica denominada como lavra por dissolução, ou são extraídas de salares, que são depósitos salinos contendo reserva subterrânea de salmoura. Essas salmouras são alimentadas nos processos de produção de cloreto de potássio e contêm vários sais dissolvidos, entre os mais comuns, estão o cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl), cloreto de magnésio (MgCl_2) e cloreto de cálcio (CaCl_2).

O objetivo dessa dissertação é a aplicação do modelo termodinâmico de Pitzer e Harvie para avaliar a recuperação de cloreto de potássio por meio da determinação das composições das salmouras em equilíbrio com os respectivos sais obtidos após diferentes quantidades do solvente presente em uma salmoura multicomponente $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ser evaporada. O conhecimento da composição dos sais cristalizados, ricos em potássio e contendo impurezas, que irão alimentar o processo industrial de obtenção do cloreto de potássio com alta pureza (>90%) permite definir a rota de processo mais adequada para o processamento dos sais cristalizados, estimar as eficiências de processo e os consumos de reagentes.

O uso de um modelo adequado para estimar as composições dos sais cristalizados por evaporação solar ou forçada (uso de vapor) do solvente é importante porque fornece informações iniciais sobre a qualidade dos produtos que poderão ser obtidos pelo processamento industrial dos sais, além de auxiliar no planejamento e na execução dos ensaios de laboratórios que são realizados posteriormente para verificação e confirmação dos resultados previstos pelo modelo.

Para atingir esse objetivo, as seguintes metas específicas deverão ser alcançadas nesse estudo:

- Estudo dos processos de produção de cloreto de potássio a partir de salmouras.
- Avaliação das composições de equilíbrio dos sais cristalizados e das salmouras a partir de ensaios, em laboratório a 20°C, com polpas sintéticas que representem o sistema $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. A temperatura de 20°C foi escolhida por ser a temperatura média

da salmoura processada industrialmente nos depósitos salinos (salares) localizados no norte da América do Sul.

- Avaliação das composições de equilíbrio dos sais cristalizados e das salmouras a partir de ensaios, em laboratório, de evaporação forçada a 90°C e resfriamento a 20°C, com salmoura natural contendo em sua composição os sais NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, LiCl e H₃BO₃. A temperatura de 90°C foi usada para acelerar a evaporação do solvente e atingir a densidade da salmoura concentrada e desejada a 20°C. Os ensaios foram realizados a pressão atmosférica.
- Uso do modelo termodinâmico de Pitzer e Harvie para cálculo das composições de equilíbrio dos sais cristalizados e das respectivas salmouras após diferentes quantidades de solvente serem evaporadas de uma salmoura multicomponente NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O. O modelo de Pitzer e Harvie foi usado pelo fato de correlacionar bem os dados experimentais obtidos em vários estudos envolvendo salmoura (PALABAN e PITZER, 1987).
- Validação do modelo termodinâmico usado através da comparação com os dados obtidos em literatura para sistemas binários e ternários.
- Aplicação do modelo termodinâmico e comparação dos resultados gerados pelo modelo com os dados experimentais obtidos em ensaios com polpas sintéticas e salmoura natural multicomponente representante do sistema NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O.
- Aplicação dos resultados do modelo para elaboração do balanço de massa no processo de cristalização fracionada de sais em piscinas de evaporação solar, alimentadas por uma salmoura multicomponente, NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O.

O alcance dos objetivos desse estudo permitirá o uso de um modelo termodinâmico para prever, a partir do conhecimento da composição da salmoura multicomponente NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O, quais serão as composições dos sais cristalizados e das salmouras em equilíbrio obtidos em cada etapa de concentração por evaporação do solvente, a definição dos principais parâmetros de processo e a elaboração do balanço de massa nas piscinas de evaporação solar, usadas industrialmente para recuperação de cloreto de potássio presente em salmouras multicomponentes.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nas indústrias químicas, do petróleo e farmacêuticas, líquidos e gases multicomponentes usualmente passam por mudanças de composição causadas por processo de mistura de separação, pela transferência de espécies de uma fase para outra e por reações químicas. Dessa forma, as composições se tornam variáveis essenciais, assim como a temperatura e a pressão (SMITH et al., 2007). Além disso, muitas substâncias importantes e produtos consumidos no dia-a-dia, entre outros, fertilizantes, soda cáustica, carbonato de sódio, são obtidos ou refinados a partir de soluções eletrolíticas por cristalização fracionada, processo em que várias substâncias químicas inorgânicas são obtidas diretamente como fases sólidas com alta pureza a partir da evaporação do solvente.

Existem vários estudos que foram realizados com salmouras contendo alta concentração de sais dissolvidos que ajudam a entender os estados de equilíbrio entre as fases sólidas e líquidas e a determinar as solubilidades em condições específicas.

Por exemplo, Arthur J. Motheo (MOTHEO, 1994) propôs um modelo matemático para a determinação dos coeficientes de atividades em misturas binárias de sais 1:1 e também aplicação para misturas ternárias, onde os sais não sejam da mesma espécie, como por exemplo, NaCl+MgCl₂-H₂O, mistura de sal 1:1 (NaCl) com sal 2:1 (MgCl₂).

Boris S. Krumgalz (KRUMGALZ, 2001) demonstrou em um estudo a aplicação do modelo de Pitzer para a determinação das solubilidades de solutos em sistemas complexos ou salmouras naturais multicomponentes com altas concentrações de sais dissolvidos. São apresentadas todas as equações do modelo de Pitzer usadas para determinação das condições de equilíbrio em determinadas condições de pressão e temperatura, a equação para cálculo da atividade de água (a_{H_2O}), levando em consideração o coeficiente osmótico (Φ), e são fornecidos parâmetros, $\beta_i^{(0)}$, $\beta_i^{(1)}$, C_i^Φ , ψ_i e ψ_i , usados no modelo para soluções eletrolíticas contendo sais 1:1, 1:2 e 2:1 em solução.

Jorge A. Lovera e colaboradores (LOVERA et al., 2009) mediu a solubilidade para o sistema ternário NaCl-LiCl-H₂O a 15°C e obteve dados em literatura para as temperaturas de 25°C, 50°C e 100°C. Os modelos de Pitzer e Debye-Hückel foram usados para correlacionar os dados, sendo determinados os coeficientes de atividades (γ) e os coeficientes osmóticos (Φ) para os sistemas binários NaCl+H₂O e LiCl-H₂O, indicando boa concordância entre as solubilidades calculadas pelo modelo com as determinadas experimentalmente.

Christomir Christov e Nancy Moller (CHRISTOV e MOLLER, 2004) descreveram um modelo químico para calcular as atividades do solvente e dos solutos e os estados de

equilíbrio sólido-líquido para o sistema H-Na-K-OH-Cl-HSO₄-SO₄-H₂O, incluindo soluções diluídas e concentradas na faixa de temperatura de 0° a 250°C. O modelo foi validado através da comparação com dados experimentais e as limitações do modelo também são apresentadas.

Yang e colaboradores (YANG et al., 2013) determinaram as solubilidades para o sistema NaCl-MgCl₂-H₂O a 50°C e 75°C e construíram os diagramas de fases com base em dados experimentais usando as equações de Pitzer. Os parâmetros de misturas, $\psi_{Na,Mg,Cl}$, e as constantes de equilíbrio, K_{sp} , foram determinadas para o sistema NaCl-MgCl₂-H₂O. Os resultados obtidos pelo modelo mostraram boa concordância com as solubilidades determinadas experimentalmente.

Yizhak e Siffer (MARCUS e SIFFER, 1904) usaram correlações para calcular as solubilidades da halita (NaCl), silvita (KCl) e carnalita (KCl.MgCl₂.6H₂O) em um sistema NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O a 25°C. As pressões de vapor também foram determinadas para soluções representativas do sistema não saturadas e saturadas. As correlações levaram em considerações as interações cátion-cátion em soluções com alta força iônica (I). Os resultados calculados apresentaram boa concordância com valores medidos nos experimentos e reportados na literatura.

Peng e colaboradores (PENG et al., 2011) determinaram as solubilidade e as propriedades físico-químicas do sistema quaternário KCl-NaCl-CaCl₂-H₂O a 10°C. As constantes de equilíbrio média dos sólidos na mesma temperatura foram obtidas usando o modelo estendido de Harvie-Weare (HW) para cálculo dos coeficientes de atividades em soluções eletrolíticas. Os resultados calculados pelo modelo se ajustaram bem aos dados experimentais.

Spencer et al. e Harvie et al. (SPENCER et al., 1990 e HARVIE et.al, 1984) publicaram estudos baseados nas equações de Pitzer para soluções eletrolíticas com objetivo de determinar as solubilidades em água a 25°C dos sais presentes em salmouras multicomponentes representativas dos sistemas Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-H₂O e Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O e contendo altas concentrações de sais dissolvidos.

Em 2012, Woong e colaboradores (WOONG et al., 2012) apresentaram um estudo para produção de sais de lítio e de boro a partir da salmoura multicomponente contendo as espécies Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Li⁺, Boro, Cl⁻ e SO₄²⁻, na qual houve remoção dos contaminantes magnésio e sulfato por precipitação com cal hidratada e a salmoura, resultante do tratamento com cal hidratada, foi evaporada em piscinas de evaporação solar, produzindo sais ricos em NaCl+KCl e salmoura com alta contração de lítio, usada para produção de carbonato de lítio (Li₂CO₃) de alta pureza.

Zuvic e colaboradores (ZUVIC et al., 1983) mostraram um estudo de dimensionamento de um sistema de evaporação solar para produção de cloreto de potássio, sulfato de potássio e ácido bórico a partir de uma salmoura multicomponente $\text{NaCl-KCl-LiCl-MgCl}_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$. São utilizadas piscinas de evaporação solar para cristalização dos sais de potássio que irão alimentar a planta industrial. A salmoura rica em ácido bórico, obtida após cristalização dos sais de potássio, é tratada em outra planta industrial para purificação do ácido bórico.

Os diagramas de fase são poderosos instrumentos utilizados na físico-química, termodinâmica, metalurgia, engenharia química e de materiais. Seu uso permite analisar o equilíbrio, a distribuição de fases, a distribuição dos componentes e a escolha dos caminhos dos processos e seu desenvolvimento. Historicamente teve sua formulação com Josiah W. Gibbs em seus trabalhos publicados em 1873 (GIBBS, 1875) nos Transactions of the Connecticut Academy. Logo depois, em 1876-1878 Gibbs publicou o monumental trabalho On the Equilibrium of Heterogeneous Substances (GIBBS, 1878) que deu início à termodinâmica química, uma das bases da engenharia de processos. No início do século XX, Vant'Hoff formulou o primeiro estudo sobre evaporação de águas do mar estabelecendo os primeiros dados de sistemas que continham vários eletrólitos (VANT'HOFF, 1903).

Outros grandes cientistas também estudaram esses sistemas (OSTWALD, 1904; MEYERHOFFER, 1903). Blasdale realizou diversos estudos sobre o equilíbrio de fases sal sólido-solução em sistemas eletrolíticos. Seus trabalhos foram condensados em BLASDALE (1928). Nele apresenta as diversas representações dos diagramas de fases para diversos sistemas: sal simples-água; sal hidratados-água; dois eletrólitos com íon comum-água; dois eletrólitos em sólidos mistos-água; três eletrólitos com íon comum-água; sistemas com cinco componentes; sistemas com seis componentes.

Purdon e Slater elaboraram um livro dedicado aos sistemas aquosos e aos diagramas de fase (PURDON e SLATER, 1946) no qual estudam também os diversos sistemas e as diferentes maneiras de representá-los nos diagramas de fase, além de apresentar as diversas formas de utilizá-los no desenvolvimento de processos de separação e a descrição dos métodos experimentais para determiná-los.

O Anexo I apresenta as diversas representações e a forma de utilizar os diagramas de fase.

4 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Esse capítulo refere-se aos conceitos relacionados à termodinâmica de soluções e envolve os seguintes tópicos: equilíbrio químico, potencial químico, atividade iônica, teoria de Debye-Hückel e modelo de Pitzer e Harvie.

4.1 – Equilíbrio e Energia de Gibbs

Equilíbrios em sistemas eletrolíticos são descritos em termos das atividades iônicas das espécies que participam desses sistemas. As atividades iônicas dependem, mas geralmente, não são iguais às concentrações das espécies em solução por causa dos desvios do comportamento ideal do sistema, que são a origem da energia de Gibbs em excesso. As correções do desvio da idealidade são incluídas em um único coeficiente, o chamado coeficiente de atividade iônica. O coeficiente de atividade iônica é um indicador do desvio da idealidade de uma solução.

Quando se trabalha com soluções é comum expressar as concentrações das espécies em termos de molaridade (mol.L^{-1}) ou número de moles do soluto por volume em litros da solução. A molaridade é dependente da temperatura e pressão porque expressa a concentração do soluto por volume de solução. A escala de concentração molal (m_i , Molal), que representa a quantidade de mol do soluto por quilograma de solvente na solução, é usada nos modelos termodinâmicos pelo fato de não ser afetada por variações de pressão e temperatura. Como ilustração, para o caso da água existem 55,52 mols de água em 1 kg deste solvente. Sendo assim, a concentração molal de um soluto i (m_i), em solução aquosa, é dada Equação 4.1, onde n_i é o número de moles do soluto i na solução e $m_{\text{H}_2\text{O}}$ é a massa de água na solução.

$$m_i = n_i / (m_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (4.1)$$

Um sistema está em estado de equilíbrio quando não há mudanças ou qualquer tendência para mudanças em uma escala macroscópica. Como qualquer tendência de mudança é causada por uma força motriz de algum tipo, a ausência de tal tendência indica também a ausência de qualquer força motriz. Em um sistema em equilíbrio todas as forças encontram-se perfeitamente equilibradas. As leis da termodinâmica dizem que um sistema tende a caminhar para um estado de mínima energia e máxima entropia e estas condições devem ser, portanto, satisfeitas para um sistema atingir o equilíbrio (SMITH et. al, 2007).

Na termodinâmica, a energia de Gibbs (G) de um sistema é definida somente em termos de funções de estado, portanto G é uma função de estado. A variação da energia de Gibbs deve ser zero para qualquer processo em equilíbrio (Equação 4.2), em um sistema de composição constante sobre condições isotérmicas e isobáricas (SMITH et. Al, 2007).

$$dG = 0 \quad (4.2)$$

Em todos os processos, somente variações de G são usadas e não o seu valor absoluto, e a variação de energia de Gibbs pode ser definida em termos de entalpia (H) e entropia (S), de acordo com a Equação 4.3 (SMITH et al, 2007).

$$G = H - T \times S \quad (4.3)$$

A entalpia é definida pela Equação 4.4.

$$H = U + P \times V \quad (4.4)$$

A primeira lei da termodinâmica para sistema fechado com n moles, pode ser escrita para o caso particular de um processo reversível, na forma da Equação 4.5.

$$d(nU) = dQ_{rev} + dW_{rev} \quad (4.5)$$

$$\text{Sendo } dW_{rev} = -P \times d(nV) \text{ e } dQ_{rev} = T \times d(nS) \quad (4.6 \text{ a e b})$$

A Equação 4.3 e Equação 4.4 podem ser diferenciadas para fornecer a Equação 4.7 e Equação 4.8.

$$d(nH) = d(nU) + Pd(nV) + nVdP \quad (4.7)$$

$$d(nG) = d(nH) - Td(nS) - (nS)dT \quad (4.8)$$

Substituindo a Equação 4.5, 4.6 a, 4.6 b na Equação 4.8, tem-se q Equação 4.9.

$$d(nG) = d(nU) + Pd(nV) + nVdP - Td(nS) - (nS)dT$$

$$d(nG) = -P \times d(nV) + T \times d(nS) + P \times d(nV) + (nV) \times dP - T \times d(nS) - (nS) \times dT$$

$$d(nG) = (nV) \times dP - (nS) \times dT \quad (4.9)$$

Em um sistema monofásico aberto, matéria pode entrar e sair do sistema, e nG se torna uma função do número de moles das espécies químicas presentes, tornando uma função de T e P, onde n_j é o número de moles da espécie j e n_i é o número de moles da espécie i. O diferencial total de nG é mostrado na Equação 4.10.

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P, n_j} \times dT + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T, n_j} \times dP + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} \times dn_i \quad (4.10)$$

Considerando um sistema fechado onde não há reação química e variação da composição, obtém-se as derivadas parciais mostradas na Equação 4.11 e Equação 4.12.

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial T}\right]_{P,n_j} = -nS \quad (4.11)$$

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial P}\right]_{T,n_j} = nV \quad (4.12)$$

O somatório é sobre todas as espécies presentes, e o subscrito n_j , indica que todos os números de moles, exceto o i -ésimo, são mantidos constantes. A derivada na última parcela recebe um símbolo próprio e um nome. Assim, por definição, o potencial químico da espécie i (μ_i) na mistura é fornecido pela Equação 4.13.

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (4.13)$$

Substituindo equações 4.11, 4.12 e 4.13 na Equação 4.10, tem-se a Equação 4.14.

$$d(nG) = (nV) \times dP - (nS) \times dT + \sum_i \mu_i \times dn_i \quad (4.14)$$

Se ocorrem variações nos números de moles n_i , como resultado de uma única reação química em um sistema fechado, então cada dn_i pode ser substituído pelo produto $v_i \times d\varepsilon$. Assim, tem-se a Equação 4.15.

$$d(nG) = (nV) \times dP - (nS) \times dT + \sum_i \mu_i \times v_i \times d\varepsilon \quad (4.15)$$

Como nG é uma função de estado, o lado direito dessa equação é uma expressão diferencial exata, donde tem-se a Equação 4.16.

$$\sum_i \mu_i \times v_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial \varepsilon}\right]_{T,P} = \left[\frac{\partial(G^t)}{\partial \varepsilon}\right]_{T,P} \quad (4.16)$$

A grandeza $\sum_i \mu_i \times v_i$ representa, em geral, a taxa de variação da energia de Gibbs total do sistema em relação à coordenada de reação, a T e P constantes. A variação da de Gibbs é zero no estado de equilíbrio. Um critério de equilíbrio em reações químicas é dado pela Equação 4.17.

$$\sum_i \mu_i \times v_i = 0 \quad (4.17)$$

A definição de fugacidade de uma espécie em solução é dada pela Equação 4.18 e energia de Gibbs para a espécie pura i , no seu estado padrão na mesma temperatura, é fornecida pela Equação 4.19.

$$\mu_i = \Pi_i(T) + RT \ln f_i \quad (4.18)$$

$$G_i^o = \Pi_i(T) + RT \ln f_i^o \quad (4.19)$$

A diferença entre as equações 4.18 e 4.19 fornece a Equação 4.20

$$\mu_i - G_i^o = RT \ln \frac{f_i}{f_i^o} \quad (4.20)$$

A combinação da Equação 4.17 com a Equação 4.20 para eliminar μ_i fornece o estado de equilíbrio de uma reação química, conforme Equação 4.21.

$$\sum v_i \times \left[G_i^o + RT \ln \frac{f_i}{f_i^o} \right] = 0 \quad (4.21)$$

$$\sum v_i \times G_i^o + RT \times \sum \ln \left(\frac{f_i}{f_i^o} \right)^{v_i} = 0 \quad (4.21)$$

ou

$$\ln \prod_i \left(\frac{f_i}{f_i^o} \right)^{v_i} = \frac{-\sum v_i \times G_i^o}{RT} \quad (4.22)$$

Onde \prod_i representa o produto sobre todas as espécies i . K é a constante de equilíbrio definida pela Equação 4.23.

$$\prod_i \left(\frac{f_i}{f_i^o} \right)^{v_i} = K \quad (4.23)$$

Ou finalmente a constante de equilíbrio K é definida pela equação 4.24.

$$K = \exp\left(\frac{-\sum v_i \times G_i^o}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta G^o}{RT}\right) \quad (4.24)$$

4.2 – Potencial Químico

Segundo PALABAN e PITZER (1987), o potencial químico é uma das variáveis mais importantes na termodinâmica das soluções dos sistemas multicomponentes, indicando a tendência de uma substância ser transferida de uma fase para outra ou de participar de uma reação química. O potencial químico (μ_i) do componente i pode ser definido como uma variação de energia de Gibbs em relação ao número de moles de um componente do sistema (n_i), a temperatura, pressão e número dos demais componentes (n_j) constantes (Equação 4.25).

$$\mu_i = \left(\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (4.25)$$

O potencial químico é uma propriedade intensiva do sistema. O fato do potencial químico (μ_i) ser uma propriedade intensiva implica que terão os mesmos valores independente do tamanho do sistema (PALABAN e PITZER, 1987).

Em um sistema fechado constituído por duas fases em equilíbrio, cada fase individual está aberta para a outra, e pode ocorrer transferência de massa entre as fases. A Equações 4.14 se aplica separadamente para cada uma das fases.

$$d(nG)^\alpha = (nV)^\alpha \times dP - (nS)^\alpha \times dT + \sum \mu_i^\alpha \times dn_i^\alpha \quad (4.26)$$

$$d(nG)^\beta = (nV)^\beta \times dP - (nS)^\beta \times dT + \sum \mu_i^\beta \times dn_i^\beta \quad (4.27)$$

Nas quais os sobrescritos α e β identificam as fases. Para sistemas de duas fases, a energia de Gibbs total do sistema pode ser apresentada pela Equação 4.28.

$$d(nG) = (n \times V) \times dp - (n \times S) \times dT + \sum \mu_i^\alpha \times dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta \times dn_i^\beta \quad (4.28)$$

Na condição em que a pressão (P) e a temperatura (T) são as mesmas em todas as fases, ou seja, de que não há variação, e de que o sistema esteja em equilíbrio ($dG=0$), tem-se a Equação 4.29.

$$\sum \mu_i^\alpha \times dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta \times dn_i^\beta = 0 \quad (4.29)$$

As variações de dn_i^α e dn_i^β resultam na transferência de massa entre as fases, conseqüentemente a conservação da massa requer que:

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta \quad \text{e} \quad \sum (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \times dn_i^\alpha = 0 \quad (4.30 \text{ a e b})$$

As grandezas dn_i^α são independentes e arbitrárias, conseqüentemente, de uma maneira geral, é a única forma de o lado esquerdo da equação 4.30 b ser nulo é através da imposição de que cada termo entre parênteses separadamente seja zero. Assim tem-se a Equação 4.31.

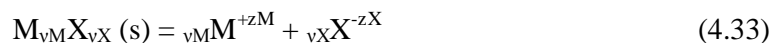
$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (4.31)$$

Onde N é o número de espécies presentes no sistema. A utilização sucessiva desses resultados em pares de fases permite a sua generalização para múltiplas fases (π fases), conforme Equação 4.32.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (4.32)$$

4.3 – Atividade iônica

Para uma espécie eletrolítica, $M_{vM}X_{vX}$, que dissocia completamente em v_M cátion M^{+zM} e v_X ânion X^{-zX} , conforme Equação 4.33.



Onde $v = v_M + v_X$ íons em solução.

A constante do produto de solubilidade (K_{s0}) para o sal dissociado pode ser escrita conforme Equação 4.34.

$$K_{s0} = (a_M^{+zM})^{vM} \times (a_X^{-zX})^{vX} \quad (4.34)$$

Na qual M é o cátion, X é o ânion, v_M é o número de moles de cátion M, v_X é o número de moles do ânion X, z_M é a valência do cátion M, z_X é a carga do ânion X, a_M^{+zM} e a_X^{-zX} são as atividades do cátion M e do ânion X, respectivamente em solução.

As atividades iônicas são definidas como igual à concentração molal do íon M ou X, m_M^{+zM} ou m_X^{-zX} vezes os respectivos coeficientes de atividade, γ_M para o cátion M e γ_X para o ânion X. As equações 4.35 e 4.36 mostram as atividades iônicas do cátion M e do ânion X.

$$a_M^{+zM} = m_M^{+zM} \times \gamma_M \quad (4.35)$$

$$a_X^{-zX} = m_X^{-zX} \times \gamma_X \quad (4.36)$$

As equações 4.35 e 4.36, quando substituídas na Equação 4.34, geram a equação 4.37.

$$K_{s0} = (m_M^{+zM} \times \gamma_M)^{vM} \times (m_X^{-zX} \times \gamma_X)^{vX} \quad (4.37)$$

É possível determinar apenas o produto, $\gamma_M \times \gamma_X$, porque não é possível isolar individualmente os íons porque as soluções são eletricamente neutras. No entanto, o coeficiente de atividade médio (γ_{\pm}) da solução eletrolítica é determinado pela média geométrica dada pela Equação 4.38.

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_M^{vM} \times \gamma_X^{vX})^{1/v} \quad (4.38)$$

Sendo $v = v_M + v_X$. O coeficiente de atividade médio, γ_{\pm} , da solução, que é dependente da força iônica total, I, definida pela Equação 4.39.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i \times z_i^2 \quad (4.39)$$

Nesta equação, m_i , é a concentração molal de cada íon (i), que é multiplicado pelo quadrado da sua carga, z_i .

4.4 – Teoria de Debye-Hückel

A teoria de Debye-Hückel assume que há dissociação completa dos eletrólitos, os íons são cargas pontuais não polarizáveis e as interações entre os íons são apenas forças de Coulomb. O campo elétrico criado por cada íon tem simetria esférica, a constante dielétrica do solvente não é modificada pela presença dos solutos e é válida para soluções diluídas sem interferência das forças eletrostáticas existentes entre os íons em solução. A lei estabelece que

o coeficiente de atividade de um eletrólito binário com íons de carga positiva (z_M) e carga negativa (z_X) é dado pela Equação 4.40 (BUTLER et al, 1998).

$$-\log \gamma_{\pm} = A \times z_M \times z_X \times \sqrt{I} \quad (4.40)$$

Na qual A é a uma constante que depende da temperatura absoluta, T, e da constante dielétrica, ϵ , do solvente, de acordo com a Equação 4.41 (BUTLER et al, 1998).

$$A = 1,825 \cdot 10^6 \times (\epsilon \times T)^{-\frac{3}{2}} \quad (4.41)$$

$A = 0,51$ a 25°C em água com $\epsilon = 78,54$ (constante dielétrica do solvente)

Em soluções diluídas, o coeficiente de atividade médio (γ_{\pm}) depende somente da força iônica e da carga do íon. A estimativa do coeficiente de atividade é mais precisa em soluções com força iônica de no máximo 0,10 Molar. Se existirem íons com carga ± 1 em solução, sais 1:1, como NaCl e KCl por exemplo, os coeficientes de atividades podem ser estimados com precisão em torno de (3%), que pode ser melhorada caso sejam realizados alguns ajustes nos parâmetros usados na Equação 4.40. No caso da presença de íons com cargas maiores, sais como MgSO_4 por exemplo, não é obtida uma boa precisão devido às associações entre os íons que existem em meio aquoso (BUTLER, 1964). Os coeficientes de atividade de diferentes íons variam muito e os resultados dos ensaios experimentais devem ser utilizados para verificação.

Com objetivo de incluir um parâmetro que considera os tamanhos dos íons solvatados pelas moléculas de água, foi adicionado um novo termo à equação proposta por Debye e Hückel, gerando a equação de Debye-Hückel extendida, sendo obtida a Equação 4.42 para compostos binários (BUTLER, 1964).

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{A \times |z_M \cdot z_X| \times \sqrt{I}}{1 + B \times a \times \sqrt{I}} \quad (4.42)$$

Sendo a um parâmetro ajustável, medido em Angstrom (10^{-8}cm) e que corresponde ao tamanho efetivo do íon hidratado e B é uma função da temperatura absoluta (T) e da constante dielétrica (ϵ) do solvente. A Equação 4.43 é usada para cálculo do parâmetro B (BUTLER, 1964).

$$B = 50,3 \times (\epsilon \times T)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.43)$$

$B = 0,3028$ a 25°C em água com $\epsilon = 78,54$

Para estimativa de coeficiente de atividade iônico médio foi proposto que a seja igual 3 Angstroms ($a=3$), resultando na Equação 4.44.

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{A \times z_{M+} \times z_{X-} \times \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (4.44)$$

Para mostrar uma aplicação da teoria de Debye-Hückel para um sal simples, como o KNO_3 , a força iônica é igual a sua concentração (C) na solução, conforme mostrados pelas equações 4.45 e 4.46.

$$I = \frac{1}{2} ([\text{K}^+] \times 1^2 + [\text{NO}_3^-] \times (-1)^2) \quad (4.45)$$

$$I = [\text{K}^+] = [\text{NO}_3^-] = C \quad (4.46)$$

Na qual $[\text{K}^+]$ é a concentração molar do íon potássio (K^+), $[\text{NO}_3^-]$ é a concentração molar do íon nitrato (NO_3^-) e C é a concentração molar total.

Para uma mistura de nitrato de potássio, KNO_3 , e iodato de prata, AgIO_3 , a força iônica é a soma das concentrações dos dois sais (equações 4.47 e 4.48).

$$I = \frac{1}{2} \times ([\text{K}^+] \times 1^2 + [\text{NO}_3^-] \times (-1)^2) + [\text{Ag}^+] \times 1^2 + [\text{IO}_3^-] \times (-1)^2 \quad (4.47)$$

$$I = C_{\text{KNO}_3} + C_{\text{AgIO}_3} \quad (4.48)$$

Na qual $[\text{Ag}^+]$ é a concentração molar do íon prata Ag^+ , $[\text{IO}_3^-]$ é a concentração molar do íon iodato IO_3^- e C_{KNO_3} e C_{AgIO_3} são respectivamente as concentrações molares do nitrato de potássio (KNO_3) e do iodato de prata (AgIO_3).

Adicionando-se diferentes quantidades de nitrato de potássio em uma solução saturada em iodato de prata, a força iônica da solução varia conforme mostrado na Figura 4.1 (BUTLER, 1964).

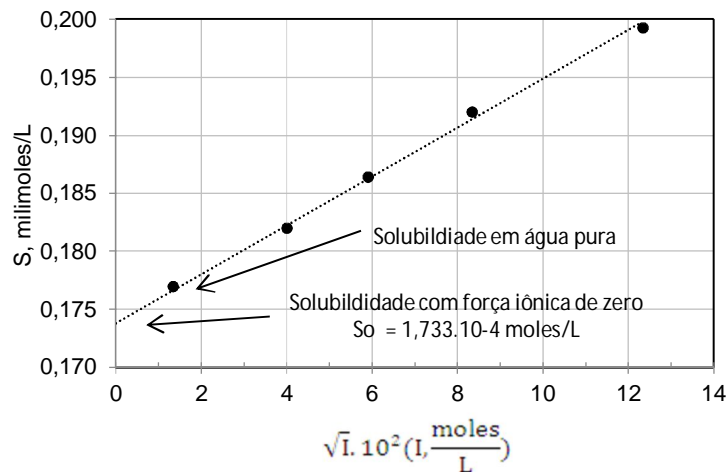


Figura 4.1 – Variação da força iônica versus concentração de KNO_3 em solução saturada de AgIO_3 (Figura Adaptada de BUTLER, 1964)

Com base nos resultados a partir da Figura 4.1, o coeficiente de atividade iônico médio, γ_{\pm} , pode ser calculado da seguinte maneira:

- As solubilidades são extrapoladas da Figura 4.1 para força iônica igual a zero ($I=0$), na qual $\gamma_{\pm}=1$, sendo obtido o valor de solubilidade $Sol_0 = 1,733 \times 10^{-4}$ mols/L. Sol_0 é a solubilidade com força iônica igual a zero ($I=0$).
- O produto de solubilidade termodinâmico, $K_{S_0}^0$, é calculado a partir da solubilidade obtida (Sol^0), conforme a Equação 4.49.

$$K_{S_0}^0 = Sol_0^2 = 3,00 \times 10^{-8} \text{ moles/L} \quad (4.49)$$

- O coeficiente de atividade iônico médio da solução, γ_{\pm} , é calculado para cada concentração determinada pelas solubilidades medidas, conforme indicado na Equação 4.50.

$$\gamma_{\pm} = \gamma_M \times \gamma_X = \frac{K_{S_0}^0}{[Ag^+] \times [IO_3^-]} = \frac{K_{S_0}^0}{Sol_0^2} \quad (4.50)$$

- Os coeficientes de atividades iônico médios da solução são mostrados como função das forças iônicas na Figura 4.2 e Figura 4.3.

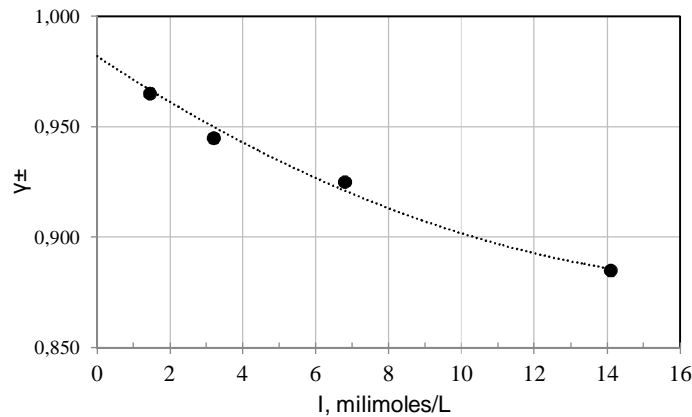


Figura 4.2 – Variação do coeficiente de atividade com a força iônica determinada pela adição de KNO_3 em solução saturada de $AgIO_3$ (Figura Adaptada de BUTLER, 1964)

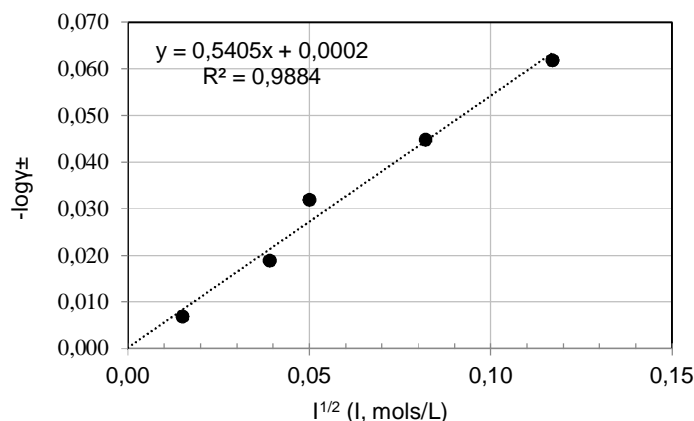


Figura 4.3 – Variação do coeficiente de atividade com a força iônica determinada pela adição de KNO_3 em solução saturada de AgIO_3 (Figura Adaptada de BUTLER, 1964)

- Os valores calculados para os coeficientes de atividades da solução em função da força iônica podem ser ajustados pela Equação 4.51.

$$\log_{10}\gamma_{\pm} = -\frac{1}{2 \times \sqrt{I}} \quad (4.51)$$

O valor estimado teoricamente está muito próximo ao previsto pela teoria de Debye-Hückel, cujo coeficiente é de 0,509 a 25°C , enquanto que os resultados dos ensaios indicou valor de 0,541.

Em soluções concentradas, o coeficiente de atividade torna-se dependente da natureza dos íons em solução, e um tratamento mais complexo deve ser levado em consideração. As solubilidades dos minerais em soluções eletrolíticas concentradas podem ser calculadas através de considerações termodinâmicas fornecidas pelas constantes de equilíbrio determinadas experimentalmente. Há vários modelos, entre eles está o modelo de Pitzer e Harvie, que podem ser usados para estimativas dos coeficientes de atividades iônicos (γ_M ou γ_X) em soluções com alta concentração de eletrólitos ($>0,10$ Molar).

4.5 – Modelo de Pitzer e Harvie

A determinação das solubilidades dos sais requer o conhecimento das atividades dos íons dos sais em solução. Avanços na teoria termodinâmica de soluções eletrolíticas têm produzido modelos teóricos e empíricos para cálculo do coeficiente de atividade iônico médio (γ_{\pm}) dos componentes das soluções salinas (SATURNINO, 2003).

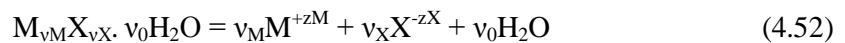
A teoria de Debye Hückel, os modelos NTRL Eletrolítico e UNIQUAC Eletrolítico e as equações de Pitzer são exemplos dos métodos mais utilizados para a estimativa desses parâmetros e para descrever o desvio do comportamento da fase líquida em relação a uma solução ideal. A teoria de Debye Hückel é recomendada para soluções muito diluídas, com

concentração máxima de 0,10 Molar, sendo que as concentrações molares dos sais nas salmouras multicomponentes são bastante superiores a esse valor. Há dificuldades para se aplicar os modelos NRTL Eletrolítico e UNIQUAC Eletrolítico ao estudo de soluções iônicas multicomponentes devido à complexidade para ser determinar a técnica da minimização da energia de Gibbs nestes sistemas ou a inaplicabilidade dos modelos, devido à alta concentração das soluções, para cálculo do coeficiente de atividades (SATURNINO, 2003). Existem vários estudos com salmouras ou soluções eletrolíticas com altas concentrações de sais dissolvidos que usam as equações de Pitzer e Harvie (PALABAN e PITZER, 1987 e HARVIE et al, 1984).

O modelo de Pitzer e Harvie é baseado em uma equação virial para o coeficiente de atividade iônico médio e leva em conta várias combinações de interações na solução, cátion-cátion, cátion-ânion, ânion-ânion, cátion-cátion-ânion, ânion-ânion-cátion, cátion-molécula neutra e ânion-molécula neutra (KRUMGALZ, 2001). O modelo é bastante preciso para salmouras naturais, pois foi exaustivamente estudado desde a década de 1970. O conjunto de parâmetros escolhido para o presente estudo aborda o efeito dos componentes sódio (Na), potássio (K), magnésio (Mg), cálcio (Ca), cloreto (Cl) e sulfato (SO₄) e da temperatura, mas não considera os elementos boro (B) e lítio (Li). A base inclui um amplo conjunto de dados para compostos sólidos, exceto para sólidos contendo cálcio, os quais são representados apenas pelo cloreto de cálcio hexahidratado (HARVIE et al, 1984).

Na elaboração desse estudo foi considerado o modelo de Pitzer e Harvie (HARVIE et al, 1984 e PALABAN e PITZER, 1987) para a determinação dos coeficientes de atividades dos sais e das soluções eletrolíticas em equilíbrio após determinada quantidade de solvente presente em uma salmoura multicomponente NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O ser evaporada.

Para um sólido hidratado, M_{v_M}X_{v_X}·v₀H₂O, para o qual v_M é o número de íons positivos, M, com carga z_M, v_X é o número de íons negativos, X, com carga z_X, e v₀ é o número de moléculas de água, a reação de equilíbrio é mostrada pela Equação 4.52 e a constante de equilíbrio precipitação-dissolução, K_{sp}, para uma temperatura e pressão fixa é dada pela Equação 4.53 (PALABAN e PITZER, 1987).



$$\ln K_{sp} = v_M \times \ln(m_M \times \gamma_M) + v_X \times \ln(m_X \times \gamma_X) + v_0 \times \ln(a_{H_2O}) \quad (4.53)$$

Os valores absolutos dos coeficientes de atividades dos íons M (γ_M) e X (γ_X) não podem ser determinados. A determinação do coeficiente de atividade iônico médio pode ser obtida pela Equação 4.54.

$$\ln \gamma_{\pm} = (v_M \times \ln \gamma_M + v_X \times \ln \gamma_X) / v \quad (4.54)$$

Com $v = v_M + v_X$.

A atividade de água na fase líquida é definida pela Equação 4.55 (PALABAN e PITZER, 1987).

$$a_{H_2O} = \frac{P}{P_o} = \exp\left(-\frac{\phi}{55,51} \times \sum_i m_i\right) \quad (4.55)$$

Nesta equação $\sum_i m_i$ é a soma das concentrações molales de todos os componentes, P é a pressão do vapor saturado da solução, P_o é a pressão do solvente puro na mesma temperatura e ϕ é o coeficiente osmótico da solução.

Os coeficientes de atividades dos íons γ_M e γ_X são determinados pela teoria básica para o modelo de interação íon-íon discutida na literatura (HARVIE et al., 1984 e PALABAN e PITZER, 1987). O modelo inicia com a expansão virial da energia de Gibbs em excesso, isto é, a energia de Gibbs real da solução menos a energia de Gibbs de uma solução ideal nas mesmas condições de temperatura e pressão, G^{ex}/RT .

A energia de Gibbs para uma solução é expressa pela Equação 4.56.

$$G = \sum n_i \times \mu_i = n_{H_2O} \times \mu_{H_2O} + n_s \times \sum v_i \times \mu_i \quad (4.56)$$

O potencial químico do componente i é expresso pela Equação 4.57.

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \times T \times \ln(m_i \times \gamma_i) \quad (4.57)$$

Substituindo a Equação 4.57 na Equação 4.56, tem-se a Equação 4.58 para a energia de Gibbs para solução real.

$$G = n_{H_2O} \times [\mu_{H_2O}^0 + R \times T \times \ln(a_{H_2O})] + n_s \times \sum v_i \times [\mu_i^0 + R \times T \times \ln(m_i \times \gamma_i)] \quad (4.58)$$

Em soluções ideais, todos os coeficientes de atividade ($\gamma_i=1$) são unitários, assim a energia de Gibbs para solução ideal é dada pela Equação 4.59.

$$G^{ideal} = n_{H_2O} \times [\mu_{H_2O}^0 + R \times T \times \ln(a_{H_2O})] + n_s \times \sum v_i \times [\mu_i^0 + R \times T \times \ln(m_i)] \quad (4.59)$$

A expressão para energia de excesso de Gibbs é dada pela Equação 4.60.

$$\frac{nG^E}{RT} = \frac{G - G^{ideal}}{RT} = n_{H_2O} \times \ln(a_{H_2O}) + n_s \times \sum v_i \times \ln(\gamma_i) \quad (4.60)$$

A diferenciação parcial molal da Equação 4.60 com aplicando da relação de Gibbs-Duhem, ($\sum n_i \times d\mu_i = -S \times dT + V \times dP = 0$), e sem variações de temperatura e pressão, tem-se a Equação 4.61.

$$n_{H_2O} \times d(\ln(a_{H_2O})) + n_s \times \sum v_i \times d(\ln(\gamma_i)) = 0 \quad (4.61)$$

As expressões para cálculo do coeficiente osmótico (ϕ) e do coeficiente de atividade da espécie i (γ_i) são originadas das derivações parciais molales da Equação 4.61 em relação ao número de moles de água (n_{H_2O}) e em relação as concentrações molal das espécies i (m_i), sendo i representando os cátion M e ânion X (PALABAN e PITZER, 1987). A Equação 4.62 mostra a expressão para coeficiente osmótico (ϕ).

$$(\phi - 1) = -\frac{\partial G^{ex}/\partial n_{H_2O}}{RT \sum_i m_i} = \left(\frac{2}{\sum_i m_i}\right) \times \left[-\frac{A\phi \times I^{\frac{3}{2}}}{1+b \times I^{\frac{3}{2}}} + \sum_M \sum_X m_M \times m_X \times (B_{MX}^\phi + Z \times C_{MX}) + \sum_{M < M'} \sum m_M \times m_{M'} \times (\Phi_{MM'}^\phi + \sum_X m_X \times \psi_{MM'X}) + \sum_{X < X'} \sum m_X \times m_{X'} \times (\Phi_{XX'}^\phi + \sum_M m_M \times \psi_{XX'M})\right] \quad (4.62)$$

Na qual a variável Z é definida pela Equação 4.63 e $b=1,2 \text{ kg}^{1/2} / \text{mol}^{1/2}$. A indicação M' indica que todos os cátions são usados na somatória, com exceção do cátion M . A indicação X' indica que todos os ânions são usados na somatória, com exceção do ânion X .

$$Z = \sum_i m_i \times |z_i| \quad (4.63)$$

Onde z_i a carga do íon i , por exemplo, para o íon $i = X = K^+$, $z_i = z_M = +1$ e para o íon $i = X = SO_4^{2-}$, $z_i = z_X = -2$, m_i é a molalidade do componente i na solução, sendo $i=M$ (m_M) ou $i=X$ (m_X).

A somatória $\sum_M \sum_X m_M \times m_X \times (B_{MX}^\phi + Z \times C_{MX})$, indicada na Equação 4.62, para o exemplo dos cátions $M=K^+$ e Na^+ e dos ânions $X=Cl^-$ e SO_4^{2-} solúveis em solução, é realizada conforme Equação 4.64.

$$\begin{aligned} \sum_M \sum_X m_M \times m_X \times (B_{MX}^\phi + Z \times C_{MX}) = & m_K \times m_{Cl} \times (B_{KCl}^\phi + Z \times C_{KCl}) + m_{Na} \times m_{Cl} \times \\ & (B_{NaCl}^\phi + Z \times C_{NaCl}) + m_K \times m_{SO_4} \times (B_{K_2SO_4}^\phi + Z \times C_{K_2SO_4}) + m_{Na} \times m_{SO_4} \times \\ & (B_{Na_2SO_4}^\phi + Z \times C_{Na_2SO_4}) \end{aligned} \quad (4.64)$$

As variáveis B_{KCl}^{ϕ} e C_{KCl} são obtidas pelas equações 4.65, 4.66 e 4.67 para o caso, por exemplo, do sal KCl, MX=KCl. De forma semelhante é realizada para os outros sais em solução.

$$B_{KCl}^{\phi} = \beta_{KCl}^0 + \beta_{KCl}^1 \times \text{EXP}(X) \quad (4.65)$$

$$X = (2 \times I^{1/2}) \quad (4.66)$$

$$C_{KCl}^{\phi} = \frac{C_{KCl}^{\phi}}{\{2 \times [(z_M \times z_X)^{\frac{1}{2}}]\}} \quad (4.67)$$

As variáveis β_{KCl}^0 , β_{KCl}^1 e C_{KCl}^{ϕ} são obtidas pelas equações 4.68, 4.69 e 4.70.

$$\beta_{KCl}^0 = \left[a1 + a2 \times T + a6 \times T^2 + a9 \times T^3 + \frac{a3}{T} + a4 \times \ln(T) \right] \quad (4.68)$$

$$\beta_{KCl}^1 = \left[a1 + a2 \times T + a6 \times T^2 + a9 \times T^3 + \frac{a3}{T} + a4 \times \ln(T) \right] \quad (4.69)$$

$$C_{KCl}^{\phi} = \left[a1 + a2 \times T + a6 \times T^2 + a9 \times T^3 + \frac{a3}{T} + a4 \times \ln(T) \right] \quad (4.70)$$

Os parâmetros a1, a2, a6, a9, a3 e a4 são obtidos na **Tabela A2.1** do Anexo II. T é temperatura em Kelvin (K).

A somatória $\sum_{M < M'} \sum m_M \times m_{M'} \times (\Phi_{MM'}^{\phi} + m_X \times \psi_{MM'X})$, indicada na Equação 4.62, para exemplo para dos cátions $M = K^+$ e Na^+ e dos ânions $X = Cl^-$ e SO_4^{2-} solúveis em solução, é fornecida pela Equação 4.71.

$$\sum_{M < M'} \sum m_M \times m_{M'} \times (\Phi_{MM'}^{\phi} + m_X \times \psi_{MM'X}) = m_{Na} \times m_K \times (\Phi_{NaK}^{\phi} + m_{Cl} \times \psi_{NaKCl} + m_{SO_4} \times \psi_{NaKSO_4}) \quad (4.71)$$

Os parâmetros ψ_{NaKCl} e ψ_{NaKSO_4} são obtidos na **Tabela A2.1** do Anexo II.

As variáveis Φ_{NaK}^{ϕ} e Φ_{NaK}^1 são obtidas pelas equações 4.72, 4.73, 4.74.

$$\Phi_{NaK}^{\phi} = \Phi_{NaK} + \Phi_{NaK}^1 \times I \quad (4.72)$$

Na qual I é o produto iônico fornecido pela Equação 4.39.

$$\Phi_{NaK}^1 = (-2 \times 2 \times \Phi_{NaK}^0)/3 \quad (4.73)$$

$$\Phi_{NaK}^0 = - \frac{\Phi_{NaK}^{\phi}}{\{1 + 2/[9 \times (\text{Interação})^2 \times A^{\phi}]\}} \quad (4.74)$$

A variável Interação é fornecida pela **Tabela 4.1** e A^ϕ pela Equação 4.75.

Tabela 4.1 – Parâmetros de interação entre os íons

Parâmetros de Interações	
K-Na	1
K-Mg	2
Mg-Na	2
K-Ca	2
Na-Ca	2
Mg-Ca	2
Cl-SO ₄	2

$$A^\phi = [(2 \times \text{PI}() \times \text{Na} \times d_{\text{H}_2\text{O}})^{\frac{1}{2}} \times \left[\left(\frac{e^2}{4 \times \text{PI}() \times \varepsilon_0 \times \varepsilon \times k \times T} \right)^{\frac{3}{2}} \right] / 3 \quad (4.75)$$

Os valores de $\text{Na}=6,02\text{E}23 \text{ mol}^{-1}$, $d_{\text{H}_2\text{O}}=1000 \text{ kg/m}^3$, $e=1,60\text{E}-19^\circ\text{C}$, $\varepsilon_0= 8,85\text{E}-12$ e $k=1,380658\text{E}-23$.

As variáveis ε , ε_{1000} , B e C são obtidas pelas equações 4.76, 4.77, 4.78 e 4.79.

$$\varepsilon = \varepsilon_{1000} + C \times \ln \left[\frac{B+1}{B+1000} \right] \quad (4.76)$$

$$\varepsilon_{1000} = 343 \times \text{EXP}(-5,09\text{E} - 03 \times T + 9,47\text{E} - 07 \times T^2) \quad (4.77)$$

$$B = -8032 + \frac{4,21\text{E}06}{T} + 2,14 \times T \quad (4.78)$$

$$C = -2,05 + [3316 + T] \quad (4.79)$$

As variáveis Φ_{NaK} e Φ_{NaK}^0 são obtidas pelas equações 4.80 e 4.81.

$$\Phi_{\text{NaK}} = \Phi_{\text{NaK}}^0 + \left[2 \times \frac{\Phi_{\text{NaK}}^1}{(2^2 \times 1)} \right] \quad (4.80)$$

$$\Phi_{\text{NaK}}^0 = \left[a1 + a2 \times T + a6 \times T^2 + a9 \times T^3 + \frac{a3}{T} + a4 \times \ln(T) \right] \quad (4.81)$$

Os parâmetros a1, a2, a6, a9, a3 e a4 são obtidos na **Tabela A2.1** do Anexo II. T é temperatura em Kelvin (K).

Finalmente, a somatória $\sum_{X<X'} \sum m_X \times m_{X'} \times (\Phi_{XX'}^\phi + \sum_M m_M \times \psi_{XX'M})$, indicada na Equação 4.62, para o exemplo dos cátions $M= \text{K}^+$ e Na^+ e dos ânions $X= \text{Cl}^-$ e SO_4^{2-} solúveis em solução, é fornecida pela Equação 4.82.

$$\sum_{X<X'} \sum m_X \times m_{X'} \times (\Phi_{XX'}^\phi + \sum_M m_M \times \psi_{XX'M}) = m_{\text{Cl}} \times m_{\text{SO}_4} \times (\Phi_{\text{ClSO}_4}^\phi + m_{\text{K}} \times \psi_{\text{ClSO}_4\text{K}} + m_{\text{Na}} \times \psi_{\text{ClSO}_4\text{Na}}) \quad (4.82)$$

Os valores dos parâmetros $\psi_{\text{ClSO}_4\text{K}}$ e $\psi_{\text{ClSO}_4\text{Na}}$ são obtidos na **Tabela A2.1** do Anexo II.

A variável $\Phi_{\text{ClSO}_4}^\phi$ é fornecida pela Equações 4.83.

$$\Phi_{\text{ClSO}_4}^\phi = \Phi_{\text{ClSO}_4} + \Phi'_{\text{ClSO}_4} \times I \quad (4.83)$$

Na qual I é o produto iônico fornecido pela Equação 4.39.

A variável Φ_{ClSO_4}'' é obtida pela equações 4.84 e 4.85.

$$\Phi'_{\text{ClSO}_4} = (-2 \times 2 \times \Phi_{\text{ClSO}_4}^1)/3 \quad (4.84)$$

$$\Phi_{\text{ClSO}_4}^1 = -\frac{\Phi_{\text{ClSO}_4}^0}{\{1+2/[9 \times (\text{Interação})^2 \times A^\phi]\}} \quad (4.85)$$

Na qual A^ϕ é calculado pela Equação 4.72 e a variável Interação é obtida na **Tabela 4.1**.

As variáveis Φ_{ClSO_4} e $\Phi_{\text{ClSO}_4}^\phi$ são obtidas pelas equações 4.86 e 4.87.

$$\Phi_{\text{ClSO}_4} = \Phi_{\text{ClSO}_4}^\phi + [2 \times \frac{\Phi_{\text{ClSO}_4}^1}{(2^2 \times I)}] \quad (4.86)$$

$$\Phi_{\text{ClSO}_4}^\phi = \left[a1 + a2 \times T + a6 \times T^2 + a9 \times T^3 + \frac{a3}{T} + a4 \times \ln(T) \right] \quad (4.87)$$

Os parâmetros a1, a2, a6, a9, a3 e a4 são obtidos na **Tabela A2.1** do Anexo II. T é temperatura em Kelvin (K).

As equações 4.88 fornece o coeficiente de atividade do cátion M (γ_M).

$$\ln \gamma_M = \frac{\partial G^{\text{ex}}}{R \times T \times \partial m_M} = z_M^2 \times F + \sum_X m_X \times (2 \times B_{MX} + Z \times C_{MX}) + \sum_{M'} m_{M'} \times (2 \times \Phi_{MM'} + \sum_X m_X \times \psi_{MM'X}) + \sum_{X < X'} \sum m_X \times m_{X'} \times \psi_{MXX'} + |z_M| \times \sum_{M'} \sum_X m_{M'} \times m_X \times C_{M'X} \quad (4.88)$$

Na qual z_M é a carga do cátion M, por exemplo, se $M=\text{K}^+$, $z_M=+1$. A indicação M' indica que todos os cátions são usados na somatória, com exceção do cátion M. A indicação indica que todos os ânions X são usados na somatória, com exceção do ânion X.

A variável F inclui termos de Debye-Hückel e outros termos como mostrado na Equação 4.89.

$$F = -A^\phi \times \left[\frac{1}{1+b \times I^{\frac{1}{2}}} + \left(\frac{2}{b} \right) \times \ln \left(1 + b \times I^{\frac{1}{2}} \right) \right] + \sum_M \sum_X m_M \times m_X \times B'_{MX} + \sum_{M < M'} \sum m_M \times m_{M'} \times \Phi'_{MM'} + \sum_{X < X'} \sum m_X \times m_{X'} \times \Phi'_{XX'}$$

(4.89)

Na qual I é o produto iônico fornecido pela Equação 4.39 e $b = 1,2 \text{ kg}^{1/2} / \text{mol}^{1/2}$. A indicação X' indica que todos os ânions são usados na somatória, com exceção do ânion X .

A somatória $\sum_M \sum_X m_M \times m_X \times B'_{MX}$, indicada na Equação 4.89, para o exemplo dos cátions $M = K^+$ e Na^+ e dos ânions $X = Cl^-$ e SO_4^{2-} solúveis em solução, é fornecida pela Equação 4.90.

$$\sum_M \sum_X m_M \times m_X \times B'_{MX} = m_K \times m_{Cl} \times B'_{KCl} + m_{Na} \times m_{Cl} \times B'_{NaCl} + m_K \times m_{SO_4} \times B'_{K_2SO_4} + m_{Na} \times m_{SO_4} \times B'_{Na_2SO_4} \quad (4.90)$$

Na qual, as variáveis B'_{KCl} , B'_{NaCl} , $B'_{K_2SO_4}$ e $B'_{Na_2SO_4}$ são fornecidas pelas equações 4.91, 4.92, 4.93 e 4.94.

$$B'_{KCl} = [\beta_{KCl}^1 \times g'(X)]/I \quad (4.91)$$

$$B'_{NaCl} = [\beta_{NaCl}^1 \times g'(X)]/I \quad (4.92)$$

$$B'_{K_2SO_4} = [\beta_{K_2SO_4}^1 \times g'(X)]/I \quad (4.93)$$

$$B'_{Na_2SO_4} = [\beta_{Na_2SO_4}^1 \times g'(X)]/I \quad (4.94)$$

As variáveis β_{KCl}^1 , β_{NaCl}^1 , $\beta_{K_2SO_4}^1$ e $\beta_{Na_2SO_4}^1$ são fornecidas pelas equações 4.95, 4.96, 4.97 e 4.98.

$$\beta_{KCl}^1 = \left[a_1 + a_2 \times T + a_6 \times T^2 + a_9 \times T^3 + \frac{a_3}{T} + a_4 \times \ln(T) \right] \quad (4.95)$$

$$\beta_{NaCl}^1 = \left[a_1 + a_2 \times T + a_6 \times T^2 + a_9 \times T^3 + \frac{a_3}{T} + a_4 \times \ln(T) \right] \quad (4.96)$$

$$\beta_{K_2SO_4}^1 = \left[a_1 + a_2 \times T + a_6 \times T^2 + a_9 \times T^3 + \frac{a_3}{T} + a_4 \times \ln(T) \right] \quad (4.97)$$

$$\beta_{Na_2SO_4}^1 = \left[a_1 + a_2 \times T + a_6 \times T^2 + a_9 \times T^3 + \frac{a_3}{T} + a_4 \times \ln(T) \right] \quad (4.98)$$

Os parâmetros a_1 , a_2 , a_6 , a_9 , a_3 e a_4 são obtidos na Tabela A2.1 do Anexo II. T é temperatura em Kelvin (K).

A variável $g'(X)$ é obtida pelas equações 4.99.

$$g'(X) = -2 \times \left\{ 1 - \left[1 + X + \left(\frac{X^2}{2} \right) \right] \times \text{EXP}(-X) \right\} / (X^2) \quad (4.99)$$

Na qual X é fornecida pela Equação 4.66 e I é o produto iônico fornecido pela Equação 4.39.

A somatória $\sum_{M<M'} \sum m_M \times m_{M'} \times \Phi'_{MM'}$, indicada na Equação 4.89, para o exemplo dos cátions $M=K^+$ e Na^+ solúveis em solução, é fornecida pela Equação 4.100.

$$\sum_{M<M'} \sum m_M \times m_{M'} \times \Phi'_{MM'} = m_K \times m_{Na} \times \Phi'_{KNa} \quad (4.100)$$

Na qual, a variável Φ'_{KNa} é obtida pela Equação 4.101.

$$\Phi'_{KNa} = -2 \times 2 \times \frac{1}{KNa} \quad (4.101)$$

A variável $\frac{1}{KNa}$ é fornecida pela Equação 4.74.

A somatória $\sum_{X<X'} \sum m_X \times m_{X'} \times \Phi'_{XX'}$, indicada na Equação 4.89, para o exemplo dos íons $X=Cl^-$ e SO_4^{2-} solúveis em solução, é fornecida pela Equação 4.102.

$$\sum_{X<X'} \sum m_X \times m_{X'} \times \Phi'_{XX'} = m_{Cl} \times m_{SO_4} \times \Phi'_{ClSO_4} \quad (4.102)$$

Na qual, a variável Φ'_{ClSO_4} é obtida pela Equação 4.103.

$$\Phi'_{ClSO_4} = -2 \times 2 \times \frac{1}{ClSO_4} \quad (4.103)$$

A variável $\frac{1}{ClSO_4}$ é fornecida pela Equação 4.85.

A somatória $\sum_X m_X \times (2 \times B_{MX} + Z \times C_{MX})$, indicada na Equação 4.88, para o exemplo dos cátions K^+ e Na^+ e dos íons $X=Cl^-$ e SO_4^{2-} solúveis em solução, é fornecida pela Equação 4.104.

$$\sum_X m_X \times (2 \times B_{MX} + Z \times C_{MX}) = m_{Cl} \times (2 \times B_{KCl} + Z \times C_{KCl}) + m_{SO_4} \times (2 \times B_{K_2SO_4} + Z \times C_{K_2SO_4}) \quad (4.104)$$

As variáveis B_{KCl} e $B_{K_2SO_4}$ são obtidas pelas equações 4.105 e 4.106.

$$B_{KCl} = \beta_{KCl}^0 + \beta_{KCl}^1 \times g(X) \quad (4.105)$$

$$B_{K_2SO_4} = \beta_{K_2SO_4}^0 + \beta_{K_2SO_4}^1 \times g(X) \quad (4.106)$$

Na qual a $g(X)$ é dado pela Equação 4.107 e X pela equação 4.66.

$$g(X) = 2 \times \{1 - [1 - (1 + X) \times \text{EXP}(-X)]/(X^2)\} \quad (4.107)$$

Os parâmetros β_{KCl}^0 e β_{KCl}^1 são determinados pela equações 4.68 e 4.69. De forma similar determina-se o $\beta_{K_2SO_4}^0$ e $\beta_{K_2SO_4}^1$. A variável Z é definida pela Equação 4.63. Os parâmetros C_{KCl} é determinado pela equações 4.67. De forma semelhante se obtém $C_{K_2SO_4}$.

A somatória $\sum_{M'} m_{M'} \times (2 \times \Phi_{MM'} + \sum_X m_X \times \psi_{MM'X})$, indicada na Equação 4.88, para o exemplo dos cátions K^+ e Na^+ e dos íons $X= Cl^-$ e SO_4^{2-} solúveis em solução, é fornecida pela Equação 4.108. Nesse caso $M'=Na^+$, portanto K^+ não é considerado no cálculo da somatória.

$$\sum_{M'} m_{M'} \times (2 \times \Phi_{MM'} + \sum_X m_X \times \psi_{MM'X}) = m_{Na} \times (2 \times \Phi_{KNa} + m_{Cl} \times \psi_{KNaCl} + m_{SO_4} \times \psi_{KNaSO_4}) \quad (4.108)$$

Na qual a variável Φ_{NaK} é obtido pelas Equação 4.73 e as variáveis ψ_{NaKCl} e ψ_{NaKSO_4} são fornecidas pelas equações 4.109 e 4.110.

$$\psi_{KNaCl} = \psi_{NaKCl} = \left[a1 + a2 \times T + a6 \times T^2 + a9 \times T^3 + \frac{a3}{T} + a4 \times \ln(T) \right] \quad (4.109)$$

$$\psi_{KNaSO_4} = \psi_{NaKSO_4} = \left[a1 + a2 \times T + a6 \times T^2 + a9 \times T^3 + \frac{a3}{T} + a4 \times \ln(T) \right] \quad (4.110)$$

Os parâmetros $a1$, $a2$, $a6$, $a9$, $a3$ e $a4$ são obtidos na Tabela A2.1 do Anexo II. T é temperatura em Kelvin (K).

A somatória $\sum_{X<X'} m_X \times m_{X'} \times \psi_{MXX'}$, indicada na Equação 4.88, para o exemplo dos cátions K^+ e Na^+ e dos íons $X= Cl^-$ e SO_4^{2-} solúveis em solução, é fornecida pela Equação 4.111. Nesse caso $X'=SO_4^{2-}$, portanto SO_4^{2-} não é considerado no cálculo da somatória.

$$\sum_{X<X'} m_X \times m_{X'} \times \psi_{MXX'} = m_{Cl} \times m_{SO_4} \times \psi_{KClSO_4} \quad (4.111)$$

A variável ψ_{KClSO_4} é obtido pelas Equação 4.112.

$$\psi_{KClSO_4} = \psi_{ClSO_4K} = \left[a1 + a2 \times T + a6 \times T^2 + a9 \times T^3 + \frac{a3}{T} + a4 \times \ln(T) \right] \quad (4.112)$$

Os parâmetros $a1$, $a2$, $a6$, $a9$, $a3$ e $a4$ são obtidos na Tabela A2.1 do Anexo II. T é temperatura em Kelvin (K).

A somatória $|z_M| \times \sum_{M'} \sum_X m_{M'} \times m_X \times C_{MX}$, indicada na Equação 4.88, para o exemplo dos cátions K^+ e Na^+ e dos íons $X= Cl^-$ e SO_4^{2-} solúveis em solução, é fornecida pela Equação 4.113. Nesse caso $M'=Na^{+1}$, portanto Na^{+1} não é considerado no cálculo da somatória.

$$|z_M| \times \sum_{M'} \sum_X m_{M'} \times m_X \times C_{M'X} = |z_K| \times (m_{Na} \times m_{Cl} \times C_{NaCl} + m_{Na} \times m_{SO_4} \times C_{Na_2SO_4}) \quad (4.113)$$

Na qual as variáveis C_{NaCl} e $C_{Na_2SO_4}$ são determinadas pelas equações 4.114, 4.115, 4.116 e 4.117.

$$C_{NaCl} = C_{NaCl}^\phi / (2 \times |z_{Na} \times z_{Cl}|^{1/2}) \quad (4.114)$$

$$C_{Na_2SO_4} = C_{Na_2SO_4}^\phi / (2 \times |z_{Na} \times z_{SO_4}|^{1/2}) \quad (4.115)$$

$$C_{NaCl}^\phi = \left[a_1 + a_2 \times T + a_6 \times T^2 + a_9 \times T^3 + \frac{a_3}{T} + a_4 \times \ln(T) \right] \quad (4.116)$$

$$C_{Na_2SO_4}^\phi = \left[a_1 + a_2 \times T + a_6 \times T^2 + a_9 \times T^3 + \frac{a_3}{T} + a_4 \times \ln(T) \right] \quad (4.117)$$

Os parâmetros a_1 , a_2 , a_6 , a_9 , a_3 e a_4 são obtidos na **Tabela A2.1** do Anexo II. T é temperatura em Kelvin (K).

De forma análoga é calculada o logaritmo lefteriano do coeficiente do ânion X pela Equação 4.118.

$$\ln \gamma_X = \frac{\partial G^{ex}}{R \times T \times \partial m_X} = z_X^2 \times F + \sum_M m_M \times (2 \times B_{MX} + Z \times C_{MX}) + \sum_{X'} m_{X'} \times (2 \times \Phi_{XX'} + \sum_M m_M \times \psi_{MXX'}) + \sum_{M < M'} \sum m_M \times m_{M'} \times \psi_{MM'X}) + |z_X| \times \sum_M \sum_{X'} m_M \times m_{X'} \times C_{MX'} \quad (4.118)$$

A indicação M' indica que todos os cátions são usados na somatória, com exceção do cátion M . A indicação X' indica que todos os ânions são usados na somatória, com exceção do ânion X .

A atividade iônica termodinâmica (a_i) de um íon i é dada pela Equação 4.119, Onde m_i é a molalidade do íon i .

$$a_i = \gamma_i \times m_i \quad (4.119)$$

Na qual i pode ser representa íons Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Cl^- e SO_4^{-2} . No caso de $i=M$ ou $i=X$, tem-se os coeficientes de atividades iônicos do cátion (M) e do ânion (X) pelas equações 4.120 e 4.121, respectivamente.

$$\gamma_M = EXP(\ln \gamma_M) \quad (4.120)$$

$$\gamma_X = EXP(\ln \gamma_X) \quad (4.121)$$

As atividades iônicas do cátion (a_M) e do ânion (a_X) são obtidas através das equações 4.122 e 4.123.

$$a_M = \gamma_M \times m_M \quad (4.122)$$

$$a_X = \gamma_X \times m_X \quad (4.123)$$

A atividade da água é fornecida pela Equação 4.124.

$$a_{H_2O} = \text{EXP}\left(-\Phi \times \frac{\sum_i m_i}{55,51}\right) \quad (4.124)$$

Na qual o coeficiente osmótico (Φ) é determinado pela Equação 4.62. As somatórias são calculadas conforme descrito acima.

As equações de Pitzer e Harvie são utilizadas para estimar as propriedades termodinâmicas de soluções contendo vários eletrólitos dissolvidos e em uma grande faixa de concentração, considerando interações íon-íon na solução: cátion-ânion, cátion-cátion e ânion-ânion; cátion-cátion-ânion e ânion-ânion-cátion; cátion-molécula neutra e ânion-molécula neutra (HARVIE et al, 1984 e PALABAN e PITZER, 1987).

5 – PRODUÇÃO DE SAIS DE POTÁSSIO

O potássio (símbolo K) é o sétimo elemento mais comum em ocorrência na crosta terrestre, estando largamente distribuído, mas devido à sua alta reatividade e afinidade com outros elementos nunca ocorre em sua forma elementar. É um elemento indispensável ao desenvolvimento dos vegetais, sobretudo como fertilizante. Aproximadamente 95% da produção mundial são consumidas na agricultura, sendo 90% desse total na forma de cloreto de potássio (KCl), 5% na forma de sulfato de potássio (K_2SO_4) e 5% na forma de sulfato duplo de potássio e magnésio, $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ (MONTE et al., 2002). O restante é consumido pela indústria química com aplicações diversificadas, incluindo a manufatura de vidros especiais, sabões e detergentes.

Os minérios e as salmouras usados na produção de cloreto de potássio contêm em sua composição outros sais dissolvidos que precisam ser eliminados para obter um produto, cloreto de potássio, com grau de pureza aceita pelo mercado, com pelo menos 95% em massa de KCl ou 60% em massa de K_2O .

A seguir, são apresentadas informações sobre a geologia dos depósitos de potássio, tipos de depósitos evaporíticos subterrâneos, depósitos de salmouras superficiais e subterrâneas, tipos de minerais de potássio, obtenção de cloreto de potássio a partir de salmouras extraídas de salares, reservas de potássio no Brasil, produção de cloreto de potássio no Brasil, mercado mundial e brasileiro de sais de potássio, principais formas de produção de sais de potássio e dos processos industriais de purificação de cloreto de potássio.

As salmouras multicomponentes contendo cloreto de potássio e que são extraídas dos salares são o foco desse estudo.

5.1 – Geologia dos depósitos de potássio

O potássio ocorre em rochas, solos, oceanos, lagos e salinas residuais de lagos salgados, embora nessas ocorrências raramente sejam observados teores superiores a 10% de K_2O . Dependendo de sua origem, os depósitos de potássio podem ser do tipo evaporíticos ou depósitos de salmouras superficiais e subterrâneas, como lagos salinos e salares. A maior parte destes depósitos foi formada ao longo da evolução do planeta a partir do aprisionamento da água de mares em lagos salinos em regiões áridas, conforme ilustrado na Figura 5.1 (a) a (h).

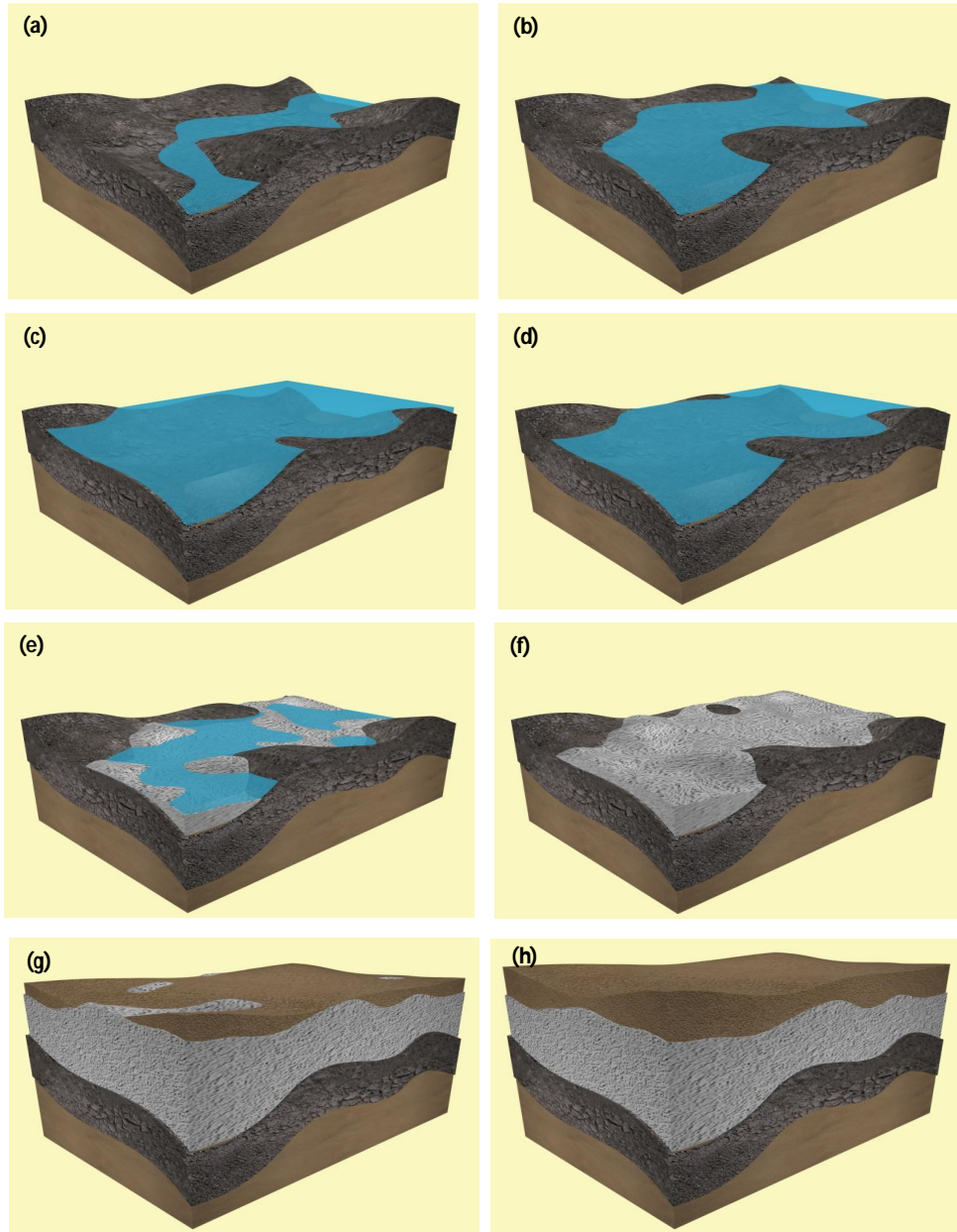


Figura 5.1 – Sequência para formação dos depósitos evaporíticos (ZUVIC et al., 1983)

5.2 – Depósitos evaporíticos subterrâneos

Os depósitos evaporíticos subterrâneos, mostrados na Figura 5.2, foram formados a partir da evaporação de massas de água contendo íons em solução. De acordo com a fonte dessa água que os originaram, estes depósitos podem apresentar diferentes características.

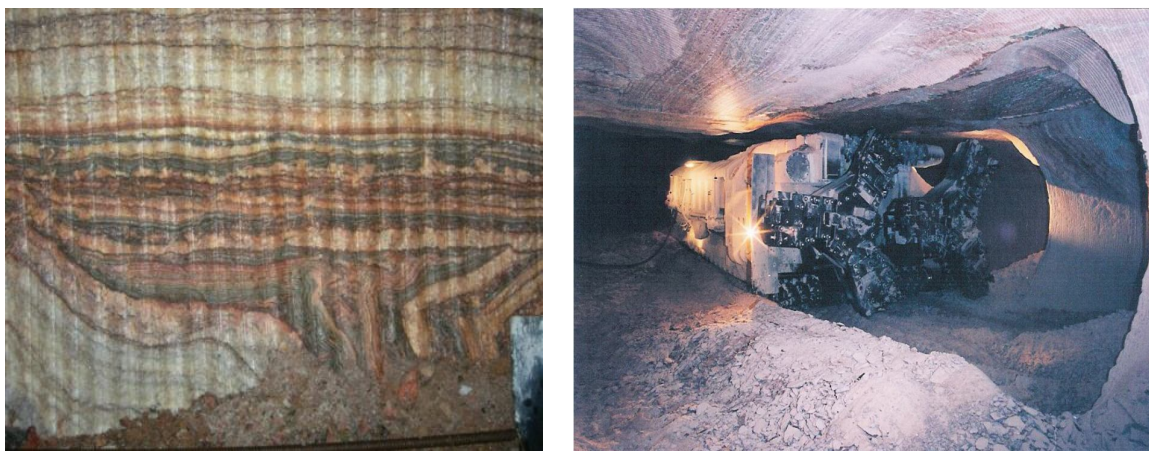


Figura 5.2 – Fotos de alguns depósitos evaporíticos subterrâneos (VALE (b), 2012)

Os evaporitos resultantes da evaporação de água de mares ricos em sulfato de magnésio têm a cainita ($\text{KCl.MgSO}_4.3\text{H}_2\text{O}$) como principal mineral fonte de potássio. O teor médio de K_2O nestes depósitos está entre 10-24% em massa e estes são explorados exclusivamente por mineração subterrânea, uma vez que as técnicas de lavra por dissolução não são aplicáveis devido à baixa solubilidade dos sulfatos quando comparados com os cloretos. O principal exemplo deste tipo de depósito é o Zechstein, localizado na Alemanha (VALE (b), 2012).

Os depósitos evaporíticos com baixo conteúdo de sulfatos são resultantes da evaporação de salmouras que originalmente continham grande conteúdo de cálcio. Estes depósitos correspondem a pelo menos a 60% das bacias de potássio conhecidas e os principais minerais presentes são a silvita (KCl) e a carnalita ($\text{KCl.MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$), o que torna possível a exploração tanto por lavra por dissolução, quanto por mineração subterrânea convencional. O conteúdo médio de K_2O é da ordem de 20-28% em massa. Entre os exemplos de depósitos com estas características encontram-se: Santa Rosa Lima/SE, Taquiri Vassouras/SE e Bacia do Amazonas/AM no Brasil; Saskatchewan no Canadá; e Neuquén e Mendoza na Argentina (VALE (b), 2012).

5.3 – Depósitos de salmouras superficiais e subterrâneas

Os depósitos do tipo salmouras superficiais e subterrâneas, assim como os evaporíticos subterrâneos também podem ser agrupados de acordo com sua origem. A Figura 5.3 apresenta imagens destes tipos de depósitos.



Figura 5.3 – Fotos de depósitos evaporíticos tipo salmouras superficiais e subterrâneas (VALE(a), 2012)

As bacias evaporíticas marinhas são ambientes favoráveis à deposição de evaporitos que ocorrem em regiões secas, próximas a áreas de influência de mares fechados. Os minerais mais comuns são a halita (NaCl), silvita (KCl) e carnalita ($\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e são explorados exclusivamente por evaporação solar. Alguns dos principais exemplos destes depósitos são o Mar Morto, localizado na divisa entre Israel e Jordânia, o Mar Vermelho, Kara-Bogaz (localizado no leste do Mar Cáspio) e Lago Assal, no norte da África (ZUVIC et al., 1983).

As bacias evaporíticas em zonas montanhosas são resultantes de evaporação de águas de lagos em regiões desérticas ocorreram devido ao aprisionamento da água do mar durante a formação de montanhas. É comum encontrar lítio e boro associados a este tipo de depósito. A cristalização dos sais dissolvidos nas salmouras extraídas desses depósitos é por evaporação solar, com cristalização fracionada dos sais de interesse. Entre estes depósitos estão os Salares de Antofalla (Argentina), Uyni (Bolívia), Atacama (Chile) e Hombre Muerto (Argentina); a Bacia de Tarim (China) e o Great Salt Lake (Estados Unidos) (VALE (a), 2012).

5.4 – Tipos de minerais de potássio

Os minerais de potássio ocorrem em rochas, solos, oceanos, lagos e salinas residuais de lagos salgados, embora nestas ocorrências raramente seja observado um teor superior a 10% em massa de K_2O . Teores mais elevados de K_2O são observados nos minerais evaporíticos e nos silicatos de potássio (OLIVEIRA e SOUZA, 2001).

Os silicatos ricos em potássio, como o feldspato, a muscovita e a leucita, contêm entre 10 e 20% em massa de K_2O e são abundantes na crosta terrestre, porém, não constituem

importantes fontes de potássio exploradas comercialmente porque não são solúveis em água e suas estruturas internas não são rompidas com facilidade para liberação do potássio (OLIVEIRA e SOUZA, 2001).

O potássio na forma de sais solúveis, como interessa à indústria de fertilizantes, é um produto resultante de um processo natural de decomposição de rochas ígneas por ação dos efeitos químicos, físicos e biológicos que resultam da sua exposição aos fatores ambientais. Encontra-se nos mares, lagos salgados e nas jazidas de evaporitos, intercalado nas rochas sedimentares (OLIVEIRA e SOUZA, 2001).

Os principais minerais evaporíticos de potássio são a silvita ou cloreto de potássio (KCl), contendo em torno de 63% em massa de K_2O , a carnalita ou cloreto duplo de potássio e magnésio ($KCl.MgCl_2.6H_2O$), contendo 17% em massa de K_2O , a cainita ou sal duplo de cloreto de potássio e sulfato de magnésio ($KCl.MgSO_4.3H_2O$), contendo 19% em massa de K_2O , e a langbeinita ou sulfato duplo de potássio e de magnésio ($K_2SO_4.2MgSO_4$), contendo 23% em massa de K_2O .

Devido ao alto teor de potássio, a silvita é o mais importante mineral de potássio explorado comercialmente, ocorrendo principalmente junto com a halita (NaCl) na associação denominada silvinita (KCl+NaCl). Entretanto, os demais minerais citados também são explorados comercialmente como fontes de potássio (OLIVEIRA e SOUZA, 2001).

A Figura 5.4 mostra fotos dos principais minerais de potássio, silvinita, carnalita, cainita e langbeinita.

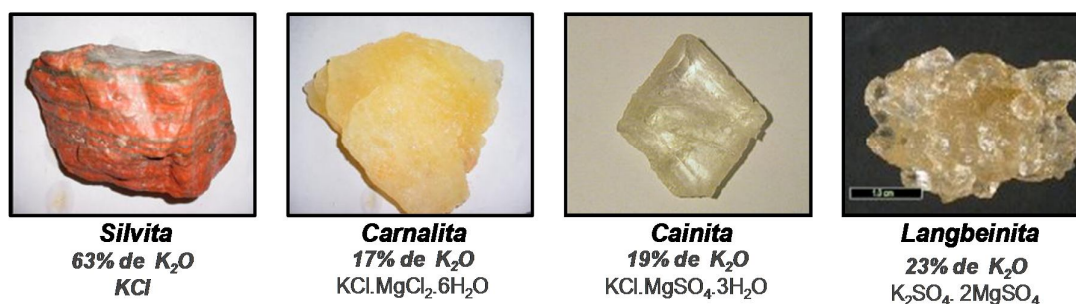


Figura 5.4 – Principais minerais evaporíticos de potássio (<http://athena.unige.ch/athena/mineral/search.html>)

5.5 – Reserva de potássio no Brasil

As reservas de sais de potássio oficialmente aprovadas no Brasil são da ordem de 14,5 bilhões de toneladas (silvinita e carnalita), das quais 64,9% medidas, 24,6% indicadas e 10,5% inferidas. Estas reservas estão localizadas nos Estados de Sergipe e Amazonas (Bacia Sedimentar Sergipe/Alagoas e Bacia Sedimentar do Amazonas).

Em Sergipe, as reservas oficiais de potássio, no ano de 2000, totalizaram 509 milhões de toneladas de silvinita (reserva medida), com teor médio de 9,7% em massa de K_2O , e 12,9 bilhões de toneladas de carnalita (soma das reservas medida, indicada e inferida), com teor médio de 8,3% em massa de K_2O no minério medido. Encontram-se localizadas nas bacias evaporíticas de Taquari-Vassouras e Santa Rosa de Lima, municípios de Rosário do Catete, Carmópolis e Santa Rosa de Lima.

Embora essas reservas apresentem considerável ordem de grandeza, as reservas efetivamente lavráveis (mineráveis) são substancialmente inferiores. Assim, em Taquari-Vassouras, quando da elaboração do Plano de Aproveitamento Econômico, pela extinta PETROMISA com vistas à implantação da unidade produtora de cloreto de potássio naquela região, trabalhos de reavaliação de reservas definiram como reserva minerável, *in situ*, 129,6 milhões de toneladas de silvinita, enquanto que as reservas oficiais, avaliadas pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), eram da ordem de 425 milhões de toneladas. Essa redução deve-se à introdução de parâmetros de minerabilidade e de índices de abatimento geológico. Dessas reservas, foram mineradas cerca de 16,27 milhões de toneladas de minério no período 1988-2000. Em face do método de lavra utilizado, a taxa de extração em Taquari-Vassouras é próxima de 50% da reserva lavrável (OLIVEIRA e SOUZA, 2001).

A produção se concentra numa só área (mina) e todas as demais jazidas, em Sergipe e no Estado do Amazonas, ainda não entraram em produção, não tendo havido novas descobertas nesse período (exceto uma pequena reserva no Estado do Tocantins, aprovada em 1992). Assim, não houve aumento de reservas e sim redução, numa taxa média de -2,3% ao ano, equivalente ao volume de silvinita (mineral-minério de potássio) produzida na mina de Taquari-Vassouras, município de Rosário do Catete/ Sergipe, pela Vale (OLIVEIRA e SOUZA, 2001).

Quanto às expressivas reservas de carnalita existentes em Sergipe, embora na condição de reserva oficial, são carentes de maiores estudos com vistas ao seu aproveitamento. Nesse sentido a Vale, que vem conduzindo os trabalhos de lavra de silvinita em Taquari-Vassouras na condição de arrendatária, admite a possibilidade de implantar um projeto específico com vista à definição da viabilidade de aproveitamento das referidas reservas, por processo de lavra por dissolução. A opção da lavra por processo de dissolução envolve menor custo operacional, bem como permite o início da produção em menor tempo que a lavra convencional, uma vez que a lavra convencional requer abertura de “shafts” (elevadores verticais): escavações de galerias que permitam a pesquisa e a exploração do minério,

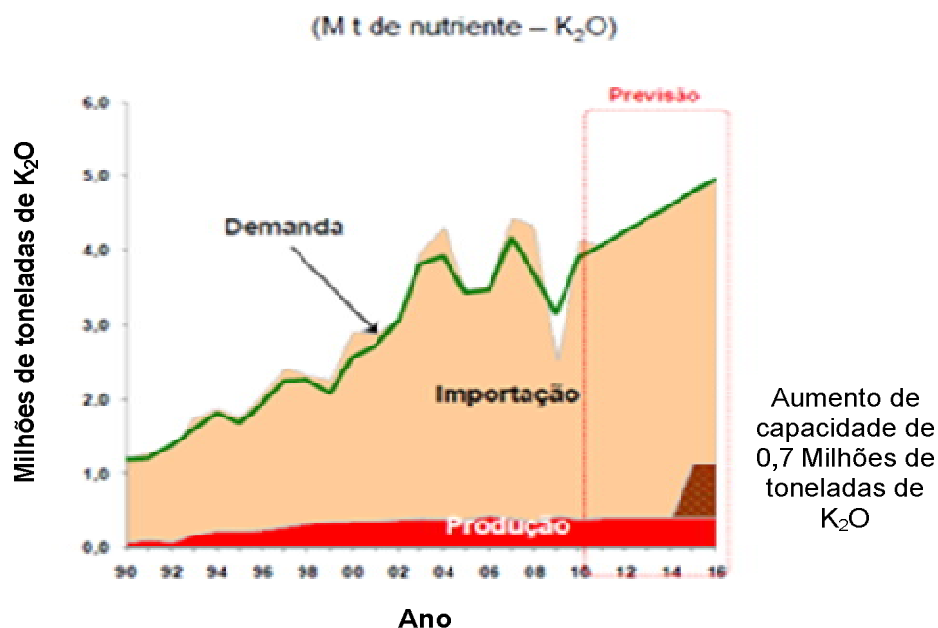
instalação de correias transportadoras, planta de refrigeração, entre outros. Por outro lado, a profundidade máxima tecnicamente recomendada por métodos convencionais, para sais solúveis, é de 1200 metros, sendo que as carnalita localizadas na área bloqueada pela Vale para lavra, encontram-se em profundidade maior que a mencionada (OLIVEIRA e SOUZA, 2001).

5.6 – Mercado brasileiro de sais de potássio

No Brasil, a agricultura é praticada predominantemente em solos que se encontram parte em estado degradado e, também em outros casos, em estágio avançado de alteração intempérica, com predominância de óxidos de ferro e alumínio. A maioria desses solos é ácida, pobre em nutrientes minerais, Fósforo (P) Potássio (K) Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg), e com permeabilidade elevada. Para alcançar patamares de produção e produtividade, milhares de toneladas de fertilizantes industriais de alta solubilidade são aplicados anualmente aos solos brasileiros, originando uma demanda principalmente por fósforo e potássio, que são considerados macronutrientes (MALAVOLTA et al., 2008).

O Brasil figura entre os principais países importadores de sais de potássio, com destaque para o cloreto de potássio. Até 1986, o país não dispunha de uma fonte interna do produto, sendo que toda demanda era suprida através de importação. Em 2010, a produção interna corresponde a pouco mais de 9% da necessidade nacional para atender à indústria de fertilizantes do Brasil, principalmente no preparo de misturas de fertilizantes contendo os nutrientes nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), através de mistura mecânica, onde a relação percentual dos elementos componentes da mistura NPK varia de acordo com as necessidades dos solos e das culturas (MONTE e LOUREIRO, 2008).

A Figura 5.5 e a Tabela 5.1 mostram a evolução da produção e consumo de concentrados de potássio no Brasil, indicando a grande dependência do país quanto à importação desse insumo. As projeções indicam que, mesmo com a entrada em operação de novas unidades produtoras de potássio, o Brasil continuará importando o cloreto de potássio.



Fonte: ANDA, Agroconsult. Estimativa 2011 a 2016.
 Nota: Investimentos em aumento de capacidade estimados

Figura 5.5 – Balanço de oferta e demanda de potássio no Brasil (Figura adaptada de ROQUETTI, 2011)

Tabela 5.1 – Variação na demanda de sais de potássio no Brasil (VALE, 2012)

Período	Variação	
2010 vs 1990	230%	
2016 vs 2010	27%	
Participação na oferta de potássio (% sobre a importação + produção)		
Ano	Produção	Importação
1990	6%	94%
2000	12%	88%
2010	9%	91%
2016	23%	77%

Observação: Não considera estoque

5.7 – Mercado mundial de sais de potássio

A maior parte da produção mundial de potássio é destinada à fabricação de fertilizantes, uma vez que este constitui, juntamente com o nitrogênio e o fósforo, um dos três elementos nutrientes essenciais para o desenvolvimento das plantas (SPOLIDORIO, 2011).

As principais reservas conhecidas de potássio estão estimadas em cerca de 16 bilhões de toneladas de KCl (ou cerca de 8,3 bilhões de toneladas de K) e estão distribuídas principalmente no Canadá (63%), Rússia (13%), Bielorrússia (6%) e Alemanha (5%). Os quatro países também são os principais produtores de sais de potássio, sendo responsáveis por aproximadamente 75% da produção mundial. A Figura 5.6 e a Figura 5.7 mostram as reservas mundiais e os principais produtores de sais de potássio.

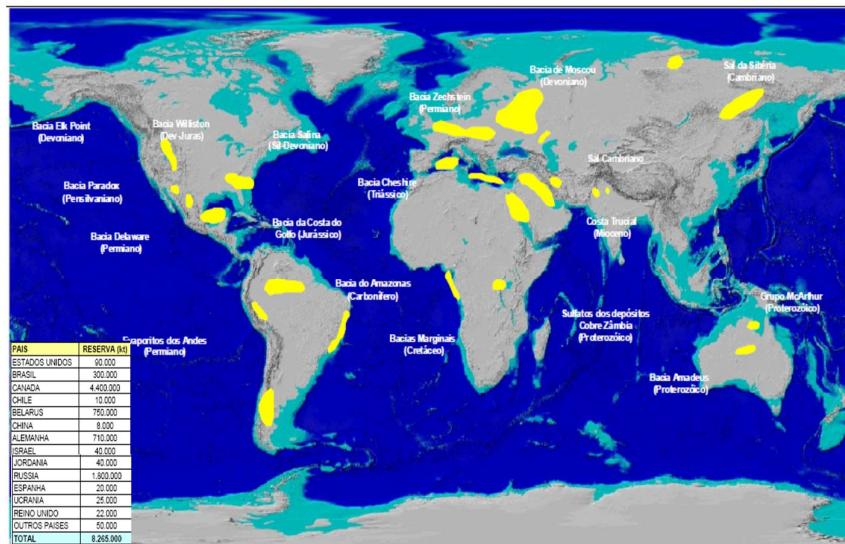


Figura 5.6 – Reservas mundiais de potássio (ROQUETTI, 2011)

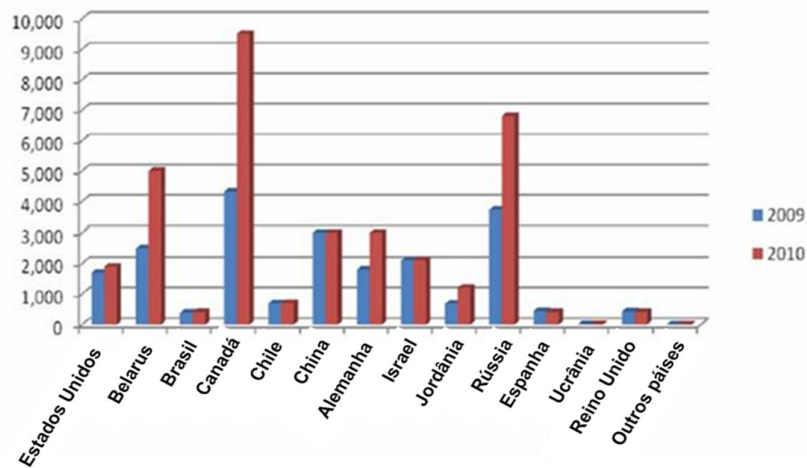


Figura 5.7 – Produção mundial de potássio em K₂O equivalente (ROQUETTI, 2011)

Historicamente, os principais mercados consumidores de potássio estavam concentrados nos Estados Unidos, Europa e países da antiga União Soviética. Entretanto, nos últimos anos o crescimento do consumo nestas regiões tem sido muito pequeno, enquanto no resto do

mundo a demanda tem aumentado fortemente, especialmente na China, Brasil, sudeste da Ásia e Índia. Atualmente, os maiores mercados consumidores de potássio são a China, Estados Unidos, Índia e Brasil, correspondendo a cerca de 60% da demanda mundial. A Figura 5.8 mostra os principais consumidores de sais de potássio.

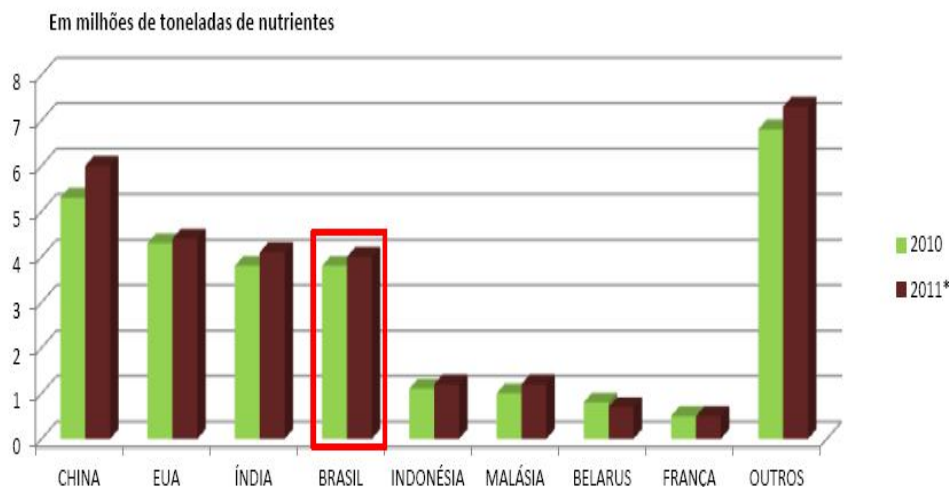


Figura 5.8 – Consumo mundial de potássio em milhões de toneladas de K_2O equivalente (SPOLIDORIO, 2011)

5.8 – Obtenção de cloreto de potássio a partir de salmouras extraídas de salares

Outras fontes de salmoura usadas industrialmente para obtenção de cloreto de potássio com alta pureza são os salares. As salmouras extraídas dos salares apresentam em suas composições vários sais dissolvidos e requerem o uso de várias etapas de concentração por evaporação solar para cristalização fracionada dos sais de interesse. Esse estudo usou uma salmoura multicomponente $NaCl-KCl-MgCl_2-CaCl_2-LiCl-H_3BO_3$, coletada em um salar localizado no norte da Argentina, para realização dos ensaios experimentais em laboratório.

Os salares são depósitos salinos contendo uma grande reserva subterrânea de salmoura. A salmoura, que preenche os poros do corpo salino, é bombeada do subsolo para a superfície para produção do cloreto de potássio e outros sais de interesse.

As salmouras que constituem os salares são sistemas salinos complexos, cuja composição foi determinada a partir das águas do mar que lhes deram origem. Em geral, estes constituem sistemas multicomponentes do tipo $Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-}$.

O processo de obtenção de cloreto de potássio (KCl) a partir de salares se inicia na separação do potássio de outros compostos por cristalização fracionada, que é realizada em grandes piscinas solares. Dependendo do grau de diluição em que este se encontra, a cristalização pode ser feita por evaporação forçada ou por evaporação solar. Como a maior

parte das salmouras provenientes de salares possui baixa concentração de cloreto de potássio ($< 30 \text{ g/L}$), a evaporação solar é amplamente utilizada por ser uma fonte barata de energia (GARRET, 1996).

De acordo com a espécie salina contendo potássio que é formada, diversas alternativas de processo podem ser propostas para a obtenção do cloreto de potássio puro, incluindo operações de flotação, lixiviação seletiva e cristalização fracionada. O conjunto das melhores operações unitárias é definido de acordo com a composição do sal ou da salmoura de alimentação (GARRET, 1996).

Após a obtenção do cloreto de potássio com a qualidade química demandada pelo mercado, o mesmo deve passar pelo processo de pós-tratamento a fim de que suas propriedades físicas sejam adequadas para a utilização como fertilizante. Este processo de pós-tratamento do cloreto de potássio é constituído por operações de compactação, trituração, classificação e recobrimento.

Nas piscinas de evaporação solar, sais cristalizados contendo potássio e outros tipos de sais, são coletados e enviados para as plantas de processamento para produção de cloreto de potássio (KCl) ou sulfato de potássio (K_2SO_4). O estágio de evaporação solar utiliza energia proveniente do sol para concentrar a salmoura e produzir os sais que alimentarão a Unidade Industrial (GARRET, 1996).

O primeiro requisito para construção das piscinas de evaporação solar é que deve existir área suficiente, que seja plana e apresente resistência e permeabilidade do solo adequada para suportar a operação (GARRET, 1996). Em muitos casos um revestimento plástico, denominado “lining”, pode ser utilizado para reduzir as perdas por infiltração.

O cálculo da área necessária para realizar a evaporação solar deve levar em consideração tanto a escala de produção desejada quanto das taxas de evaporação locais. As taxas de evaporação são dependentes das condições atmosféricas e das concentrações dos sais solúveis presentes na salmoura e devem ser determinadas experimentalmente. As piscinas de evaporação solar podem corresponder entre 40% a 60% do custo total de capital do projeto em salares (GARRET, 1996). A Figura 5.9 apresenta fotos das piscinas de evaporação solar em operação no Great Salt Lake, nos Estados Unidos e no Salar de Atacama, no Chile.

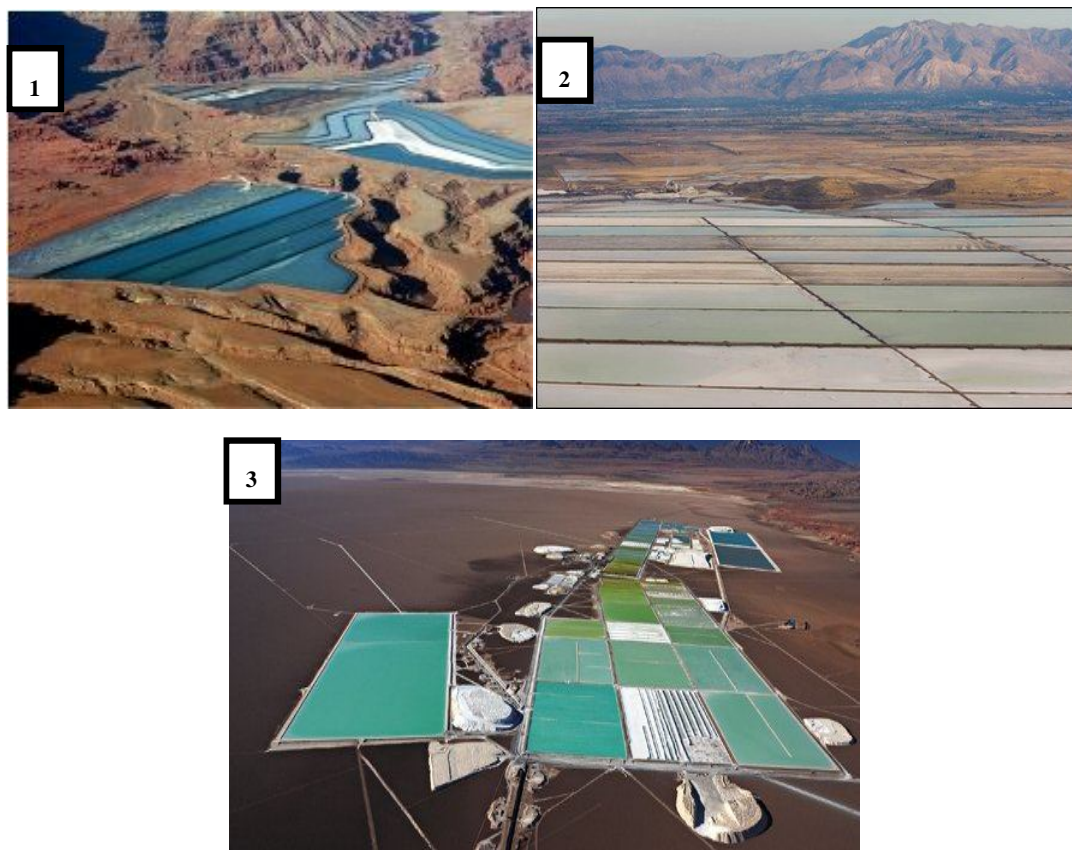


Figura 5.9 – Piscinas de evaporação solar em Great Salt Lake/EUA (1 e 2) e no Salar de Atacama/Chile (3)
(VALE, 2012 (a))

A operação das piscinas de evaporação solar também é complexa, uma vez que na maior parte dos casos deve existir uma área de pré-concentração (sem que ocorra qualquer tipo de cristalização), uma área de cristalização de sais de halita (NaCl) e uma área para cristalização dos sais de potássio (GARRET, 1996).

O controle da concentração da salmoura alimentada nas piscinas de cristalização de potássio é crítico para obtenção das recuperações desejadas. Devido às flutuações climáticas e grandes volumes de salmoura envolvidos nestas operações, é impossível obter sais perfeitamente segregados. Porém é muito importante minimizar a perda de potássio nas piscinas de cristalização de halita. Por isso, é necessário dedicar bastante atenção às concentrações das salmouras e um modelo computacional é frequentemente requerido (GARRET, 1996).

A remoção dos sais cristalizados nas piscinas pode ser feita de diversas maneiras. As dragas flutuantes são usadas no Mar Morto em Israel e no Canadá, enquanto as demais plantas

fazem coleta a seco dos sais, como acontece no Salar de Atacama no Chile. A Figura 5.10 mostra os dois tipos de coletas de sais cristalizados nas piscinas de evaporação solar.

Coleta a úmido dos sais em Dead Sea Works (Israel)



Coleta a seco dos sais no Salar de Atacama (Chile)



Figura 5.10 – Tipo de coleta dos sais no Mar Morto/Israel e no Salar de Atacama/Chile (VALE, 2012(a))

Na coleta a seco, os sais cristalizados podem ser colocados em pilhas e drenados antes de serem enviados para a planta de produção de potássio e a salmoura drenada pode ser recirculada, aumentando a recuperação do potássio (GARRET, 1996). O mesmo pode ser feito com os sais de halita (NaCl) com possibilidade de recuperação da salmoura impregnada contendo potássio. Porém, na coleta a seco, as piscinas de evaporação solar ficam fora de operação enquanto a remoção dos sais é realizada, com conseqüente perda na área de evaporação (GARRET, 1996).

A operação das piscinas de evaporação solar pode ser feita em sistema contínuo, como ocorre na unidade industrial das empresas Arab Potash e da Dead Sea Works, no Mar Morto em Israel e na Jordânia, ou sistema semicontínuo, como é a operação no Salar de Atacama no Chile (GARRET, 1996).

No sistema semicontínuo, a operação ocorre em piscinas dispostas em série e em paralelo. Quando o ciclo em uma piscina é finalizado, a salmoura concentrada é bombeada para a etapa seguinte. Em seguida o sal é recolhido e a piscina é novamente cheia com a salmoura a ser evaporada. Várias piscinas operam em paralelo seguindo esta configuração. Na operação contínua, as piscinas estão dispostas em série, com um ponto fixo de concentração no qual ocorre a cristalização do potássio. O fluxo de alimentação é variado de acordo com as taxas de evaporação para garantir a produção desejada. Os sais de potássio ainda úmidos são coletados através de dragas, enquanto os sais de halita permanecem nas piscinas. A Tabela 5.2 apresenta as principais características da operação contínua e da operação semicontínua das piscinas de evaporação solar.

Tabela 5.2 – Comparação operação contínua e semicontínua das piscinas solares (GARRET, 1996)

Tipo de operação	Características
Operação contínua	<ol style="list-style-type: none"> 1. Em operação no “Dead Sea Works”, “Arab Potash” e na China (“Quinghai”). 2. Coleta de sal a úmido (menor custo operacional que a coleta a seco para remoção dos sais). 3. Sistema mais simples de se operar com menor custo operacional. 4. Requer menor área de evaporação para mesma capacidade, taxa de evaporação e composição de salmoura. 5. Maior parte de salmoura é transferida por gravidade. 6. Não há drenagem e reciclo das salmouras nas piscinas de halita, com perdas de salmoura impregnada. 7. Ponto fixo de precipitação de potássio com impacto na produção caso ocorram grandes variações na temperatura atmosférica. 8. As operações existentes são apenas para salmouras e lagos salinos. 9. Pouca flexibilidade para alterar escala de produção

**Operação
semicontínua**

1. Em operação nos Chile, Argentina, Estados Unidos e China.
 2. Coleta a seco (maior custo operacional que a coleta a úmido para remoção dos sais).
 3. Sistema mais complexo de se operar, com maiores custos operacionais.
 4. Requer maior área de evaporação para mesma capacidade, taxa de evaporação e composição de salmoura.
 5. Utiliza bombas para transferência de salmoura entre as piscinas.
 6. Possibilidade de drenar e reciclar as salmouras nas piscinas de halita, com redução nas perdas de salmoura impregnada.
 7. Ponto de precipitação de potássio não é fixo, por isso a operação é capaz de absorver melhor os impactos ocasionados por variações grandes na temperatura atmosférica.
 8. As operações existentes são apenas em salares.
 9. Maior flexibilidade para alterar escala de produção.
-

A obtenção de cloreto de potássio a partir de salmouras oriundas de salares apresenta uma série de vantagens e desvantagens quando comparada à exploração dos depósitos subterrâneos de potássio.

Principais vantagens:

- . Mineração superficial com características de exploração de água.
- . Exploração pela perfuração de poços e em alguns casos, sistemas naturais de canais.
- . Os sais de potássio estão em solução, portanto não requer água para iniciar o processo, como é necessário, por exemplo, na lavra por dissolução de minério.
- . Possibilidade de se extrair elementos traços associados ao salar, como lítio e boro.

Principais desvantagens:

- . Necessidade de um clima que permita usar fontes baratas de energia, energia solar.
- . Química de fases complexa porque geralmente requer mais de uma etapa de cristalização.
- . Não há possibilidade de recuperar a água evaporada.
- . Há perdas de salmoura rica em potássio por impregnação nos sais de descarte obtidos, com conseqüente redução na recuperação de potássio.

- . Necessidade de argilas com baixa permeabilidade para construção de taludes e piso das piscinas de evaporação e diminuir a perda de salmoura por infiltração.
- . Baixa concentração de potássio na salmoura requerendo grandes áreas de evaporação para concentração da salmoura.

5.9 – Produção de cloreto de potássio no Brasil

A produção de potássio no Brasil, iniciada em 1985, está restrita ao complexo Mina/Usina de Taquari-Vassouras em Sergipe, atualmente explorada pela Vale.

O Complexo Mina/Usina de Taquari-Vassouras está produzindo a plena carga, observando-se que a produção nos últimos três anos esteve acima da capacidade nominal prevista no projeto base, que era de 300 mil toneladas por ano de K_2O . A produção em Taquari-Vassouras é de potássio fertilizante, sendo produzidos os tipos granulado (partículas com diâmetro na faixa de 0,8 a 3,4 mm) e standard (partículas com diâmetro na faixa de 0,2 a 1,7 mm) (OLIVEIRA e SOUZA, 2001).

A produção se dá através de lavra subterrânea convencional, sendo o minério silvinita lavrado através do método câmaras e pilares retangulares, com beneficiamento por flotação.

5.10 – Principais formas de produção de sais de potássio

A lavra e o processamento dos minerais de potássio seguem tradicionalmente três rotas de processo: mineração subterrânea convencional (82% da produção mundial) seguida por flotação dos sais de silvinita, mineração por dissolução (cerca de 12%) seguida por cristalização dos sais presentes nas salmouras e evaporação solar (cerca de 6%), seguido por flotação dos sais obtidos nas piscinas solares ou lixiviação dos sais com água e posterior cristalização fracionada do sal de interesse (MONTE e LOUREIRO, 2008).

Os minérios de potássio existentes em leitos sólidos, até profundidades de cerca de 1400 m, são extraídos principalmente por métodos convencionais de mineração subterrânea mecanizada. A técnica do tipo “câmaras e pilares” é a mais utilizada (MONTE e LOUREIRO, 2008).

O processo de mineração por dissolução é normalmente empregado quando a extração subterrânea não é economicamente exequível, devido à profundidade dos depósitos. Esta técnica possui algumas vantagens como, por exemplo, baixo custo de capital e menor tempo para início da produção. Além disso, depósitos que originalmente eram explorados por

mineração convencional podem passar a utilizar essa técnica, visando seu melhor aproveitamento (MONTE e LOUREIRO, 2008).

A evaporação solar é uma alternativa para a produção de sais de potássio a partir de salmouras. O processo baseia-se em concentrar a salmoura em piscinas de evaporação para recuperar os sais cristalizados de forma fracionada (MONTE e LOUREIRO, 2008). Estes sais são encaminhados para plantas de processamento nas quais, é obtido o cloreto de potássio (KCl) grau fertilizante (~60,0% K_2O). A Figura 5.11 mostra as representações das principais formas de extração de sais de potássio.

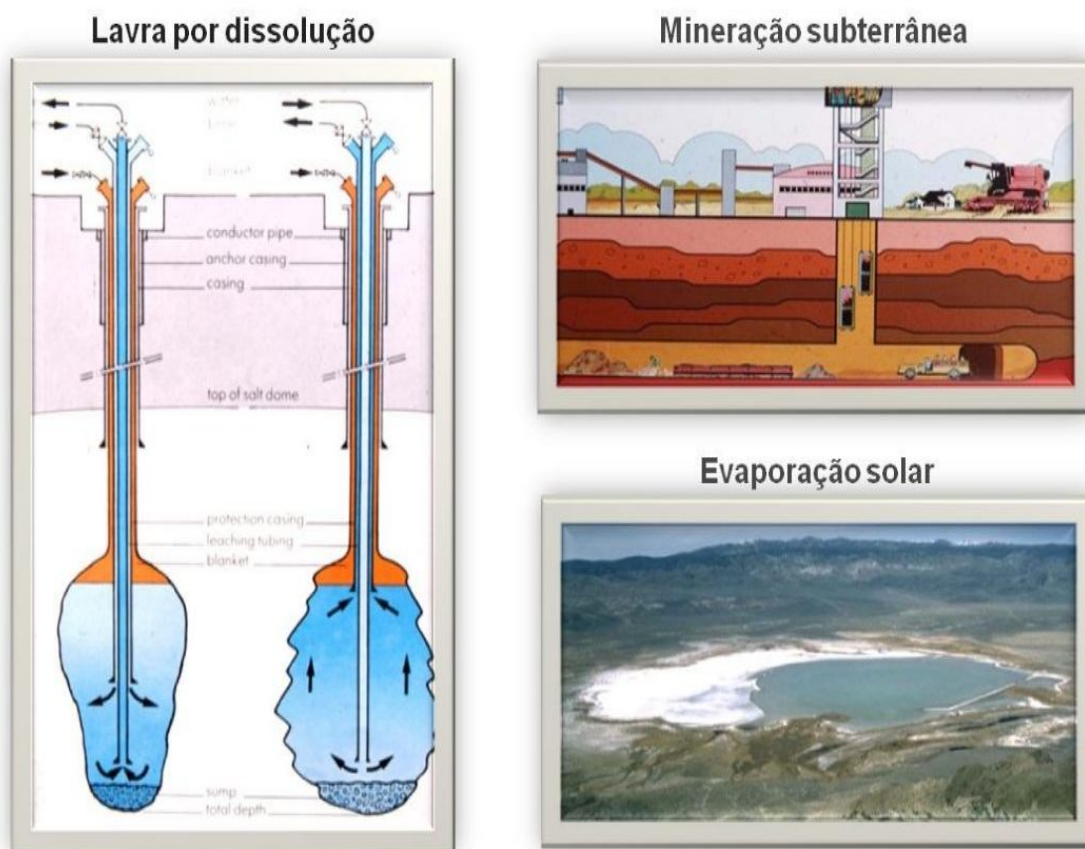


Figura 5.11 – Principais formas de extração de sais de potássio (VALE, 2012 (b))

5.11– Processos industriais de purificação de cloreto de potássio

A seguir são descritas as rotas de processos usadas industrialmente para produção de cloreto de potássio (KCl) a partir de sais sólidos de silvinita ($NaCl+KCl$) e de carnalita ($KCl.MgCl_2.6H_2O$), cujas rotas de processos são flotação e lixiviação a quente dos sais de silvinita, e também a partir de salmouras saturadas em cloreto de sódio contendo sais de

silvita ou de carnalita em solução, cuja rotas de processos envolvem a evaporação e cristalização da salmoura.

5.11.1 – Flotação dos sais de silvinita

De uma maneira geral, o processo de beneficiamento é constituído de duas etapas: a primeira etapa é constituída de operações com os sais de silvinita ($\text{NaCl}+\text{KCl}$) extraídos das minas subterrânea, que incluem britagem, classificação em peneiras, moagem para liberação do KCl do NaCl , reclassificação em peneiras e formação de polpa em tanque e a segunda etapa envolve a concentração da silvita (KCl) por flotação, filtração, secagem, compactação resfriamento, recobrimento e estocagem dos sólidos ricos em cloreto de potássio (contendo em torno de 60% de K_2O em sua composição). A Figura 5.12 mostra um diagrama de bloco com as principais operações unitárias envolvidas no processo.

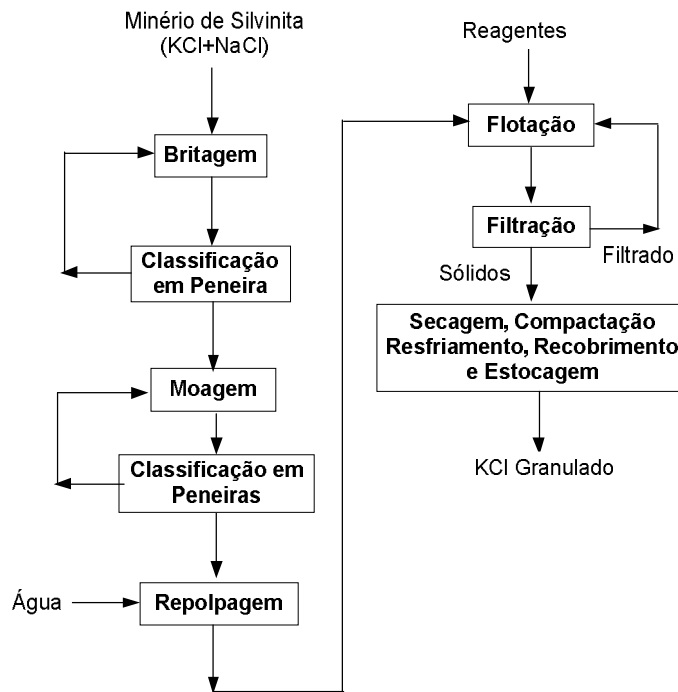


Figura 5.12 – Fluxograma de bloco do processo de produção de KCl pelo beneficiamento e flotação do minério de silvinita (VALE, 2014)

Inicialmente, o minério extraído da mina subterrânea alimenta um britador de impacto tipo martelo com objetivo de reduzir seu tamanho de forma que 80% das partículas estejam menores que ½ polegadas (P_{80} de ½ polegada). Em função da necessidade de manutenção das

instalações de britagem, o minério não beneficiado é depositado temporariamente num pátio de estocagem, como mostra Figura 5.13.

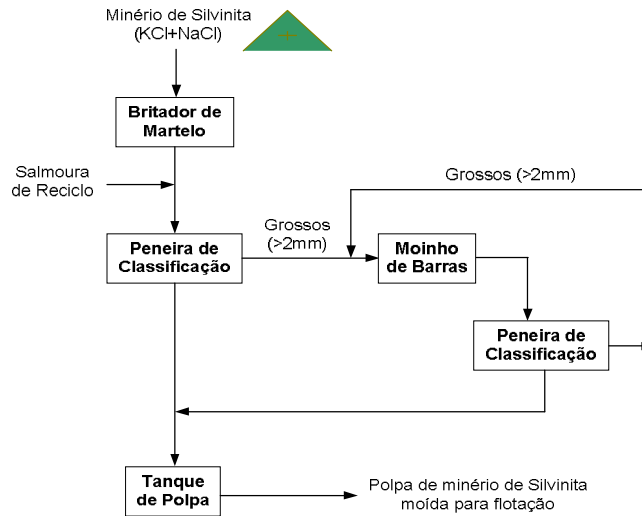


Figura 5.13 – Fluxograma de processo das etapas de beneficiamento do minério de silvinita contemplando as etapas de britagem, peneiramento, moagem e formação de polpa (VALE, 2012 (a))

Após a britagem, o minério é classificado a úmido em peneira com abertura de 2 mm com a adição de uma salmoura saturada em KCl (8 a 14% em massa de KCl , 15 a 24% em massa de $NaCl$ e 62 a 77% em massa de água). O material retido em 2 mm é enviado para moagem. Em moinho de barras, com circuito fechado com uma peneira de abertura de 2 mm. O passante na primeira classificação em peneira é composto com o passante da segunda classificação em peneira num tanque de polpa, formando uma polpa com 35 a 45% em massa de sólido suspensos em uma salmoura saturada em $NaCl$ e em KCl .

A polpa alimenta a etapa de separação dos argilo-minerais em hidrosseparadores ou em decantadores. Antes da alimentação dos hidrosseparadores, ocorre uma diluição da polpa para próximo de 18% em massa de sólidos suspensos. O underflow do hidrosseparador primário (decantador primário), com 32 a 37% em massa de sólidos suspensos, é bombeado para o hidrosseparadores secundários, onde o percentual de sólido suspensos atinge em torno de 50 a 55% em massa. O overflow do decantador secundário segue para o primário e, por sua vez, o overflow do decantador primário com 0,5% em massa de sólido é enviado para o decantador de lama, para a separação da lama e seu descarte juntamente com uma salmoura rica em $NaCl$.

Ao underflow do decantador secundário é adicionada salmoura saturada em KCl de forma a obter na alimentação da flotação “rougher” um percentual de sólidos suspensos de 32

a 36% em massa. Neste ponto, também são adicionados os reagentes para a flotação da silvita, sendo utilizado o acetato de estéril-amina (amina) como coletor numa dosagem de 100 a 200 g/t e metil-isobutil carbinol (MIBC) como espumante, numa dosagem de 10 a 25 g/t.

O circuito de flotação é formado por três estágios: “rougher”, “cleaner” e “reclenaer”. O rejeito do estágio “rougher” é enviado para realização da flotação em um estágio “scavanger”. O concentrado deste estágio, juntamente com os rejeitos das etapas “cleaner” e “reclenaer”, é enviado para espessamento e, em seguida, estes produtos serão remoídos, sendo reciclado ao processo. O produto da remoagem é peneirado em 0,5 mm. O passante em 0,5 mm retorna na alimentação da flotação. O rejeito da flotação “scavanger” é também peneirado em 0,5 mm e a fração passante em 0,5 mm, composta basicamente por NaCl, é enviada para filtragem, onde é recuperada a salmoura saturada em NaCl e em KCl. A torta, rica em NaCl, é descartada.

O concentrado da etapa de flotação “reclenaer”, denominado concentrado final e rico em cloreto de potássio, é submetido ao processo de separação sólido/líquido em centrífugas horizontais, quando se separa a salmoura saturada em NaCl e em KCl da fração sólida contendo de 93 a 96% em massa de KCl. Logo em seguida, o concentrado de KCl passa pelo processo de secagem e compactação em rolos prensa, seguido de britagem em britador de impacto. A Figura 5.14 mostra um diagrama de blocos com as etapas envolvidas na flotação de sais de silvinita.

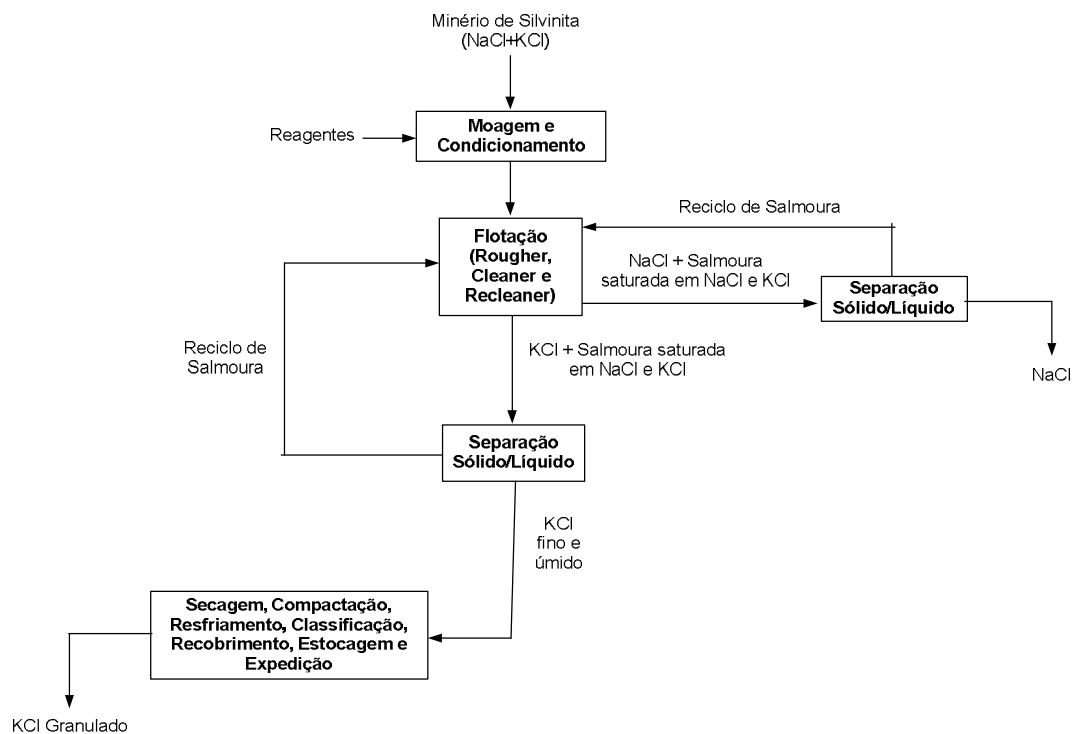


Figura 5.14 – Rota de processo de flotação da silvinita presente em sais no estado sólido (VALE, 2012 (a))

Essa é a rota de processo em operação na mina subterrânea de silvinita explorada pela Vale no estado de Sergipe.

5.11.2 – Lixiviação a quente dos sais de silvinita ou de carnalita

Devido às diferenças de solubilidades do cloreto de sódio e do cloreto de potássio em função da temperatura, conforme pode ser observado na Tabela 5.3 e na Figura 5.15, ocorre uma lixiviação seletiva do cloreto de potássio em altas temperaturas, sendo mantido o cloreto de sódio no estado sólido.

Para o caso da rota de processo mostrada na Figura 5.16, o minério de silvinita após ser beneficiado, através de uma britagem e moagem, é lixiviado com uma salmoura quente (90 a 100°C) saturada em cloreto de sódio e não saturada em cloreto de potássio.

No caso da rota de processo apresentada na Figura 5.17, os sais de carnalita contendo halita (NaCl) são inicialmente decompostos com água, gerando sais de silvinita (NaCl+KCl) e salmoura rica em cloreto de magnésio, conforme é mostrado na Reação 5.1 (GARRET, 1996).

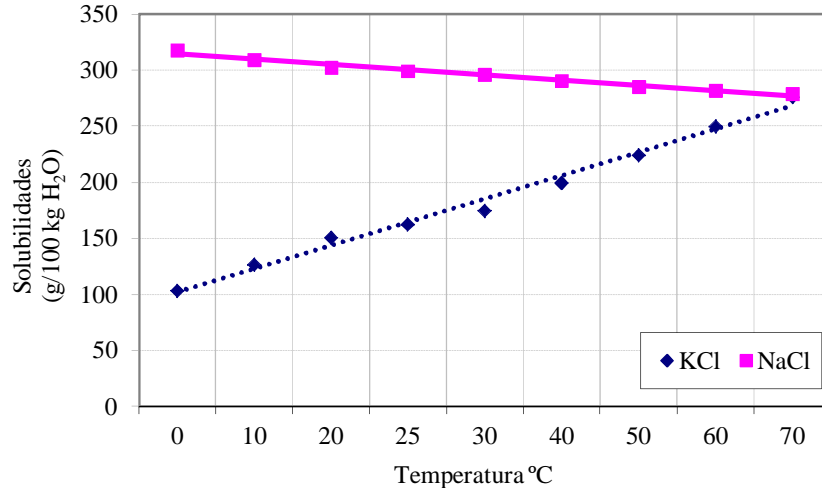
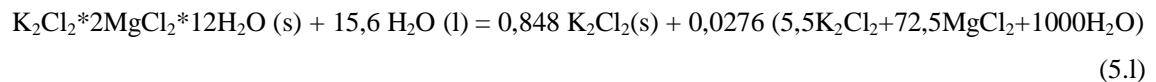


Figura 5.15 – Tendências das solubilidades do sistema NaCl-KCl-H₂O a várias temperatura (GARRET, 1996)

Tabela 5.3 – Solubilidades do sistema NaCl-KCl-H₂O em várias temperaturas (GARRET, 1996)

Temperatura (°C)	Solubilidades	
	g KCl/ 100 g H ₂ O	g NaCl/ 100 g H ₂ O
0	103,46	317,92
10	126,64	309,49
20	150,64	302,35
25	162,64	299,11
30	174,64	295,86
40	199,48	290,67
50	224,31	285,48
60	249,97	282,24

Observa-se pela Figura 5.15 uma leve diminuição na solubilidade de cloreto de sódio (NaCl) e aumento bastante significativo na solubilidade do cloreto de potássio (KCl) com o aumento da temperatura. A diferenças de solubilidades do cloreto de sódio e do cloreto de potássio em função da temperatura permite a separação dos sais de NaCl e de KCl presentes no minério de silvinita (NaCl+KCl).

A polpa a quente, obtida após lixiviação com água dos sais de silvinita, contendo salmoura saturada em NaCl e em KCl e sólidos de NaCl em suspensão é filtrada a quente, separando os sais de NaCl e a salmoura quente saturada em NaCl e em KCl. Essa salmoura é resfriada ocorrendo a cristalização dos sais de KCl, que é separado por filtração. O filtrado, salmoura a 10 ou 20°C saturada em NaCl e KCl, é aquecida e reciclada para o processo para aumentar a recuperação de KCl. Uma parte dessa salmoura é purgada para fora do processo para controlar q quantidade de contaminantes no circuito. Os sólidos, rico em cloreto de potássio, separado na segunda filtração é seco, compactado, resfriado, classificado, recoberto com aditivo “anti-caking”, estocado para expedição. A Figura 5.16 mostra as etapas dos processos de produção de cloreto de potássio a partir de sais ricos em silvinita.

Outra opção é quando é alimentada uma polpa rica em sais de carnalita e contendo sais de NaCl. Essa opção requer primeiramente uma etapa de decomposição dos sais de carnalita, com adição de pequena quantidade de água aos sais de carnalita para que o cloreto de magnésio passe para o líquido e cloreto de potássio fique na forma sólida. Os sólidos oriundos dessa etapa, rico em cloreto de sódio e cloreto de potássio seguem as mesmas etapas descritas anteriormente para os sais de silvinita. A Figura 5.17 mostra as etapas dos processos de produção de cloreto de potássio a partir de sais ricos em carnalita.

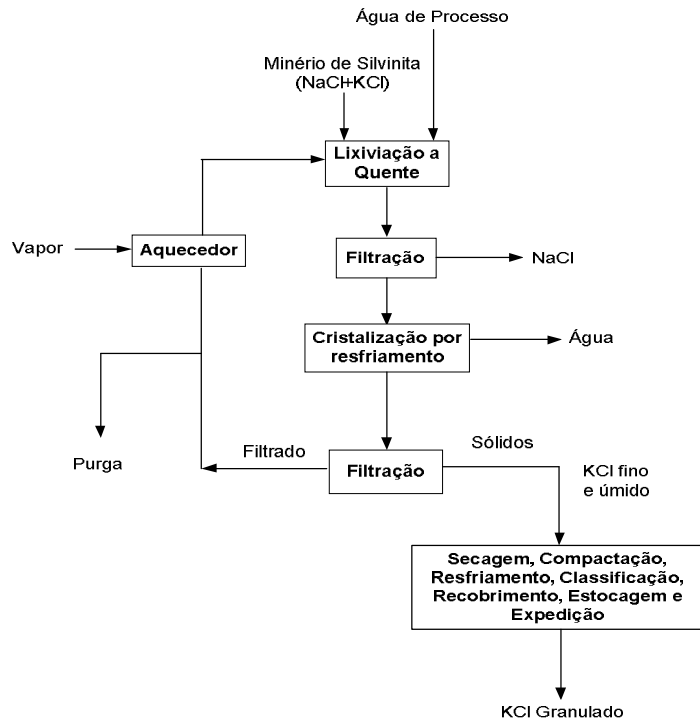


Figura 5.16 – Rota de processo por lixiviação a quente dos sais de silvinita (VALE, 2012 (a))

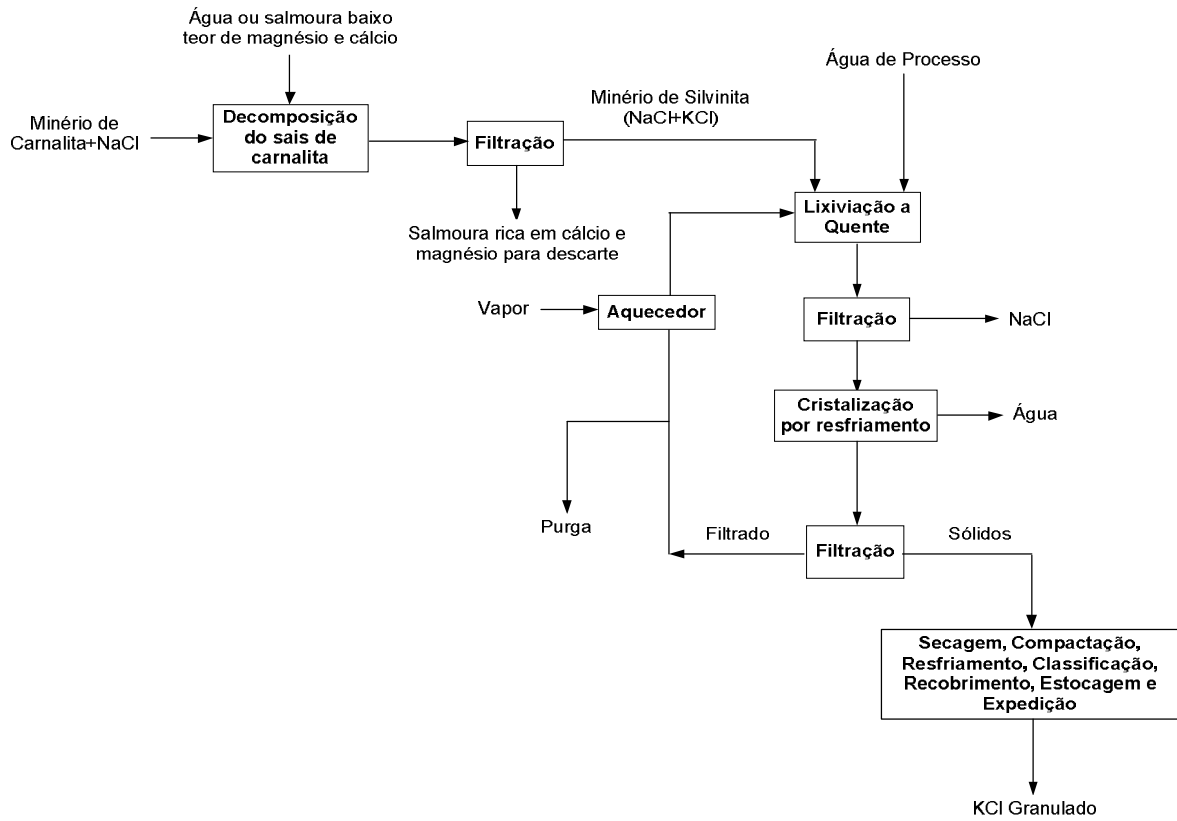


Figura 5.17 – Rota de processo de decomposição dos sais de carnalita e lixiviação a quente da silvinita (VALE, 2012 (a))

5.11.3 – Evaporação e cristalização da salmoura saturada em cloreto de sódio e contendo sais de silvita em solução

Na Figura 5.18, é possível visualizar o diagrama de blocos da rota do processo que usa evaporação e cristalização para produção de cloreto de potássio a partir de salmoura contendo sais de silvinita ou de carnalita em solução.

A rota de processo consiste na concentração da salmoura em diferentes estágios de evaporação. Nessa etapa, a maior parte do cloreto de sódio (NaCl), presentes na salmoura de alimentação, são cristalizados e são separados, sendo obtido uma salmoura quente saturada em NaCl e em KCl. Os sais separados nessa etapa de evaporação são ricos em NaCl e são lavados para diminuir a perda de KCl devido a presença de salmoura impregnada nos sais de NaCl. O cloreto de sódio é disposto em local apropriado, constituindo o resíduo sólido do processo. Na etapa seguinte, o licor quente saturado em NaCl e em KCl é resfriado em uma série de cristalizadores adiabáticos operando em série. Nessa etapa, a maior parte do KCl presente na salmoura é cristalizado. Ocorre ainda a co-cristalização de parte do NaCl que não foi totalmente eliminado na etapa de evaporação. A polpa contendo salmoura saturada em NaCl e em KCl e contendo KCl sólidos em suspensão é filtrada em centrífugas. O filtrado é descartado e constitui o resíduo líquido do processo. O sólido rico em KCl em contendo NaCl co-precipitado é lixiviada com água fria. A polpa contendo salmoura saturada em NaCl e KCl e contendo ainda KCl em suspensão é filtrada em centrífugas novamente. O filtrado é reciclado ao processo. O sólido contendo KCl purificado é então enviado para a etapa final de pós-tratamento, envolvendo secagem, compactação, resfriamento, recobrimento e estocagem.

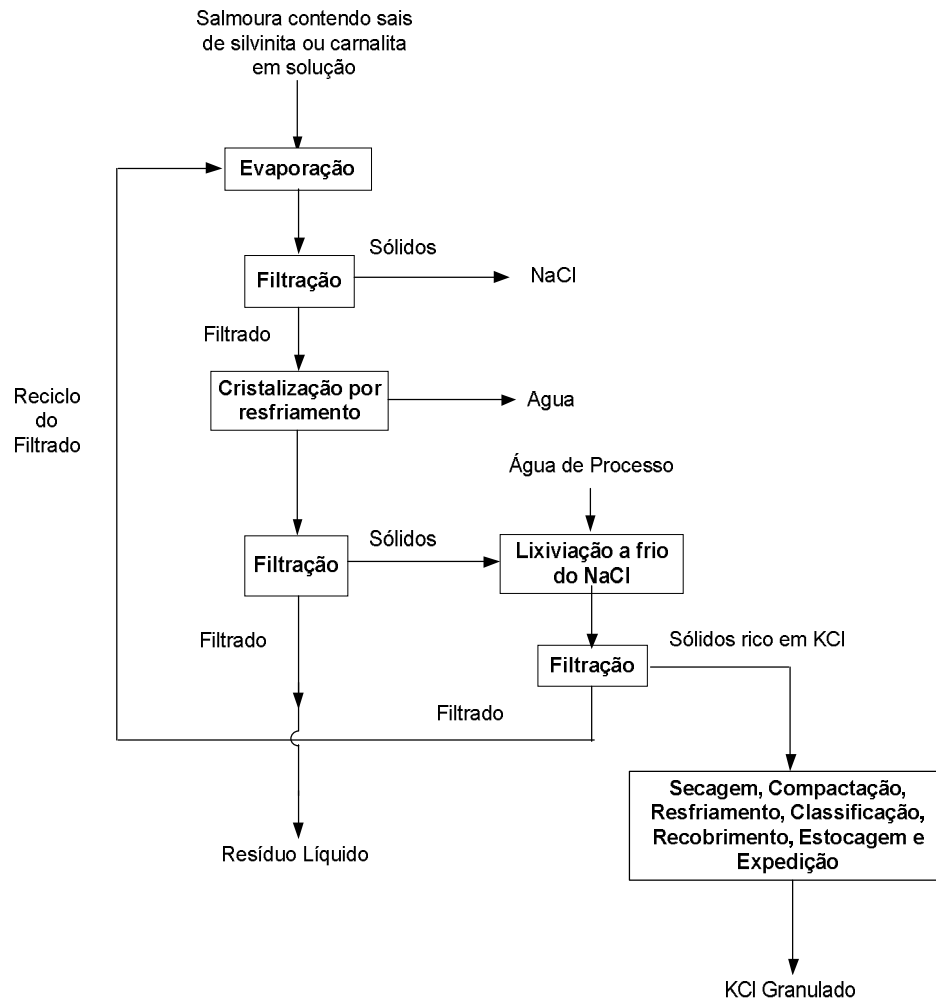


Figura 5.18 – Rota de processo por evaporação e cristalização da salmoura contendo sais de silvinita e/ou de carnalita em solução (VALE, 2012 (a))

5.11.4 – Evaporação e cristalização da salmoura saturada em cloreto de sódio e contendo sais carnalita em solução

A Figura 5.19 mostra o diagrama de blocos da rota do processo que usa evaporação e cristalização para produção de cloreto de potássio a partir de salmoura contendo sais de carnalita em solução. Essa rota é recomendada para salmoura contendo alta concentração de magnésio e, geralmente, a concentração de KCl está abaixo de 90 g/L.

A rota de processo consiste na decomposição dos sais de carnalita com salmoura reciclada da etapa de lixiviação a quente dos sais de silvinita, fazendo com que o cloreto de magnésio passe para a salmoura e uma mistura de cloreto de sódio e cloreto de potássio, denominada silvinita, fique na forma sólida. A salmoura rica em magnésio e os sólidos ricos em sódio e potássio (silvinita) são separados por filtração. Os sais de silvinita são lixiviados a

quente, e o cloreto de potássio vai para a solução, mantendo o cloreto de sódio na forma sólida. A polpa contendo solução rica em cloreto de potássio e cloreto de sódio sólido é filtrada, sendo o sólido rico em cloreto de sódio descartado e o filtrado, rico em cloreto de potássio, resfriado para cristalizar o KCl. Após a cristalização, a polpa rica em KCl sólido e salmoura a 10 ou 20°C saturada em KCl e NaCl é filtrada, sendo os sólidos enviados para a etapa final de pós-tratamento, envolvendo secagem, compactação, resfriamento, recobrimento e estocagem e o filtrado reciclado para a etapa de decomposição dos sais de carnalita.

O filtrado oriundo da filtração, logo após a etapa de decomposição dos sais de carnalita, contendo potássio e magnésio é enviado para uma etapa de cristalização dos sais de carnalita com objetivo de aumentar a recuperação de potássio através da cristalização do cloreto duplo de potássio e magnésio ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Os sais de carnalita são separados da salmoura por filtração e reciclados ao processo, enquanto que o licor, rico em magnésio e outros contaminantes, é purgado e constitui o resíduo líquido do processo.

O filtrado obtido na etapa de lixiviação a quente da silvinita é reciclado ao processo.

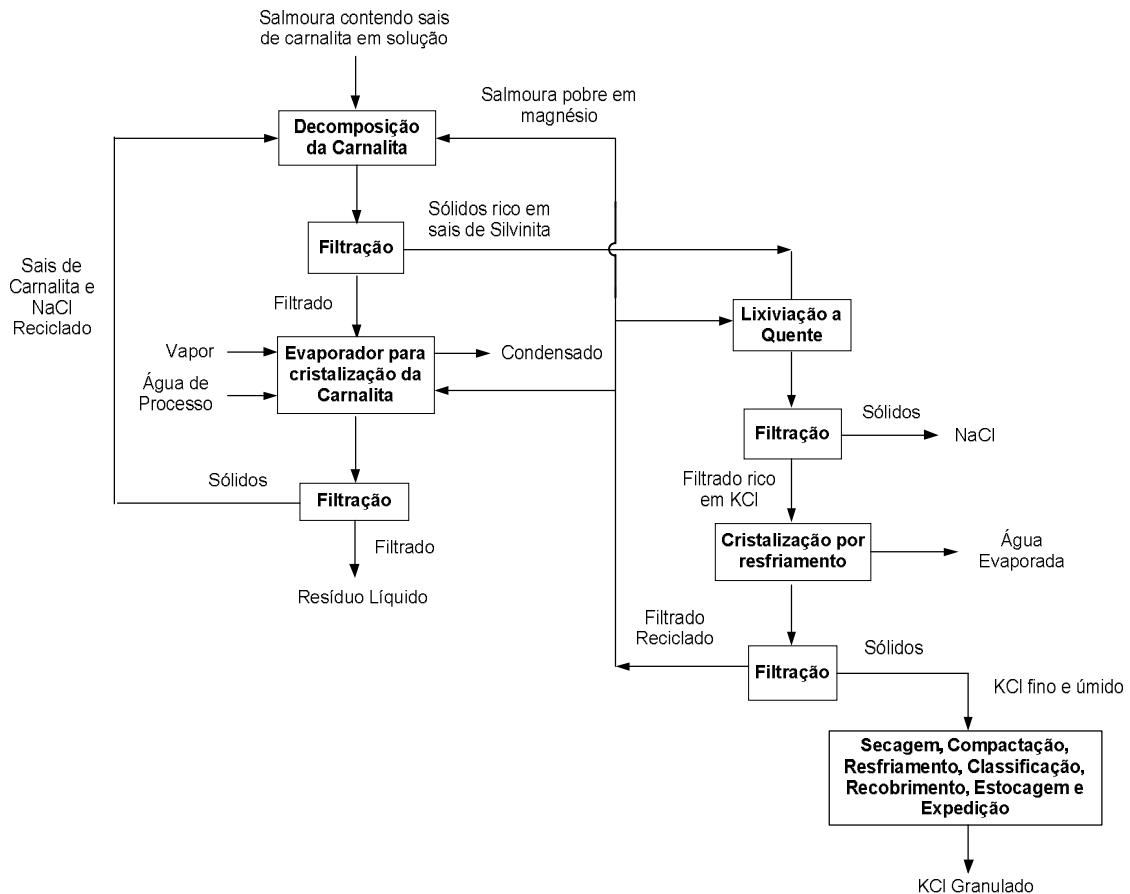


Figura 5.19 – Rota de processo por evaporação e cristalização da salmoura contendo sais de carnalita em solução (VALE, 2012 (a))

6 – METODOLOGIAS

A seguir é descrita a metodologia usada nos ensaios para determinação experimental dos estados de equilíbrio das polpas contendo diferentes quantidades dos sais NaCl, KCl, MgCl₂ e CaCl₂ em água e das várias etapas de cristalização fracionada dos sais presentes em uma salmoura natural contendo as espécies Na⁺, K⁺, Li⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ // Cl⁻, B expresso como H₃BO₃.

Com o intuito de estudar e investigar a recuperação do cloreto de potássio presente em uma salmoura multicomponente contendo as espécies Na⁺, K⁺, Li⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺ // Cl⁻, BO₃⁻³, a parte experimental foi dividida em 6 (seis) etapas:

- Preparação de polpas sintéticas com diferentes quantidades de KCl, NaCl, MgCl₂ e CaCl₂ em água. Esses sais foram escolhidos por representarem em torno de 98% do total de sais solúveis presentes em uma salmoura natural multicomponente NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O.
- Coleta de amostra de salmoura multicomponente no salar localizado no norte da Argentina contendo os sais NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, LiCl e B expresso como H₃BO₃.
- Caracterização físico-química das salmouras envolvendo a determinação da densidade, pH e viscosidade a 20°C e da composição química (teores de Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, Sulfato e sólidos totais solúveis).
- Ensaios para avaliação dos estados de equilíbrio das polpas preparadas em laboratório e contendo diferentes quantidades dos sais KCl, NaCl, MgCl₂ e CaCl₂ em água.
- Ensaios de evaporação forçada e cristalização por resfriamento da salmoura natural multicomponente NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-LiCl-H₃BO₃-H₂O com objetivo de simular a cristalização fracionada que ocorre em operações industriais que usam salmoura como matéria-prima para obtenção dos produtos comerciais.
- Caracterização físico-química das salmouras e dos sais cristalizados envolvendo a determinação da densidade, pH, viscosidade, condutividade a 20°C e da composição química (teores de Na⁺, K⁺, Li⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, Sulfato e sólidos totais solúveis) para as salmouras ou filtrados e da composição química (teores de Na⁺, K⁺, Li⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, Sulfato e umidade), fotos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração por Raio-X para os sais ou tortas.

Os resultados experimentais foram confrontados com os valores determinados pelo modelo proposto por Pitzer e Harvie (PALABAN e PITZER, 1987 e HARVIE et al, 1987).

6.1 – Métodos e análise química das salmouras e dos sais cristalizados

Foram realizados ensaios em escala de laboratório para a determinação dos estados de equilíbrio entre a salmoura e os respectivos sais a partir de polpas sintéticas contendo os sais NaCl, KCl, MgCl₂ e CaCl₂ solúveis e dispersos em água, além de ensaios de cristalização fracionada por evaporação forçada e resfriamento com amostra de uma salmoura natural extraída do salar contendo os compostos NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, H₃BO₃ e LiCl. Foram determinadas as composições de equilíbrios das salmouras com os respectivos sais na temperatura de 20°C e pressão atmosférica e os resultados foram comparados com os obtidos pelo modelo empírico termodinâmico proposto por Pitzer e Harvie. A temperatura de 20°C foi usada pelo fato de ser a temperatura média das salmouras processadas industrialmente nos depósitos salinos localizados na América do Sul, em partícula no Salar de Atacama no Chile. As metodologias usadas nos ensaios são descritas a seguir.

6.1.1 – Análises químicas

A metodologia usada para determinação de determinado elemento, a unidade na qual os resultados das análises foram expressos e os limites de quantificação são mostrados na Tabela 6.1. As análises foram realizadas no laboratório químico do Centro de Desenvolvimento da Vale localizado em Santa Luzia, Minas Gerais.

Tabela 6.1 – Métodos de análise química utilizados

Descrições	Análises	Unidade	Limite de quantificação
	Al	g/mL	1
	B	g/mL	0,2
Diluição da amostra utilizando solução de HNO ₃ 5% p/p e posterior determinação por espectrometria de plasma (ICP-OES). A diluição é de 5 a 25 vezes o volume da amostra de salmoura, sendo dada preferência para a menor diluição (5 x).	Ca	g/mL	1
	Fe	g/mL	1
	K	g/mL	1
	Li	g/mL	0,01
	Mg	g/mL	1
(ICP-OES: Inductively Coupled Plasma Optimal Emission Spectrometry ou Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente.	Mn	g/mL	0,5
As análises são realizadas em duplicatas e a diferenças entre os dois resultados foram menores que 5%. Foram usadas soluções padrões com matrizes similares aos dos licores analisados.	Na	g/mL	1
	Si	g/mL	1
	Cl-	g/L	1
Titulação com nitrato de prata (AgNO ₃) para determinação da concentração de íons cloretos			
Foram incluídas amostras denominadas como branco (sem cloretos) e padrão (concentrações de cloretos conhecida) e as análises das salmouras foram realizadas em duplicatas. As diferenças entre os dois resultados foram menores que 15% para teores de cloretos na salmoura entre 3 e 5% p/p e diferença de 5% para teores de cloretos nas salmouras maiores que 5% p/p.	Cl-	%	3%
	Precipitação com BaCl ₂ por Gravimetria		
Foram incluídas amostras denominadas como branco (sem sulfato) e padrão (concentrações de sulfato conhecida) e as análises das salmouras foram realizadas em duplicatas. As diferenças entre os dois resultados foram menores que 20% para concentração de sulfatos na salmoura de no máximo 1000,00 g/mL, de 10% para concentrações de sulfatos entre 1001,00 e 5000,00 g/mL e de 5% para concentrações de sulfato maiores que 5000 mg/L.	SO ₄ ⁻	g/mL	120,00
	Gravimetria	Resíduos Insolúveis	%
Secagem a 105°C – Gravimetria	H ₂ O	%	0,01

A seguir é descrita cada uma das metodologias usadas nas análises químicas das salmouras e dos sais obtidos nos experimentos.

6.1.1.1 – Dissolução em água quente, diluição e leitura em ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optimal Emission Spectrometry)

As amostras das salmouras são diluídas 5 e 25 vezes o seu volume inicial. Se necessário, é realizada outras diluições conforme estimado pela leitura das amostras e a faixa de concentrações utilizadas para levantamento das curvas de calibração. É desejável que seja realizada a menor diluição necessária para cada elemento.

A solução é homogeneizada e o espectrômetro de plasma é ligado para leitura dos elementos.

A leitura das amostras é realizada em $\mu\text{g/mL}$, seguindo as orientações do manual de operação e manutenção do equipamento. Se as concentrações dos elementos extrapolarem a curva de calibração, uma nova diluição é realizada para releitura.

6.1.1.2 – Titulação com nitrato de prata

O teor de cloreto foi analisado via método de volumetria de precipitação. Esse método consiste na titulação da solução com nitrato de prata, utilizando-se bicromato de potássio como indicador. A adição do indicador confere à amostra uma coloração amarelada. Na faixa de pH entre 6,5 e 10,0 e ocorre a formação do cromato de prata, um precipitado vermelho, que caracteriza o ponto de viragem. O método é constituído pelas seguintes etapas:

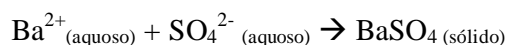
- Prepara-se uma solução 5% em massa de bicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Pesam-se 5 g de bicromato de potássio, transferido para um balão de 100 mL e completado o volume.
- Prepara-se uma solução com concentração de 0,1 N de nitrato de prata (AgNO_3). Pesa-se cerca de 17 g de nitrato de prata, que é transferido para um balão de 1000 mL, completando-se o volume com água deionizada, homogeneizando e transferindo a solução para um frasco âmbar com capacidade para 1000 mL.
- Padroniza-se a solução de nitrato de prata (AgNO_3). Seca-se em estufa a 130°C o cloreto de sódio por, aproximadamente, uma hora, deixa-se resfriar em dessecador, pesa-se em balança analítica de alta precisão 0,1462 g do cloreto de sódio seco (quantidade necessária para reagir com 25 mL da solução de nitrato de prata 0,1 N), dissolve-se o sal em água destilada, adiciona-se duas gotas da solução de bicromato de potássio, titula-se esta solução de cloreto de sódio com a solução de nitrato de prata e calcula a normalidade da solução usando-se a Equação 6.1.

$$N_{\text{AgNO}_3} = m_{\text{NaCl}} / (V_{\text{AgNO}_3} \times Eq_{\text{gNaCl}}) \quad (6.1)$$

Na qual N_{AgNO_3} representa a normalidade da solução de nitrato de prata preparada, m_{NaCl} representa a massa em gramas de cloreto de sódio utilizada, V_{AgNO_3} representa o volume em litros de nitrato de prata utilizado na titulação e Eq_{gNaCl} representa o equivalente grama do cloreto de sódio.

6.1.1.3 – Determinação de sulfato por gravimetria usando cloreto de bário (BaCl_2)

A gravimetria é um dos métodos para determinação de sulfato como maior precisão e é indicado para concentrações acima de 10 g/mL. O método consiste em adicionar lentamente uma solução diluída de cloreto de bário a uma solução quente de sulfato em meio ácido. O sulfato é precipitado sob a forma de bário de acordo com a reação:



O aquecimento é realizado em chapa branda e o repouso por 18 horas é necessário para a completa precipitação e formação de cristais maiores.

O precipitado é filtrado, lavado até ficar livre de cloretos, calcinado e pesado sob a forma de sulfato de bário.

A determinação gravimétrica de sulfatos está sujeita a vários erros devido às interferências provocadas por presença de materiais suspensos, tais como, sílica, nitrato e sulfitos, hidrogenados de cromo e de ferro.

O sulfato de bário possui uma pequena solubilidade em água, que é aumentada em presença de ácido. Porém, o meio ácido é importante para evitar a precipitação de carbonato e fosfato de bário.

6.1.1.4 – Resíduos insolúveis por gravimetria

Para determinação dos resíduos insolúveis (RI), mediu-se 2 g de amostra dos sais e a mesma foi transferida para um béquer. Foi adicionada água deionizada e a solução levada à chapa ou ao banho-maria com temperatura controlada a 60°C por no mínimo 5 minutos. Resfriou-se à temperatura ambiente, filtrou-se a vácuo utilizando membrana filtrante 0,45 μm . A torta seca em estufa a 105°C, resfriada e pesada. Determina-se a porcentagem de resíduos insolúveis através da razão entre a massa de resíduos insolúveis determinada na metodologia pela massa de amostra inicial pesada, em torno de 2 g. Foi usada balança analítica METTLER TOLEDO Modelo MS 204S Tipo NewClassic MF com erro de 1 mg para as pesagens.

6.1.1.5 – Teor de água nos sais por gravimetria

O teor de água nos sais foi determinado por meio da pesagem de 2 g de amostra em um filtro com peso conhecido. Foi usada balança analítica da METTLER TOLEDO Modelo MS 204S Tipo NewClassic MF com erro de 1 mg. A amostra é mantida em estufa a 105°C até peso constante.

Para amostras higroscópicas, visualmente úmidas, ou outros aspectos atípicos é efetuada a pesagem e a amostra é retornada para a estufa em intervalos de tempo definidos (~15 minutos) até peso constante. O método pode estar previamente calibrado para o tipo de material, chegando a peso constante entre 1h e 2h.

A amostra é resfriada em dessecador e pesada. Determina-se a porcentagem de água através da razão entre a massa de água evaporada na estufa, determinada no ensaio, pela massa de amostra inicial pesada, em torno de 2 g. Foi usada balança analítica da METTLER TOLEDO Modelo MS 204S Tipo NewClassic MF com erro de 1 mg.

6.1.1.6 – Análises de mineralogia

Os sais cristalizados secos foram caracterizados por meio de microanálises por espectrômetro de dispersão de energia (EDS), imagens ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) e determinação das fases cristalinas por meio de difratometria de raios-X (DRX).

A identificação dos minerais foi realizada por difração de raios-X (DRX), com o auxílio de um difratômetro PANalytical, modelo PW-1775, radiação: Cu Ka; detector X'Celerator com tamanho do passo de 0,02 e tempo por passo 10s, ângulo inicial de 2 a 70°.

As imagens foram obtidas através do MEV, Philips, modelo XL30, operando em modo de elétrons retroespalhados, com aceleração de voltagem de 20 KV e espectrômetro de dispersão de energia - Oxford - Inca Energy, do laboratório de técnicas eletrônicas.

6.1.2 – Ensaios de determinação dos estados de equilíbrio para o sistema NaCl-KCl-CaCl₂-MgCl₂-H₂O

Com objetivo de determinar os estados de equilíbrio entre as salmouras e os respectivos sais na temperatura de 20°C e para o sistema contendo os compostos NaCl, KCl, MgCl₂ e CaCl₂, foram preparadas cinco polpas contendo diferentes quantidades de KCl, NaCl, MgCl₂, CaCl₂ solúveis e dispersos em água. Nos ensaios 1, 2 e 3 foram mantidas as mesmas quantidades de sais, porém foram diminuídas as quantidades de solvente com objetivo de

simular a concentração das soluções por evaporação do solvente. O ensaio 4 reduziu bastante a quantidade de cloreto de sódio e de solvente em relação aos ensaios 1, 2 e 3, enquanto que o ensaio 5 reduziu a quantidade de cloreto de potássio e de solvente em relação ao ensaio 4.

Os sais NaCl, KCl, MgCl₂.6H₂O e CaCl₂.2H₂O usados foram fornecidos pela MERCK com grau pureza analítica (99%). A Tabela 6.2 e a Tabela 6.3 mostram as quantidades de sais e água usadas para composição das cinco polpas.

Tabela 6.2 – Quantidades de sais hidratados efetivamente adicionados

Massa em gramas (g)						
Ensaio	KCl	NaCl	MgCl ₂ .6H ₂ O	CaCl ₂ .2H ₂ O	H ₂ O	Total
1	4,05	57,47	14,16	18,23	188,02	281,93
2	4,05	57,47	14,16	18,23	88,02	181,93
3	4,05	57,47	14,16	18,23	68,02	161,93
4	4,05	0,70	14,16	18,23	28,02	65,16
5	0,05	0,70	14,16	18,24	8,00	41,15

Tabela 6.3 – Quantidades de sais hidratados efetivamente adicionados

Massa em gramas						
Ensaio	KCl	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	H ₂ O	Total
1	4,05	57,47	6,63	13,76	200,02	281,93
2	4,05	57,47	6,63	13,76	100,02	181,93
3	4,05	57,47	6,63	13,76	80,02	161,93
4	4,05	0,70	6,63	13,76	40,02	65,16
5	0,05	0,70	6,63	13,77	20,00	41,15

A metodologia se baseou no trabalho de PENG e ZHANG, 2011. Os sais foram pesados em balança analítica com precisão de 1 mg, transferidos para erlenmeyers de 250 mL, a água foi adicionada, os frascos selados com filme plástico e colocados em agitador de frascos (PIREX) em temperatura controlada (20°C). Os ensaios a 20°C foram realizados em duplicata. Os frascos foram mantidos sobre agitação, conforme mostrado na Figura 6.1, por um tempo mínimo de 48 horas (dois dias). Ao final das 48 horas de agitação a 200 RPM, a suspensão foi filtrada em sistema de filtração a vácuo, papel de filtro faixa lenta. O licor foi filtrado posteriormente em membrana de 0,22 µm de diâmetro de poro (ACA Systems Ou Tipo HTTP, 4 µm), e enviado para medição de pH, densidade por picnometria e análise química dos elementos Na, K, Mg e Ca por espectrofotometria de absorção atômica (GBCplus) e de

cloretos por método argentométrico. Uma representação simplificada do procedimento é mostrada na Figura 6.2. Os sólidos foram lavados com acetona, pesados e armazenados em dessecador para determinação das fases presentes por difratometria de raios X.



Figura 6.1 – Sistema de agitação de frascos com controle de agitação e temperatura (INNOVA 44)

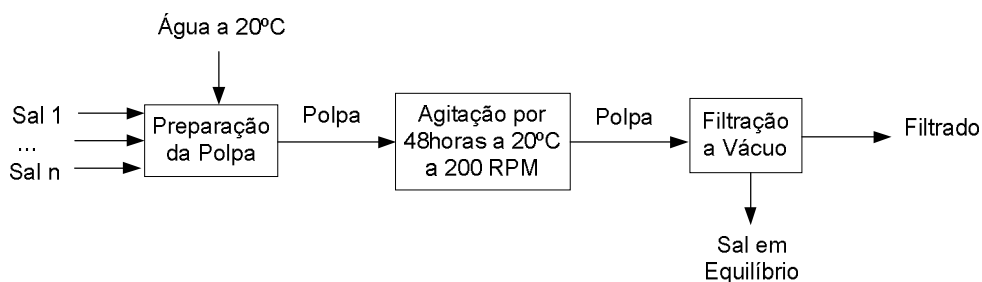


Figura 6.2 – Diagrama de blocos do procedimento dos ensaios com polpa sintética

Os ensaios foram realizados em duplicata a temperatura de 20°C e foram identificados como 1, 1R, 2, 2R, 3, 3R, 4, 4R e 5 e 5R, R significando repetição.

6.1.3 – Ensaios de cristalização por evaporação forçada a 90°C e por resfriamento a 20°C com salmoura natural contendo os sais NaCl-KCl-CaCl₂-MgCl₂-H₃BO₃

Foi coletada uma amostra da salmoura natural em um salar localizado no norte da Argentina, contendo os sais NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, LiCl e B expresso como H₃BO₃, para realização de ensaios em laboratório de cristalização fracionada por evaporação forçada. O controle da concentração das salmouras foi realizado por medição de densidade a 20°C. Conforme mencionado antes, a temperatura de 20°C foi escolhida por ser a temperatura média da salmoura concentrada em piscinas de evaporação solar em operação na América do Sul.

Adicionalmente, foi estabelecido que as salmouras fossem concentradas até atingir a densidade de 1,250 g/cm³, de 1,250 até 1,300 g/cm³, de 1,300 até 1,350 g/cm³, de 1,350 até

1,400 g/cm³ e de 1,400 até 1,450 g/cm³, sendo todas medidas na temperatura de 20°C. Essas faixas de densidades são usualmente empregadas nas operações industriais das piscinas de evaporação solar localizadas no norte da América do Sul.

As densidades foram medidas com pipeta automática (Dosimat Plus 865) e usando balança analítica com precisão de 1 mg.

O objetivo dos ensaios foi obter as composições dos filtrados e dos sais em equilíbrio em cada faixa de densidade para poderem ser comparados com os resultados obtidos pela aplicação do modelo de Pitzer e Harvie.

A salmoura inicial foi concentrada por evaporação forçada a 90°C e agitação lenta até que a densidade do licor atingisse o valor de 1,250 g/cm³ medida a 20°C. A temperatura de 90°C foi usada para acelerar a evaporação do solvente. Os ensaios foram realizados a pressão atmosférica. Durante a etapa de concentração por evaporação forçada, foram sendo retiradas alíquotas da polpa, resfriada a 20°C e filtrada para verificação se atingiu a densidade desejada (1,250 g/cm³) para o filtrado. Após o filtrado atingir a densidade desejada (1,250 g/cm³ a 20°C), a polpa total foi resfriada a 20°C e mantida com agitação lenta por 24 horas para atingir o equilíbrio e aumentar o tamanho dos cristais. Após esse tempo, a polpa foi filtrada e o licor foi separado dos sais. Uma alíquota do licor foi diluída com água deionizada e uma fração do cristal foi coletada, foi seco com acetona, e enviados para análise química e difração por Raio X para identificação das fases cristalográficas.

O filtrado concentrado obtido após atingir a densidade a 20°C de 1,250 g/cm³ foi novamente concentrado até a densidade de 1,300 g/cm³ a 20°C. Após atingir a densidade desejada, a polpa foi novamente filtrada, sendo o filtrado e os sais obtidos medidos e analisados. O mesmo procedimento foi realizado até a densidade de 1,350 g/cm³, de 1,350 até 1,400 g/cm³ e de 1,400 até 1,450 g/cm³. A seguir é mostrado um diagrama de blocos simplificado e parcial do procedimento usado nos ensaios de cristalização fracionada da salmoura natural.

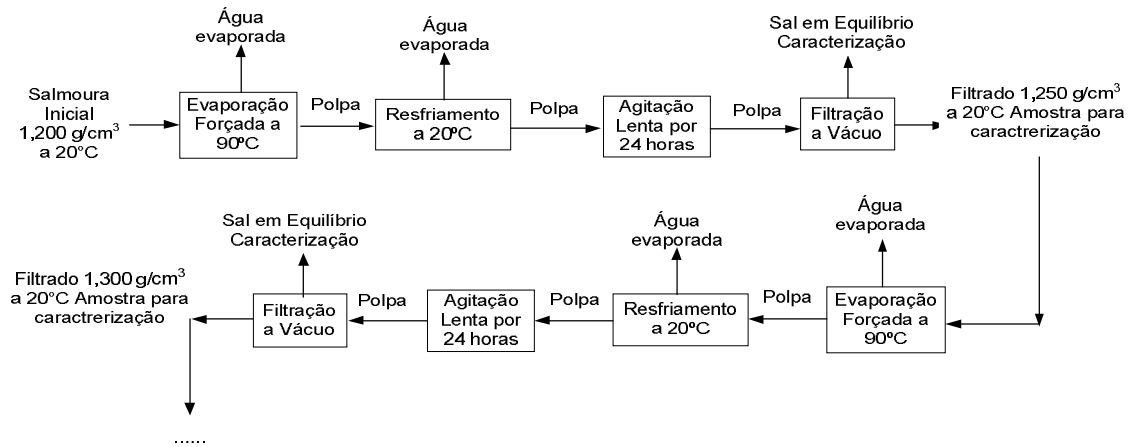


Figura 6.3 – Diagrama de blocos simplificado e parcial do procedimento dos ensaios com salmoura natural

6.1.4 – Procedimento para cálculo dos estados de equilíbrio pelo modelo de Pitzer e Harvie

O procedimento a ser usado para determinação das concentrações de equilíbrio e consequentemente, das composições dos sais cristalizados em determinadas condições é descrito a seguir e foi executado em planilha Microsoft Excel 2003. O procedimento também foi aplicado para cálculo das concentrações de equilíbrio para os sistemas binários NaCl-H₂O, KCl-H₂O e MgCl₂-H₂O e para os sistema ternário NaCl-KCl-H₂O e os resultados foram comparados com os valores publicados na literatura (PALABAN, e PITZER, 1987).

Segue a descrição do procedimento para o cálculo das concentrações de equilíbrio:

- Definir a temperatura (T em K) e a pressão (P em bar).
- Cálculo da fração mássica (ω_i) de cada soluto presente na solução pela Equação 6.1, onde M_i é a massa do componente i e $\sum_i M_i$ é a soma de todas as massas dos sais solúveis na solução, na qual $i=NaCl, KCl, MgCl_2, CaCl_2$ e $CaSO_4$.

$$\omega_i = \frac{M_i}{\sum_i M_i} \quad (6.1)$$

- Determinação das concentrações molales (m_i) de todos os solutos presentes na solução conforme Equação 6.2.

$$m_i = \frac{1000 \times \omega_i}{(1 - \sum_i M_i) \times MM_i} \quad (6.2)$$

Na qual $(1 - \sum_i M_i)$ é a massa de água (solvente) em kg e MM_i é a massa molecular do soluto i, sendo i: NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂ e CaSO₄.

- Determinação das concentrações molales de cada espécie j na solução, na qual $j=Na^+, K^+, Mg^{+2}, Ca^{+2}, Cl^-$ e SO_4^{-2} . Por exemplo, a concentração molal de potássio (K) a partir da concentração molar de cloreto de potássio (KCl) é mostrada pela Equação 6.3

ou a concentração molal de cálcio (Ca) a partir da concentração de CaCl_2 pela Equação 6.4.

$$m_k = m_{\text{KCl}} \quad (6.3)$$

$$m_{\text{Ca}} = m_{\text{CaCl}_2} \text{ e } m_{\text{Cl}} = 2 \times m_{\text{CaCl}_2} \quad (6.4)$$

- Soma de todas as concentrações molal das espécies i em solução: $\sum_i m_i$, sendo i : Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Cl^- e SO_4^{-2} .
- Determinação da constante dielétrica da água (ϵ_{1000}) na temperatura desejada conforme Equação 4.77 (PALABAN e PITZER, 1987).
- Determinação dos parâmetros B e C do modelo de Pitzer e Harvie pelas equações 4.78 e 4.79 (PALABAN e PITZER, 1987).
- Correção da constante dielétrica da água (ϵ) conforme Equação 4.76 (PALABAN e PITZER, 1987).
- Determinação dos parâmetros β_j^0 , β_j^1 e C_j^ϕ para os sais j : NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 e CaSO_4 conforme indicas as equações 4.68, 4.69 e 4.70.
- Determinação da área dos íons em Angstroms (A^ϕ), conforme Equação 4.75.
- Determinação da força iônica (I) das espécies K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Cl^- e SO_4^{-2} pela Equação 4.39.
- Determinação do parâmetro Z para as espécies K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- e SO_4^{-2} pela Equação 4.63.
- Determinação do parâmetro X pela Equação 4.66.
- Determinação da variável $g(X)$ pela Equação 4.107.
- Determinação da variável $g'(X)$ pela Equação 4.99.
- Determinação dos parâmetros B_j^ϕ , C_j , B_j e B_j para os sais j : NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 e CaSO_4 conforme equações 4.65, 4.67, 4.91 e 4.105, respectivamente.
- Determinação das variáveis de mistura ψ e Φ^ϕ conforme equações 4.109 e 4.72, respectivamente.
- Determinação da variável F fornecida pela Equação 4.89.
- Determinação do coeficiente osmótico (ϕ) e dos coeficientes de atividades dos cátions $M=\text{K}^+$, Na^+ , Mg^{+2} e Ca^{+2} (γ_M) e dos ânions $X=\text{Cl}^-$ e SO_4^{-2} (γ_X) pelas equações 4.62, 4.120 e 4.121.
- Determinação das atividades iônicas dos cátions (a_M) e ânions (a_X) através das equações 4.122 e 4.123, respectivamente. Na qual $M=\text{K}^+$, Na^+ , Mg^{+2} e Ca^{+2} e $X=\text{Cl}^-$ e SO_4^{-2} .

- Determinação da atividade (a_{H_2O}) da água pela Equação 4.124.
- Determinação dos produtos de solubilidade (PI_j), conforme equações 6.5 e 6.6, usando as atividades iônicas (a_M e a_X) e atividade de água (a_{H_2O}), no qual $j=NaCl$, KCl , $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ e $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

O produto iônico (PI) é determinado, para o caso do KCl , pela Equação 6.5 e para um sal hidratado (conforme mostrado na Equação 4.52) pela Equação 6.7.

$$PI_{KCl} = a_{K^+} \times a_{Cl^-} \quad (6.5)$$

$$PI_{M_{vM}X_{vX} \cdot v_0H_2O} = (a_M)^{vM} + (a_X)^{vX} + (a_{H_2O})^{v_0} \quad (6.6)$$

Na qual $a_{K^+} = m_{K^+} \times \gamma_{K^+}$ e $a_{Cl^-} = m_{Cl^-} \times \gamma_{Cl^-}$ e m_i é a concentração molal do íon i e γ_i é o coeficiente de atividade do íon i , em que i pode ser K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cl^- e SO_4^{-2} . As atividades iônicas dos íons M e X são fornecidas pelas equações 4.121 e 4.122 e atividade de água (a_{H_2O}) pela Equação 4.123.

- Cálculo do índice de supersaturação (SI_j) para cada sal dissolvido, na qual $j=NaCl$, KCl , $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ou $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

$$SI_j = \frac{PI_j}{K_{spj}} \quad (6.7)$$

Sendo PI_j produto iônico do sal j , K_{spj} constante de solubilidade do sal j a uma determinada temperatura e SI_j índice de índice de saturação do sal j . Se $SI_j > 1$, a solução é supersaturada no sal j , se $SI_j < 1$, a solução é insaturada no sal j e se $SI_j = 1$, a solução é saturada no sal j , em que $j=NaCl$, KCl , $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ou $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

A composição da salmoura inicial é inserida na planilha em Microsoft Excel 2003 contendo todas as equações citadas acima, a quantidade de solvente é reduzida para simular a concentração da salmoura por evaporação do solvente até atingir a densidade da salmoura desejada a 20°C. Finalmente, as massas dos sais, cujos índices de saturação (SI_i) na salmoura concentrada mostraram maiores que 1, são reduzidas até atingir $SI_i = 1$, e assim sucessivamente. A Figura 6.4 apresenta na forma de diagramas de blocos o procedimento usado para determinação dos estados de equilíbrio.

O Anexo III apresenta os resultados da aplicação do modelo de Pitzer e Harvie para os sistemas binários $NaCl-H_2O$, $KCl-H_2O$ e $MgCl_2-H_2O$ a 20°C e o Anexo IV mostra os resultados obtidos com polpas sintéticas e salmoura natural a 20°C.

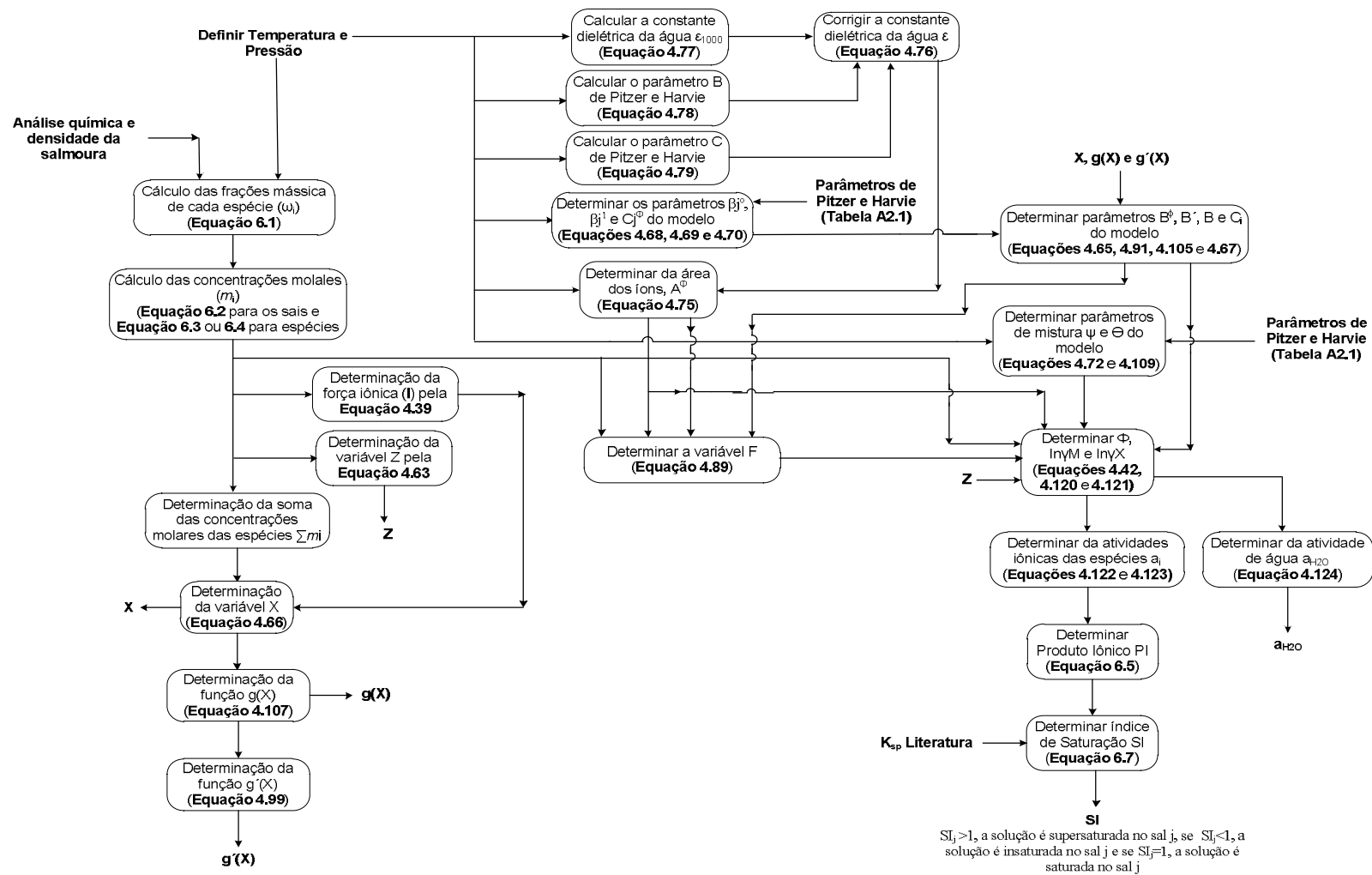


Figura 6.4 – Diagrama de blocos do procedimento para cálculo dos estados de equilíbrios pelo modelo de Pitzer e Harvie

7 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir é apresentada uma comparação dos resultados determinados pelo modelo de Pitzer e Harvie com os dados da literatura para os sistemas binário NaCl-H₂O, KCl-H₂O e MgCl₂-H₂O e sistema ternário NaCl-KCl-H₂O, os resultados dos ensaios realizados em escala de laboratório para determinação dos estados de equilíbrio a partir de polpas sintéticas contendo os sais NaCl, KCl, MgCl₂ e CaCl₂, além dos resultados dos ensaios de cristalização por evaporação forçada com amostras de salmoura natural extraída de um salar e contendo em sua composição os sais NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, H₃BO₃ e LiCl.

7.1 – Comparação dos resultados determinados pelo modelo de Pitzer e Harvie com os da literatura para os sistemas binários NaCl-H₂O, KCl-H₂O e MgCl₂-H₂O e sistema ternário NaCl-KCl-H₂O

Com o objetivo de avaliar a aplicação do modelo de Pitzer e Harvie para alguns sistemas, as solubilidades dos sistemas binários NaCl-H₂O, KCl-H₂O e MgCl₂-H₂O e do sistema ternário NaCl-KCl-H₂O a 20°C foram calculadas e comparadas com os dados obtidos nas referências (PERRY e GREEN, 1997 e PALABAN e PITZER, 1987) e (PALABAN, 1987) para os sistemas binários e sistema ternário, respectivamente.

A Figura 7.1, Tabela 7.2 e Tabela 7.3 mostram as solubilidades (PERRY e GREEN, 1997) em água do NaCl, KCl e MgCl₂.6H₂O e os resultados da aplicação do modelo de Pitzer e Harvie para determinação do K_{sp} e os cálculos das atividade em água (a_{H_2O}) em diferentes temperaturas. A Figura 7.1 (a) apresenta a variação do produto de solubilidade (K_{sp}) e a atividade de água (a_{H_2O}) para os sistemas NaCl-H₂O, KCl-H₂O e MgCl₂-H₂O em diferentes temperaturas, onde é possível verificar um grande aumento na solubilidade do KCl com o aumento da temperatura, diminuição da solubilidade do MgCl₂ com o aumento da temperatura e pequena variação na solubilidade do NaCl com alteração na temperatura. A Figura 7.1 (b) mostra que todas as atividades de água (a_{H_2O}) diminuem com o aumento das concentrações molal (m) ou aumento do teor de sólidos solúveis na solução. As concentrações molal das soluções saturadas em várias temperaturas são comparadas com as concentrações molal determinadas pelo modelo de Pitzer e Harvie.

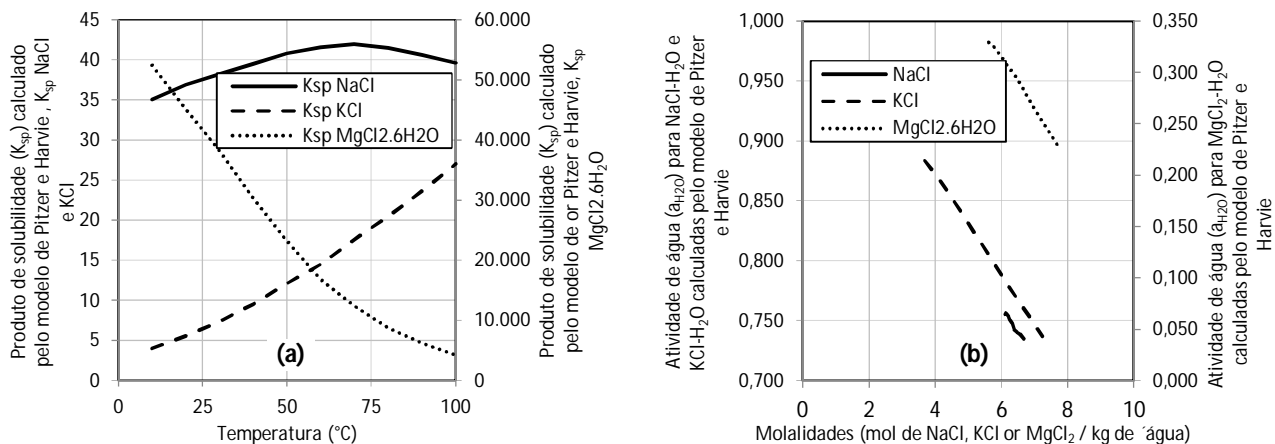


Figura 7.1 – (a) K_{sp} e a_{H_2O} (b) determinado pelo modelo de Pitzer e Harvie em diferentes temperaturas para os sistemas NaCl-H₂O, KCl-H₂O e MgCl₂-H₂O

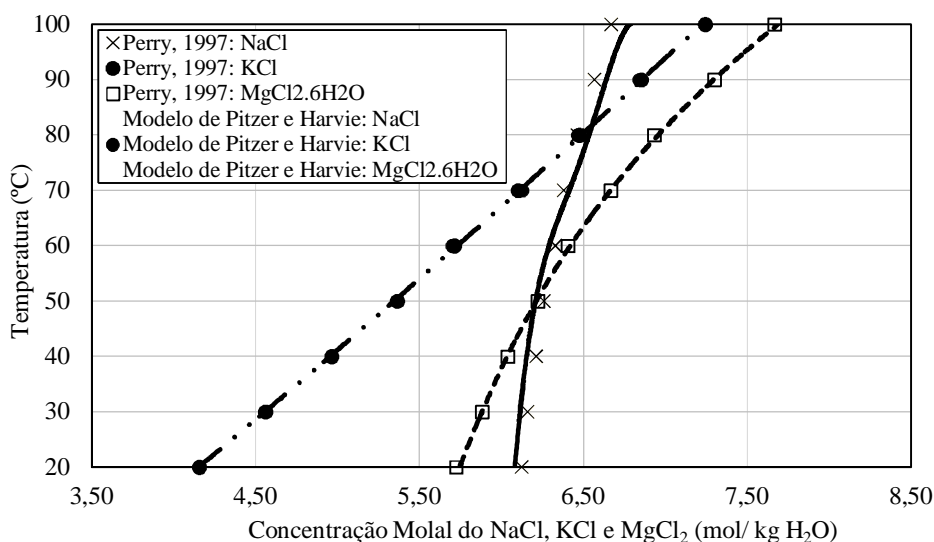


Figura 7.2 – Comparação das solubilidade calculadas pelo modelo de Pitzer e Harvie para os sistemas binários e as obtidas na referência (PERRY e GREEN, 1997)

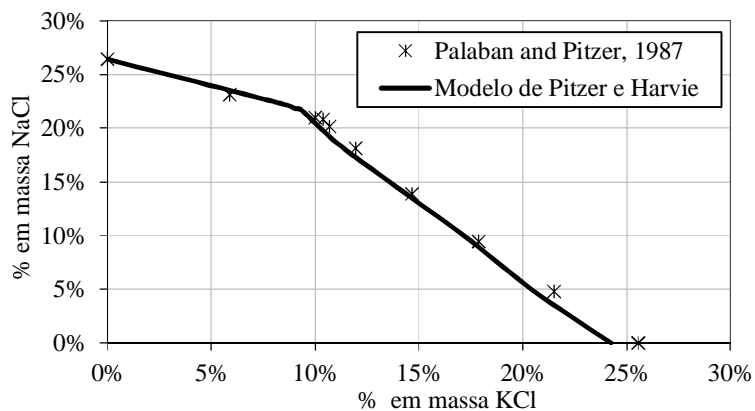


Figura 7.3 – Comparação das solubilidade a 20°C determinadas pelo modelo de Pitzer e Harvie para o sistema ternário NaCl-KCl-H₂O e as obtidas por PALABAN e PITZER, 1987

Tabela 7.1 – Solubilidade e aplicação do modelo de Pitzer e Harvie para estimar os K_{sp} em diferentes temperaturas para o sistema NaCl-H₂O

T (K)	Solubilidade (g NaCl / 100g de água, Perry, 1997)	Molalidade da solução saturada de NaCl (mol/kg água), m_{NaCl}	Molalidade calculada pelo modelo de Pitzer e Harvie (mol/kg água), m_{NaCl}	Varição entre as concentrações molal	Índice de Saturação (SI_i) pelo modelo de Pitzer e Harvie	a_{H_2O}	γ_{Na^+}	γ_{Cl^-}	$IP_{NaCl} = K_{spNaCl}$
283	35,70	6,11	6,11	0%	1,00	0,755	0,969	0,969	35,02
293	35,80	6,13	6,14	0%	1,01	0,753	1,001	1,001	37,63
303	36,00	6,16	6,09	-1%	1,02	0,755	1,003	1,003	38,15
313	36,30	6,21	6,16	-1%	1,01	0,752	1,016	1,016	39,84
323	36,60	6,26	6,21	-1%	1,02	0,750	1,022	1,022	40,98
333	37,00	6,33	6,33	0%	1,00	0,746	1,025	1,025	42,09
343	37,30	6,38	6,40	0%	1,00	0,744	1,011	1,011	41,64
353	37,80	6,47	6,54	1%	1,00	0,740	0,996	0,996	41,53
363	38,40	6,57	6,67	2%	1,01	0,737	0,974	0,974	40,93
373	39,00	6,67	6,84	3%	1,00	0,732	0,947	0,947	39,97

Tabela 7.2 – Solubilidade e aplicação do modelo de Pitzer e Harvie para estimar os K_{sp} em diferentes temperaturas para o sistema KCl-H₂O

T (K)	Solubilidade de (g KCl / 100g de água, Perry, 1997)	Molalidade da solução saturada de KCl (mol/kg água), m_{KCl}	Molalidade calculada pelo modelo de Pitzer e Harvie (mol/kg água), m_{KCl}	Varição entre as concentrações mola	Índice de Saturação (SI_i) pelo modelo de Pitzer e Harvie	a_{H_2O}	γ_{K^+}	γ_{Cl^-}	$IP_{KCl} = K_{spKCl}$
283	27,60	3,70	3,78	2%	1,00	0,869	0,535	0,535	3,92
293	31,00	4,16	4,20	1%	1,00	0,851	0,570	0,570	5,62
303	34,00	4,56	4,61	1%	1,00	0,834	0,603	0,603	7,57
313	37,00	4,96	5,00	1%	1,00	0,818	0,633	0,633	9,86
323	40,00	5,37	5,37	0%	1,01	0,803	0,658	0,658	12,47
333	42,60	5,71	5,70	0%	1,01	0,791	0,677	0,677	14,96
343	45,50	6,10	5,97	-2%	1,01	0,776	0,694	0,694	17,94
353	48,30	6,48	6,30	-3%	1,01	0,764	0,704	0,704	20,80
363	51,10	6,85	6,57	-4%	1,00	0,755	0,707	0,707	23,49
373	54,00	7,24	6,80	-6%	1,00	0,742	0,710	0,710	26,44

Tabela 7.3 – Solubilidade e aplicação do modelo de Pitzer e Harvie para estimar os K_{sp} em diferentes temperaturas para o sistema $MgCl_2-H_2O$

T (K)	Solubilidade (g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ / 100g de água, Perry, 1997)	Molalidade da solução saturada de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (mol/kg água), m_{MgCl_2}	Molalidade calculada pelo modelo de Pitzer e Harvie (mol/kg água), m_{MgCl_2}	Varição entre as concentrações molal	Índice de Saturação (SI_i) pelo modelo de Pitzer e Harvie	a_{H_2O}	$\gamma_{Mg^{+2}}$	γ_{Cl^-}	$IP_{MgCl_2 \cdot 6H_2O} = K_{spMgCl_2 \cdot 6H_2O}$
283	53,50	5,62	5,63	0,2%	1,01	0,330	50,05	33,95	52.446
293	54,50	5,72	5,73	0,2%	1,01	0,327	43,92	33,45	45.098
303	56,00	5,88	5,88	0,0%	1,00	0,320	39,26	33,25	38.193
313	57,50	6,04	6,04	0,0%	1,00	0,314	34,12	32,54	30.287
323	59,25	6,22	6,22	0,0%	1,00	0,305	29,57	31,82	23.196
333	61,00	6,41	6,41	0,0%	1,00	0,297	24,67	30,54	16.771
343	63,50	6,67	6,67	0,0%	1,00	0,283	21,94	30,42	12.382
353	66,00	6,93	6,95	0,3%	1,01	0,268	19,20	30,20	8.710
363	69,50	7,30	7,30	0,0%	1,00	0,250	17,32	30,64	6.164
373	73,00	7,67	7,69	0,3%	1,01	0,231	15,58	31,29	4.132

A Tabela A3.1 apresentada no Anexo III mostra as concentrações molal determinadas pelo modelo de Pitzer e Harvie e as concentrações molal obtidas na literatura (PERRY e GREEN, 1997) para os sistemas $NaCl-H_2O$, $KCl-H_2O$ e $MgCl_2-H_2O$. As pequenas diferenças entre as concentrações molal indicam que o modelo de Pitzer e Harvie pode ser usado para estimar os estados de equilíbrios para os sistemas binários $NaCl-H_2O$, $KCl-H_2O$ e $MgCl_2-H_2O$ em diferentes temperaturas e concentração de sais.

A Figura 7.2 mostra que as solubilidades determinadas pelo modelo de Pitzer e Harvie estão muito próximas às determinadas com os dados obtidos na literatura (PERRY e GREEN, 1997) para os sistemas binários $NaCl-H_2O$, $KCl-H_2O$ e $MgCl_2-H_2O$. As solubilidades da halita ($NaCl$), silvita (KCl) e bischofita ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) determinados pelo modelo de Pitzer e Harvie estão próximas as encontradas por MARCUS e SIFFER (1904), 6,14 mol/kg para $NaCl$, 4,83 mol/kg para KCl e 5,81 mol/kg para $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Os resultados mostraram que o modelo de Pitzer e Harvie pode ser usado para determinar os estados de equilíbrios ou as concentrações das soluções saturadas nos sistemas binários $NaCl-H_2O$, $KCl-H_2O$ e $MgCl_2-H_2O$ e sistema ternário $NaCl-KCl-H_2O$. É uma verificação do modelo para os sistemas mais simples. O mesmo modelo será aplicado a um sistema multicomponente $NaCl-KCl-MgCl_2-CaCl_2-LiCl-H_3BO_3-H_2O$ nos ensaios realizados com polpas sintéticas e salmoura natural e

espera-se que apresente um comportamento semelhante ao verificado para os sistemas binários e ternários.

A aplicação do modelo de Pitzer e Harvie para estimar o K_{sp} do $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é mostrado na Tabela 7.4. O K_{sp} do $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 293K foi estimado em 4694. A comparação da aplicação do modelo de Pitzer e Harvie para um sistema ternário, $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$, na temperatura de 293 K é apresentada na Figura 7.3, onde é possível verificar que o modelo concorda bem com os dados obtidos por PALABAN e PITZER, 1987.

Tabela 7.4 – Solubilidade e aplicação do modelo de Pitzer e Harvie para estimar o K_{sp} em várias temperaturas para o sistema $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

T (K)	Solubilidade do (g $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 100g de água, Perry, 1997)	Molalidade da solução saturada de CaCl_2 (mol/kg água), m_{CaCl_2}	Molalidade determinada pelo modelo de Pitzer e Harvie (mol/kg água), m_{CaCl_2}	Índice de Saturação (SI) pelo modelo de Pitzer e Harvie	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\gamma_{\text{Ca}^{+2}}$	γ_{Cl^-}	$\text{IP}_{\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \text{K}_{\text{spCaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$
283	65,00	5,86	5,86	1,01	0,42	5,32	11,35	2.814
293	74,50	6,71	6,71	1,00	0,33	10,21	16,81	4.694
303	102,00	9,19	9,19	1,00	0,15	77,04	52,43	8.421

7.2 – Ensaios para determinação dos estados de equilíbrio nos ensaios com polpas sintéticas contendo os sais NaCl , KCl , MgCl_2 e CaCl_2 .

Os resultados dos ensaios de determinação dos estados de equilíbrios com polpas sintéticas contendo os sais NaCl , KCl , MgCl_2 e CaCl_2 e a aplicação do modelo de Pitzer Harvie são apresentados a seguir. Foram realizados cinco ensaios com composições de polpas diferentes, gerando cinco amostras de filtrados, identificados como Filtrado 1, Filtrado 2, Filtrado 3, Filtrado 4 e Filtrado 5 e cinco amostras de sais em equilíbrios com os respectivos filtrados, identificados como Sal 1, Sal 2, Sal 3, Sal 4 e Sal 5. Os ensaios foram realizados em duplicata, sendo usada a letra R para identificar a duplicata.

7.2.1 – Resultados dos ensaios de determinação dos estados de equilíbrio nos ensaios com polpas sintéticas

A Tabela 7.5 mostra as massas dos sais secos obtidos após atingir equilíbrio com os respectivos filtrados e as concentrações de cálcio (Ca), potássio (K), magnésio (Mg), sódio (Na) e cloreto (Cl) nos filtrados em equilíbrio com os respectivos sais.

A Tabela 7.6 e a Tabela 7.7 apresentam as concentrações de CaCl₂, KCl, MgCl₂, NaCl, teor de cloreto analisado, teor de cloreto calculado, os teores de sólidos totais solúveis e as densidades a 20°C dos filtrados em equilíbrio com os respectivos sais.

Tabela 7.5 – Massas dos sais secos, densidade e composição dos filtrados em equilíbrio a 20°C

Filtrados							
Concentrações em g/L							
Ensaio	Massa de sal seco (g)	Densidade a 20°C (g/cm ³)	Ca	K	Mg	Na	Cl
1	5,38	1,200	18,68	7,83	7,30	76,46	190,33
1R	N.D.	N.D.	15,00	8,41	8,03	80,49	196,78
2	40,55	1,220	50,20	12,74	12,74	65,64	235,48
2R	41,55	1,210	59,10	13,23	13,23	72,92	222,59
3	47,10	1,230	55,64	13,84	13,84	43,62	241,94
3R	47,54	1,230	58,40	15,07	15,07	52,19	222,59
4	58,60	1,300	66,10	16,27	16,27	8,07	290,33
4R	57,58	1,300	65,65	16,09	16,09	7,07	N.D.
5	0,74	1,370	148,50	19,06	19,06	1,72	390,33
5R	0,81	1,370	130,40	19,78	19,78	1,69	325,82

Observação: N.D.: Não Determinado, R: Repetição

Tabela 7.6 – Composições dos filtrados em equilíbrio a 20°C

Filtrado								
Concentrações em g/L								
Ensaio	CaCl ₂	KCl	MgCl ₂	NaCl	Cloreto calculado	Cloreto analisado	Variação Cloreto	Sólidos totais dissolvidos (g/L)
1	5,38	289,62	14,93	28,60	194,37	179,35	6%	289,62
1R	N.D.	293,64	16,04	31,46	204,62	181,71	8%	293,64
Média	5,38	291,63	15,48	30,03	199,49	180,53	7%	291,63
2	40,55	387,26	31,48	49,91	166,86	242,17	-3%	387,26
2R	41,55	432,50	31,65	51,83	185,37	270,65	-18%	432,50
Média	41,05	409,88	31,57	50,87	176,12	256,41	-11%	409,88
3	47,10	358,09	38,92	54,22	110,89	224,58	8%	358,09
3R	47,54	390,87	37,45	59,03	132,67	245,57	-9%	390,87
Média	47,32	374,48	38,18	56,63	121,78	235,08	-1%	374,48

4	58,60	293,74	26,45	63,74	20,51	189,43	-1%	293,74
4R	57,58	288,35	25,55	63,03	17,97	186,14	-	288,35
Média	58,09	291,04	26,00	63,38	19,24	187,78	0%	291,04
5	0,74	490,88	0,63	74,66	4,37	321,27	21%	490,88
5R	0,81	442,87	0,00	77,49	4,30	291,00	12%	442,87
Média	0,78	466,88	0,31	76,07	4,33	306,14	17%	466,88

Tabela 7.7 – Densidade e composição dos filtrados em equilíbrio com os sais

	Densidade 20°C (g/cm ³)	% massa KCl	% massa NaCl	% massa MgCl ₂	% massa CaCl ₂	% massa água	% massa Total
Filtrado Ensaio 1	1,200	1,29	16,62	2,50	3,89	75,70	100,00
Filtrado Ensaio 2	1,215	2,60	14,50	4,19	12,46	66,26	100,00
Filtrado Ensaio 3	1,230	3,10	9,90	4,60	12,84	69,55	100,00
Filtrado Ensaio 4	1,300	2,00	1,48	4,88	14,03	77,61	100,00
Filtrado Ensaio 5	1,370	0,02	0,32	5,55	28,19	65,92	100,00

7.2.2 – Identificação das fases cristalográficas nos sais cristalizados nos ensaios com polpas sintéticas

A Figura 7.4, Figura 7.5, Figura 7.6, Figura 7.7 e Figura 7.8 apresentam os difratogramas com os picos característicos das principais fases sólidas presentes nos cinco sais obtidos nos ensaios.

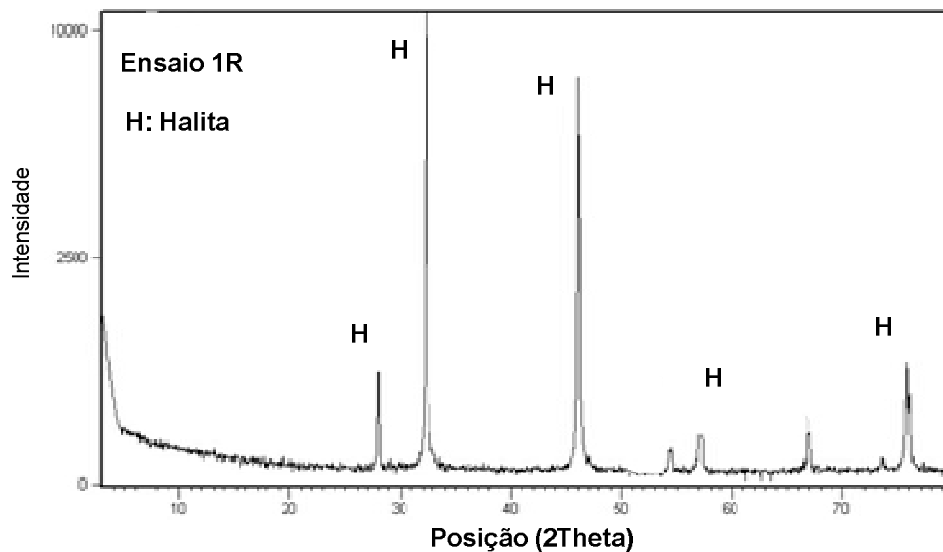


Figura 7.4 – Difratograma de raio X do sólido do ensaio 1R

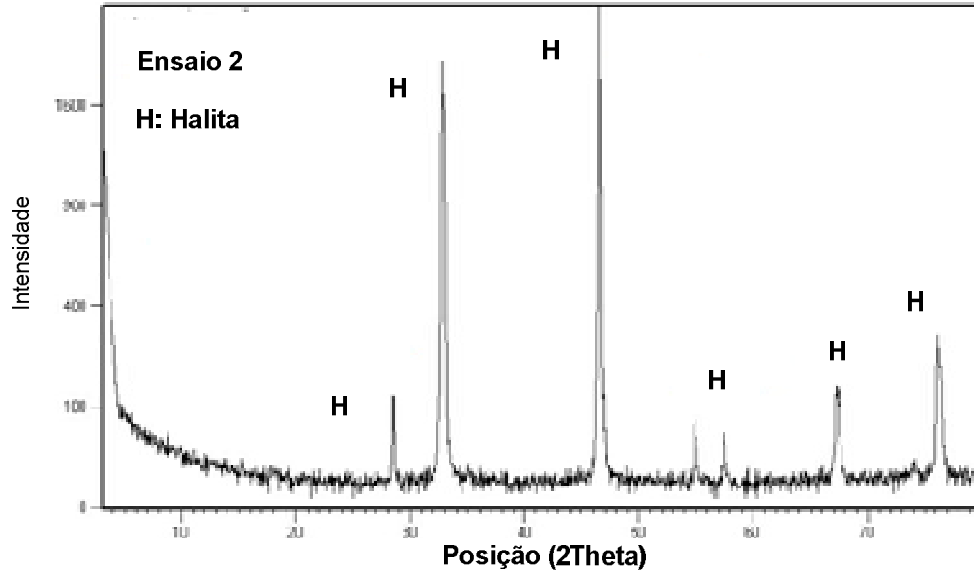


Figura 7.5 – Difratoograma de raio X do sólido do ensaio 2

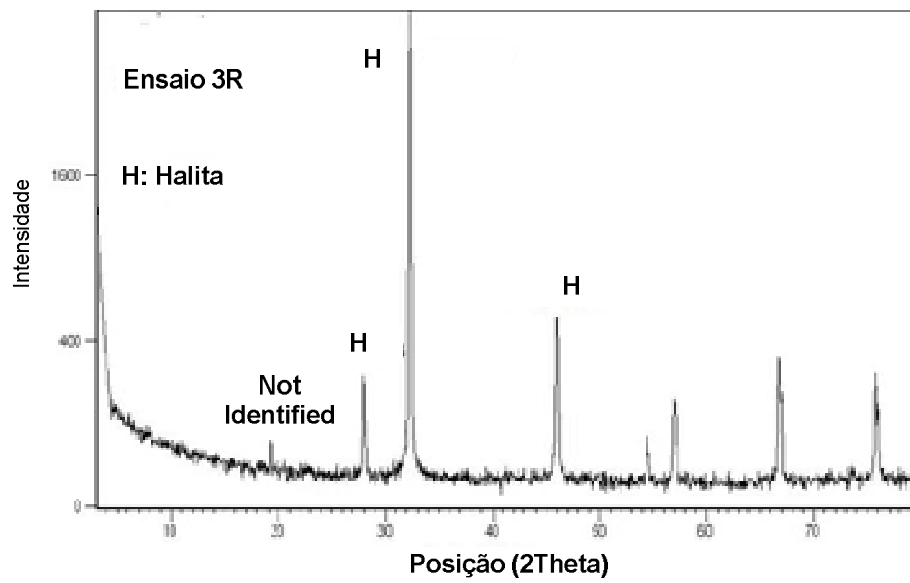


Figura 7.6 – Difratoograma de raio X do sólido do ensaio 3R

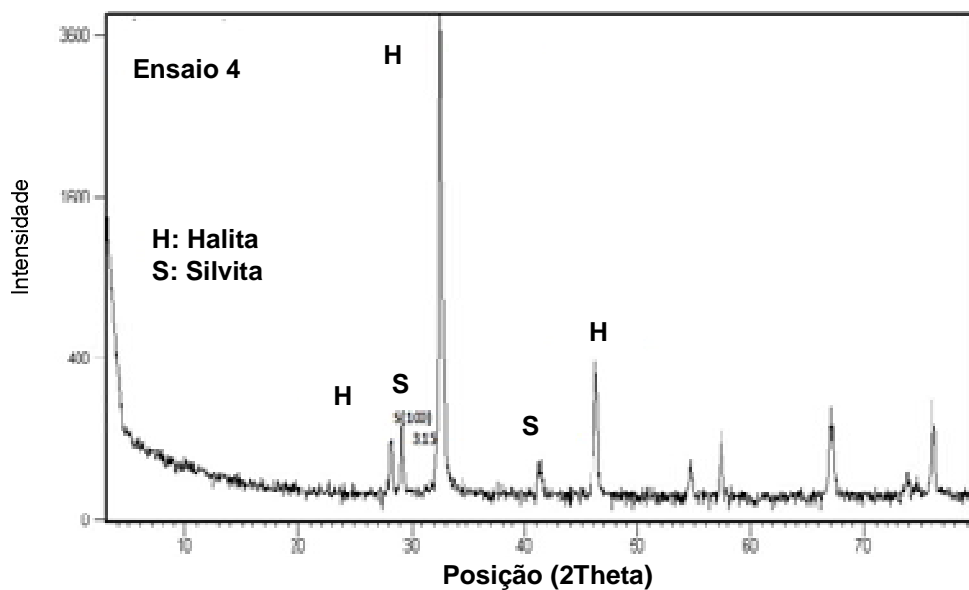


Figura 7.7 – Difratoograma de raio X do sólido do ensaio 4

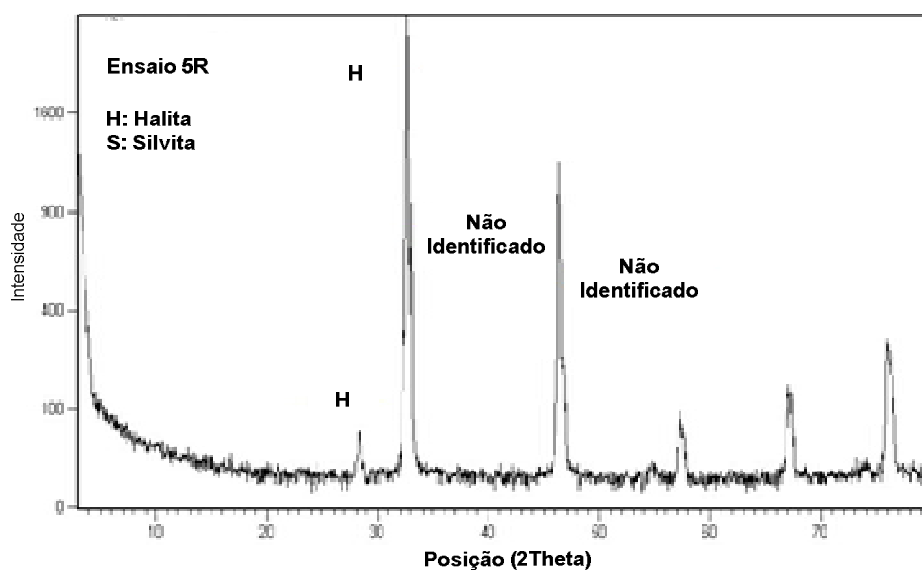


Figura 7.8 – Difratoograma de raio X do sólido do ensaio 5R

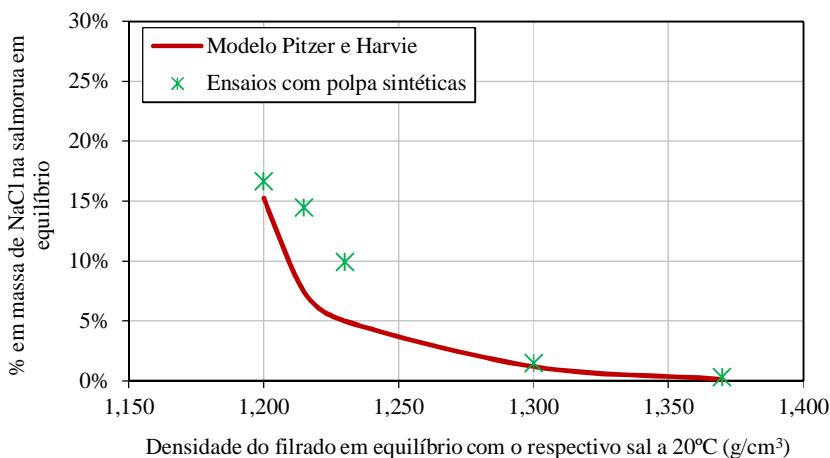
O pico identificado como H é o pico da halita (NaCl ou cloreto de sódio) e o pico identificado como S é o pico da silvita (KCl ou cloreto de potássio). Observa-se a presença de cloreto de sódio (H) em todos os sais, inclusive nos sólidos em equilíbrios com soluções com baixa concentração de NaCl , obtidos nos ensaios 5 e 5R, o que indica que as soluções estavam todas saturadas em NaCl , obtidos nos ensaios 5 e 5R, o que indica que as soluções estavam todas saturadas em NaCl , o que confirma os cálculos determinados pelo modelo de Pitzer e Harvie, onde em todos os filtrados os índices de saturações em NaCl ou SI_{NaCl} ficaram sempre acima de 1,0, indicando que as soluções estavam supersaturadas. Apenas no sólido produzido no ensaio 4 é verificado pico de halita e de silvita, indicando que a solução obtida

está saturada nesses dois compostos, novamente comprovando os resultados do modelo que indicou saturação em NaCl e em KCl no Filtrado 4. Não foram identificados picos nos difratogramas que indicassem a cristalização de cloreto de magnésio e de cálcio, mostrando que em nenhum ensaio a salmoura em equilíbrio com o respectivo sal estava saturada em cloreto de magnésio e cloreto de cálcio.

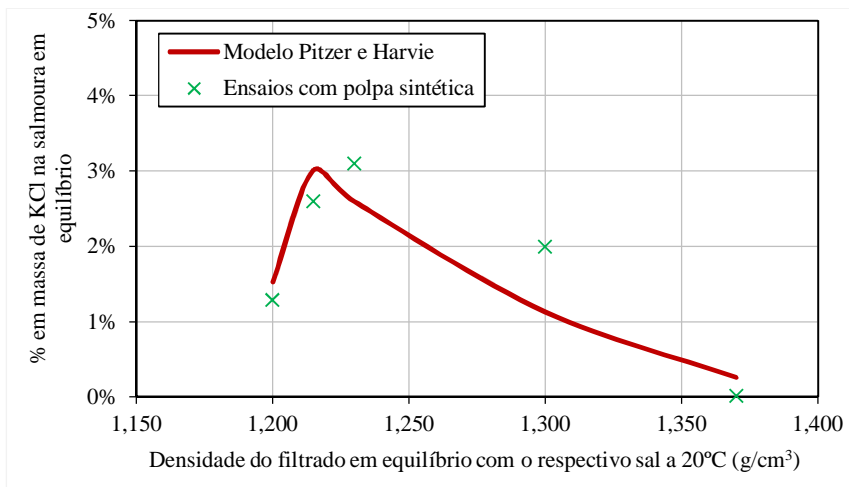
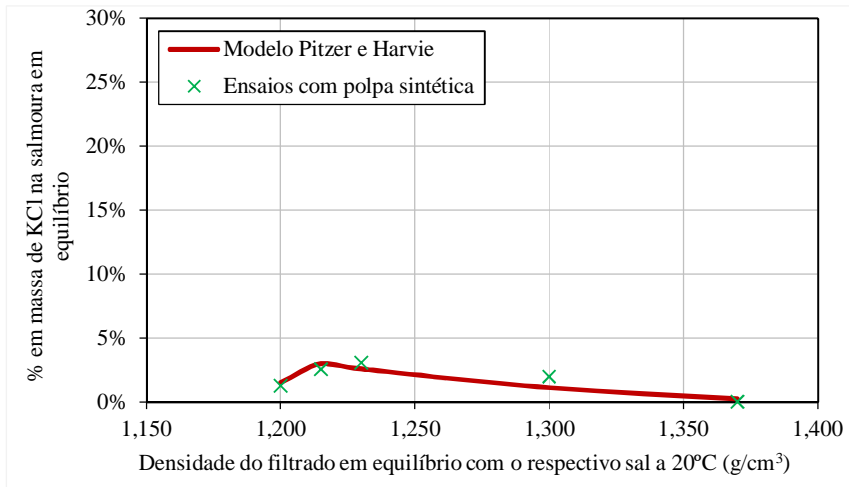
7.2.3 – Aplicação do modelo de Pitzer e Harvie e comparação com os resultados obtidos nos ensaios com polpas sintéticas representantes do sistema NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O

O modelo de Pitzer e Harvie foi aplicado para calcular os estados de equilíbrio dos filtrados com os respectivos sais obtidos nos cinco ensaios e os mesmos foram comparados com os resultados experimentais obtidos nos ensaios com polpas sintéticas. A Tabela A4.1 apresentada no Anexo 4, mostram os valores de todos os parâmetros determinados conforme procedimento descrito no item 6.2 e que é referente à aplicação do modelo de Pitzer e Harvie para os ensaios realizados com polpas sintéticas representativa do sistema NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O a 20°C.

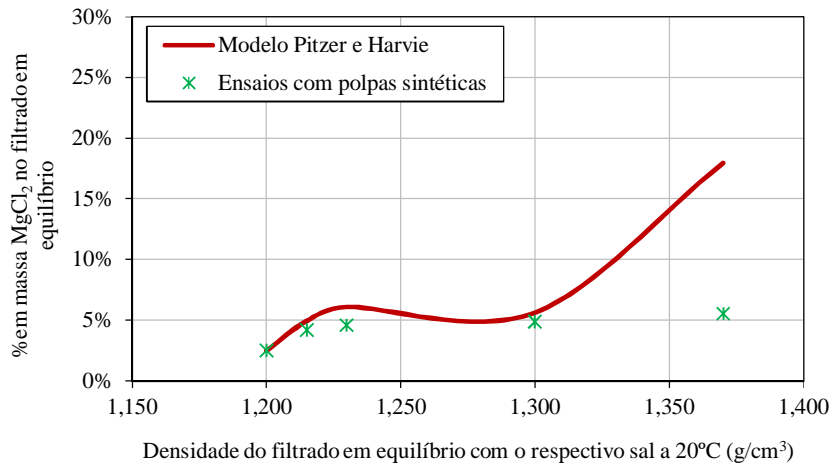
As concentrações dos filtrados em equilíbrio com os respectivos sais foram comparadas com as obtidas pela aplicação do modelo de Pitzer e Harvie e são apresentadas nas Figura 7.9 (a), (b), (c) e (d), que mostram as variações das concentrações de NaCl, KCl, MgCl₂ e CaCl₂ nos filtrados em equilíbrio com as respectivas densidades medidas a 20°C. A Figura 7.10 mostra um gráfico único com a variação das concentrações do NaCl, KCl, MgCl₂ e CaCl₂ nos filtrados em equilíbrio com as respectivas densidades.



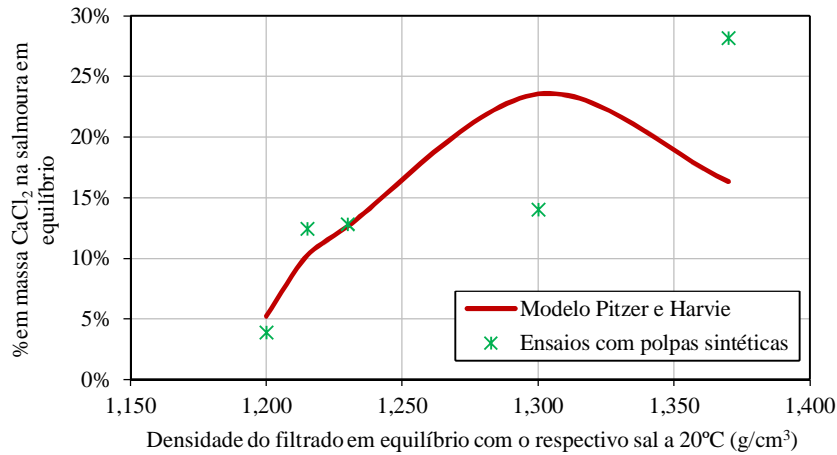
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 7.9 – Comparação dos resultados obtidos nos ensaios com polpas sintéticas com os calculados pelo modelo de Pitzer e Harvie (a) NaCl, (b) KCl, (c) MgCl₂ e (d) CaCl₂

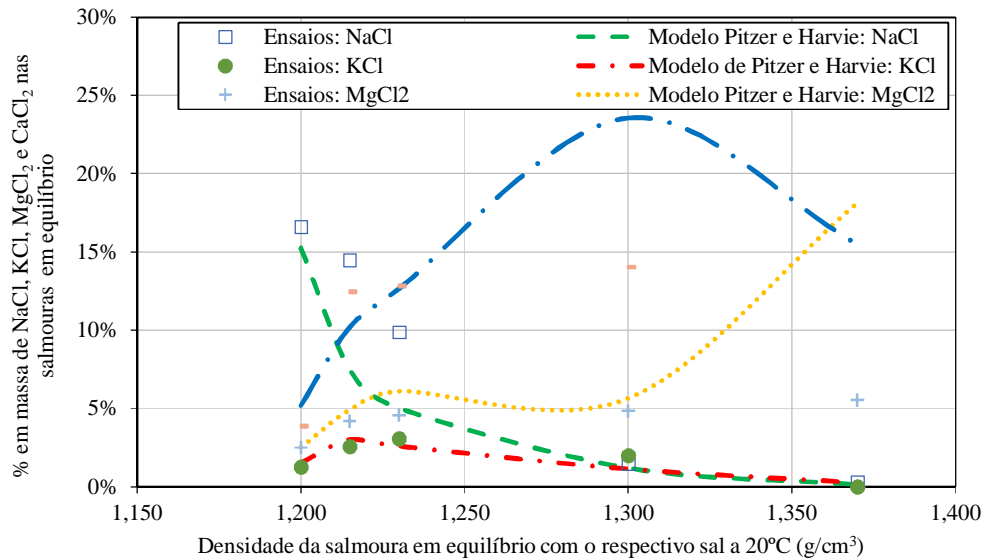


Figura 7.10 – Comparação dos resultados obtidos nos ensaios com polpas sintéticas com os calculados pelo modelo de Pitzer e Harvie: NaCl, KCl, MgCl₂ e CaCl₂

A Figura 7.9 (a) mostra que todos os filtrados estavam saturados em NaCl, já que há diminuição da concentração de NaCl nos filtrados à medida que são concentradas (aumento de densidade). Pela Tabela 7.10 com exceção do ensaio 4, observa-se que nos ensaios 1, 2 e 3 houve cristalização de NaCl. As previsões do modelo de Pitzer e Harvie são consistentes com as observações experimentais.

A Figura 7.9 (b) indica que os filtrados iniciais não estavam saturados em KCl, sendo verificado aumento da concentração de KCl nos filtrados até a densidade de aproximadamente

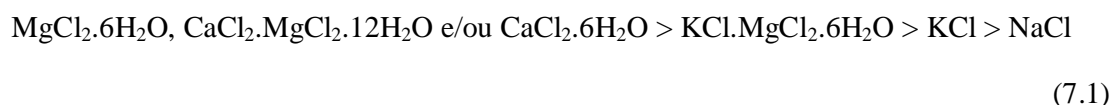
1,240 g/cm³ a 20°C. A partir desse estágio, observa-se uma redução da concentração de KCl nos filtrados devido o mesmo estar cristalizando na forma de KCl ou possivelmente na forma de sal duplo de cloreto de potássio e de magnésio denominado carnalita (KCl.MgCl₂.6H₂O). A Tabela 7.10 também mostra que no ensaio 4, cuja densidade do filtrado obtido foi de 1,300 g/cm³ a 20°C, iniciou-se a cristalização de KCl na forma de KCl e possivelmente na forma KCl.MgCl₂.6H₂O devido à diminuição da concentração desses sais nos filtrados 4 e 5. Novamente, as predições do modelo de Pitzer e Harvie são consistentes com as observações experimentais.

A Figura 7.9 (c) mostra que os filtrados iniciais não estavam saturados em MgCl₂ devido ao aumento de concentração desse composto nos filtrados com densidade de até 1,300 g/cm³ a 20°C. A partir da densidade de 1,300 g/cm³, ocorre diminuição na concentração de MgCl₂ no filtrado devido o mesmo estar possivelmente cristalizando na forma de carnalita ou bischofita (MgCl₂.6H₂O). A Tabela 7.10 também mostra que no ensaio 5, cuja densidade do filtrado obtido foi de 1,370 g/cm³ a 20°C, ou seja, valor acima de 1,300 g/cm³, iniciou-se a cristalização de MgCl₂, na forma possivelmente de KCl.MgCl₂.6H₂O ou MgCl₂.6H₂O devido à diminuição da concentração desse sal nos filtrados seguintes. As predições do modelo de Pitzer e Harvie são consistentes com as observações experimentais até densidade do filtrado de 1,300 g/cm³ a 20°C. Os aumentos das concentrações dos íons Mg²⁺ e Ca²⁺ nos filtrados com densidades superiores a 1,300 g/cm³ podem ter sido a causa da diferença.

A Figura 7.9 (d) mostra que os filtrados iniciais não estavam saturados em CaCl₂ devido ao aumento de sua concentração nos filtrados com aumento das respectivas densidades. Tem-se início da cristalização de CaCl₂ a partir da densidade de 1,370 g/cm³ a 20°C. Porém, não é observado uma redução na concentração desse composto no filtrado devido à grande quantidade presente de CaCl₂ no filtrado obtido no ensaio 5 e à pequena quantidade de CaCl₂ presente nos sais em equilíbrio com o respectivo filtrado. A partir da densidade de 1,370 g/cm³ é observado presença de CaCl₂ nos sais devido possivelmente o mesmo estar se cristalizando na forma de tachidrita (CaCl₂.MgCl₂.12H₂O) ou CaCl₂.6H₂O. A Tabela 7.10 mostra que no ensaio 5, cuja densidade do filtrado obtido foi de 1,370 g/cm³ a 20°C, é iniciada a cristalização de cloreto de cálcio (CaCl₂). Novamente, as predições do modelo de Pitzer e Harvie são consistentes com as observações experimentais até densidade do filtrado próxima de 1,250 g/cm³ a 20°C.

Outros resultados interessantes verificados tanto nos ensaios realizados em laboratório quanto nos resultados obtidos pelo modelo de Pitzer e Harvie é de que a cristalização de NaCl

inicia imediatamente pelo fato da salmoura estar saturada em NaCl, depois a de KCl a partir da densidade de 1,250 g/cm³ a 20°C, depois de KCl.MgCl₂.6H₂O a partir da densidade de 1,300 g/cm³ e por último o MgCl₂.6H₂O, o CaCl₂.MgCl₂.12H₂O e/ou CaCl₂.6H₂O a partir da densidade de 1,370 g/cm³ a 20°C. Os resultados estão coerentes com o aumento de solubilidades em água dos sais observados em literatura (PERRY e GREEN, 1999), conforme a ordem decrescente de solubilidade em água mostrado conforme equação 7.1.



A Tabela 7.8 e a Tabela 7.9 apresentam as composições dos filtrados em equilíbrio com os respectivos sais calculados pelo modelo de Pitzer e Harvie e a Tabela 7.10 mostram as composições dos sais em equilíbrio calculados pelo modelo de Pitzer e Harvie.

Tabela 7.8 – Composições dos filtrados em equilíbrio com os respectivos sais pelo modelo de Pitzer e Harvie para o sistema NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O a 20°C

Filtrados em equilíbrios com os respectivos sais	Massas dos sais dissolvidos nos filtrados em equilíbrio com os respectivos sais conforme modelo de Pitzer e Harvie (g)					
	KCl	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	H ₂ O	Total
Filtrado 1	4,05	41,00	6,64	13,77	200,02	265,47
Filtrado 2	4,05	10,30	6,63	13,76	100,02	134,76
Filtrado 3	3,50	5,45	6,63	13,77	80,02	109,37
Filtrado 4	0,83	0,70	3,30	13,77	40,02	58,62
Filtrado 5	0,01	0,04	4,70	6,30	20,00	31,05

Tabela 7.9 – Composições dos filtrados em equilíbrio com os respectivos sais pelo modelo de Pitzer e Harvie para o sistema NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O a 20°C II

	Densidade (g/cm ³)	% massa KCl	% massa NaCl	% massa MgCl ₂	% massa CaCl ₂	% massa H ₂ O	Total (%)
Filtrado 1	1,200	1,52	15,44	2,50	5,19	75,34	100,00
Filtrado 2	1,215	3,01	7,64	4,92	10,21	74,22	100,00
Filtrado 3	1,230	3,20	4,98	6,06	12,59	73,16	100,00
Filtrado 4	1,300	1,42	1,19	5,63	23,49	68,27	100,00
Filtrado 5	1,370	0,04	0,13	15,14	20,29	64,41	100,00

Tabela 7.10 – Composições dos sais em equilíbrios com os respectivos filtrados pelo modelo de Pitzer e Harvie para o sistema NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O a 20°C

	Estimativa da massa de sais não dissolvidos (*) (g)					Composição dos sais em equilíbrios com os filtrados (% massa)					
	KCl	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	Total	KCl	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	Total	
Ensaio 1	0,00	16,47	0,00	0,00	16,47	0%	100%	0%	0%	100%	Somente cristaliza NaCl
Ensaio 2	0,00	47,17	0,00	0,00	47,17	0%	100%	0%	0%	100%	Somente cristaliza NaCl
Ensaio 3	0,55	52,02	0,00	0,00	52,57	1%	99%	0%	0%	100%	Cristaliza NaCl e pouco KCl
Ensaio 4	3,22	0,00	3,33	0,00	6,55	49%	0%	51%	0%	100%	Cristaliza KCl e Carnalita (KCl.MgCl ₂ .6H ₂ O)
Ensaio 5	0,04	0,66	1,93	7,47	10,10	0%	7%	19%	74%	100%	Cristaliza NaCl, Bischofita (MgCl ₂ .6H ₂ O), Tacahidrita (CaCl ₂ .MgCl ₂ .12H ₂ O) e CaCl ₂ .xH ₂ O, x =2,4 ou 6

(*) Diferença entre a quantidade adicionada nos ensaios e quantidade do respectivo sal no filtrado em equilíbrio calculado pelo modelo de Pitzer e Harvie

7.3 – Ensaios de cristalização fracionada por evaporação forçada a 90°C e resfriamento a 20°C com salmoura natural: NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂. LiCl e H₃BO₃.

Os ensaios foram realizados na sequência mostrada na Figura 7.11, sendo geradas cinco amostras de sais, identificadas como Sal 1, 2, 3, 4 e 5, e cinco amostras de salmouras concentradas, identificadas como Salmoura 1, 2, 3, 4 e 5.

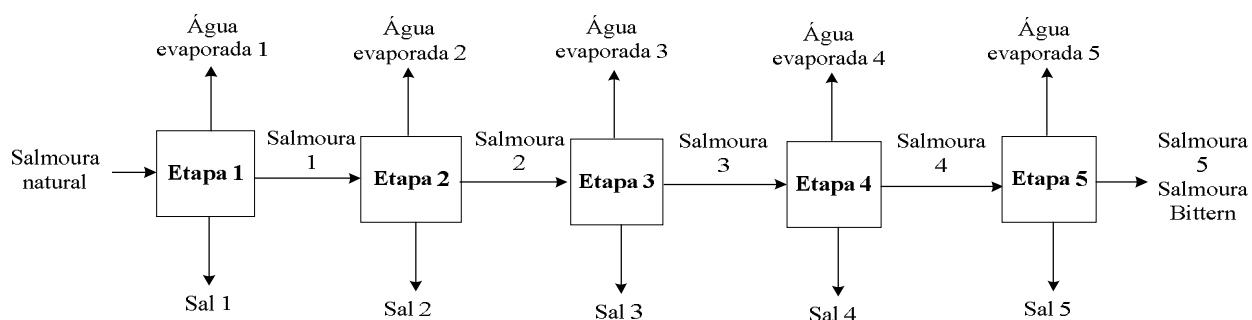


Figura 7.11 – Representação em blocos das etapas dos ensaios de evaporação forçada

A seguir são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de cristalização por evaporação forçada a 90°C e resfriamento 20°C da salmoura natural. São divididos em três tópicos principais, a saber: fotos por microscopia eletrônica e difração de raio X dos sais, caracterização físico-química da salmoura natural, resultados dos ensaios de cristalização por evaporação forçada e aplicação do modelo de Pitzer e Harvie.

7.3.1 – Microscopia eletrônica por varredura (MEV) e difração de raio X dos sais cristalizados

No sal cristalizado na etapa 1, identificado como Sal 1, observa-se pela Figura 7.12 a ocorrência predominante de halita (NaCl), enquanto que cristais de gipsita ocorrem com menos frequência. Pequenos cristais de silvita (KCl) também foram observados. Os cristais de silvita são oriundos da cristalização de traços de salmoura impregnada nos sais, essa salmoura está em equilíbrio com o sal cristalizado, majoritariamente NaCl.

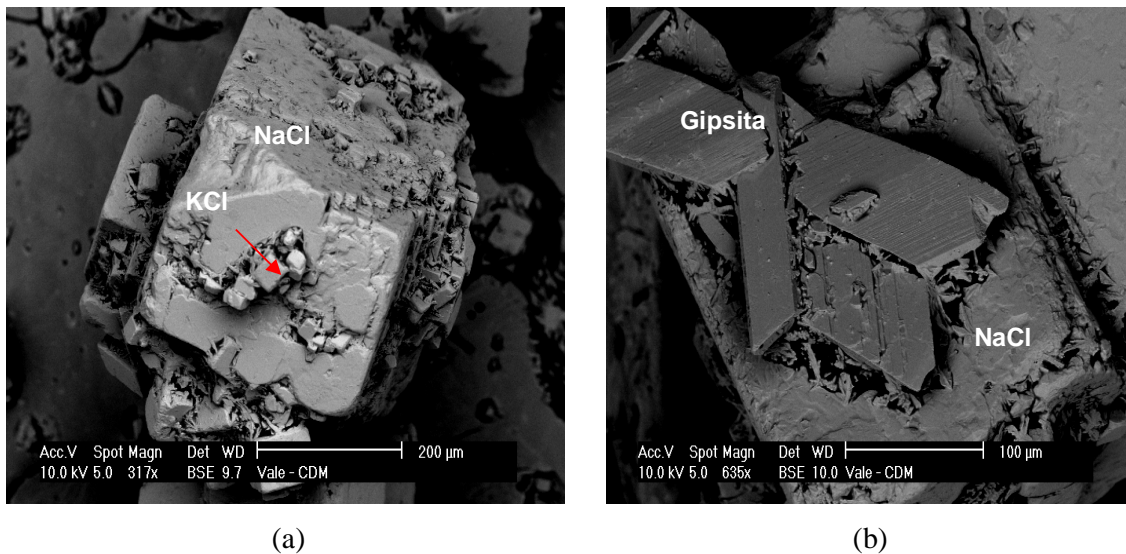


Figura 7.12 – Fotos MEV do Sal 1: Halita (NaCl) com pequenos cristais de Silvita (a) e Halita (NaCl) com Gipsita associada na mesma partícula (b)

No sal cristalizado na etapa 2, identificado como Sal 2, observa-se pela Figura 7.13 a presença de halita (NaCl) e silvita (KCl), que se encontra mais abundante nessa amostra do que nas demais analisadas. A salmoura overflow da etapa 1 atinge a saturação de KCl, implicando na cristalização de KCl na etapa 2, junto com NaCl.

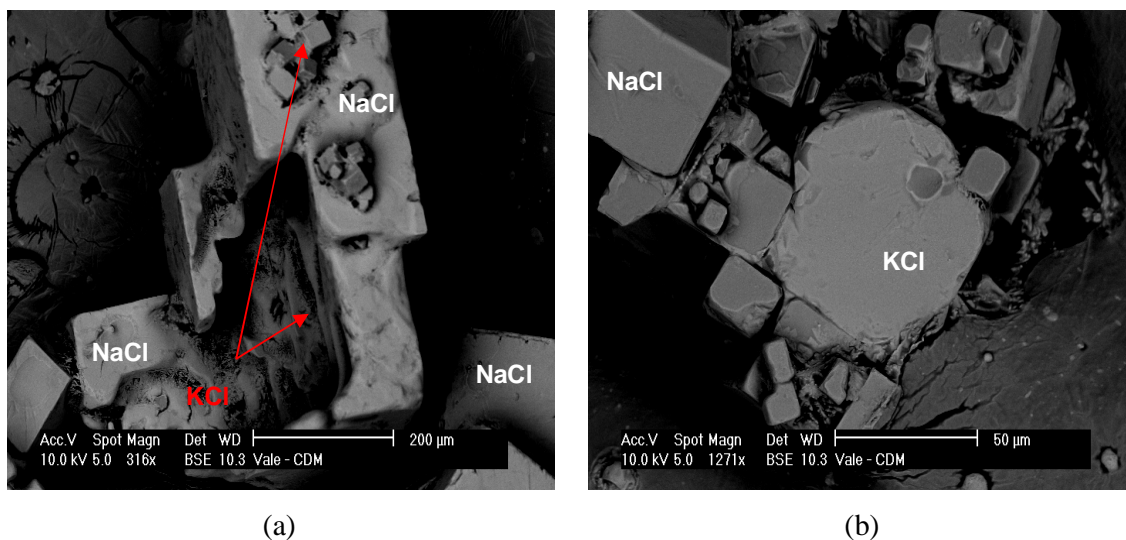


Figura 7.13 – Fotos MEV do Sal 2: Cristal de silvita e de halita associados (a) e (b)

No sal cristalizado na etapa 3, identificado como Sal 3, verifica-se pela Figura 7.14 que os cristais de halita são menores, mas ainda são comuns e a carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ocorre com bastante frequência.

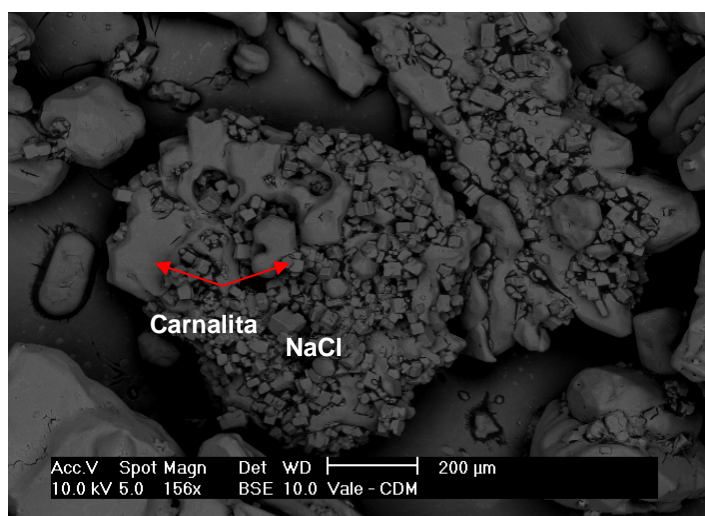


Figura 7.14 – Fotos MEV Sal 3: Cristais de carnalita associados a halita

No sal cristalizado na etapa 4, identificado como Sal 4, verifica-se pela Figura 7.15 cristais de carnalita associados com uma massa formada por $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Cl}^-$. E através de difração de raios-X (DRX) foi possível identificar a presença de cloreto de cálcio (CaCl_2), bischofita ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de lítio (LiCl) também.

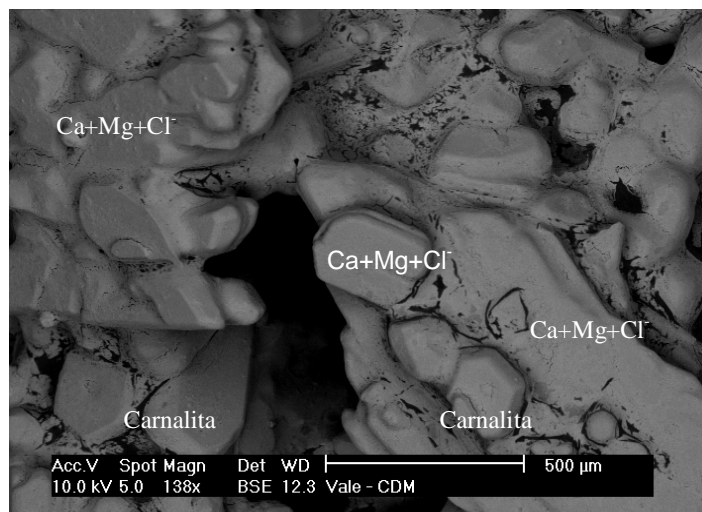


Figura 7.15 – Fotos MEV do Sal 4: Cristal de carnalita associada com uma massa composta por $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}+\text{Cl}^-$

No sal cristalizado na etapa 5, identificado como Sal 5, verifica-se pela Figura 7.16 a presença de cristais de carnalita ($\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), tacahidrita ($\text{CaCl}_2\cdot\text{MgCl}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$), bischofita ($\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloreto de magnésio ($\text{MgCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). E ainda foi possível identificar halita por difração por raios-X.

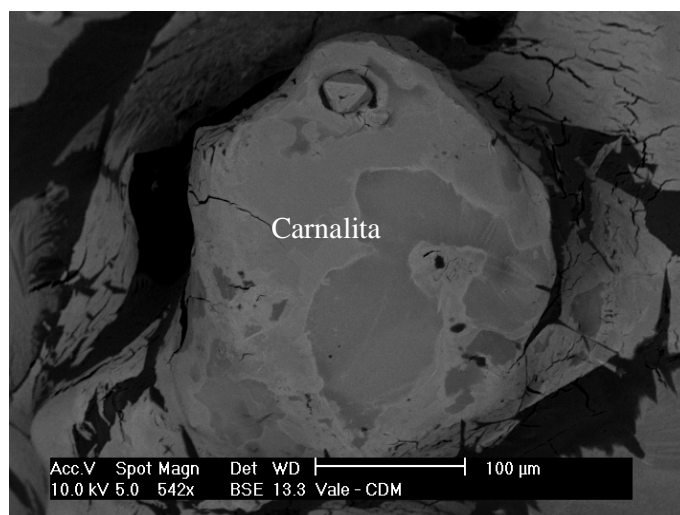


Figura 7.16 – Fotos MEV do Sal 5: Cristal de carnalita

A Figura 7.17 apresenta os difratogramas dos cinco sais obtidos nos ensaios com a posição dos principais picos dos minerais identificados e a Figura 7.18 mostra a predominância dos picos de silvita (KCl) e de gipsita (CaSO_4) nos sais cristalizados.

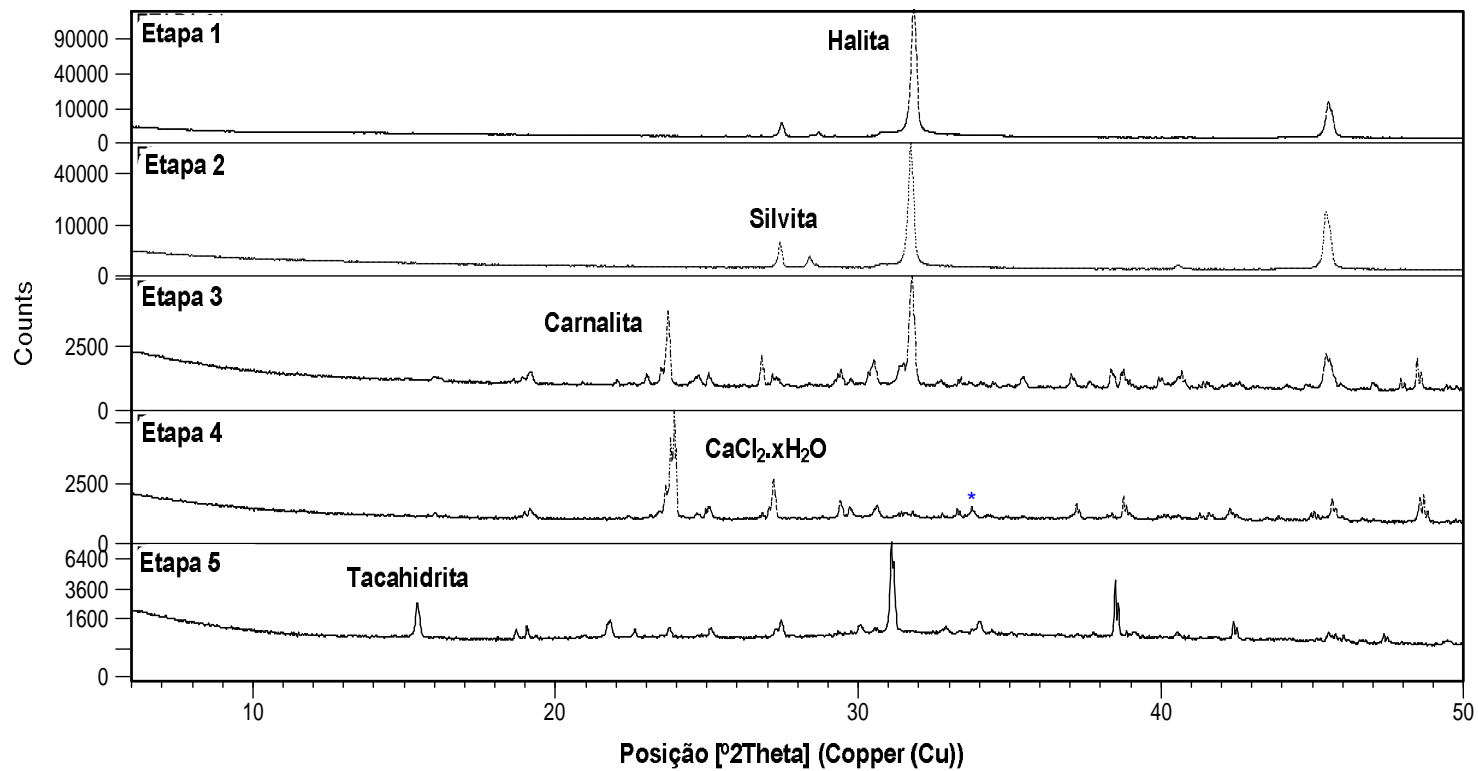


Figura 7.17 - Análises de difração de por raio X dos sais cristalizados nas etapas 1, 2, 3, 4 e 5

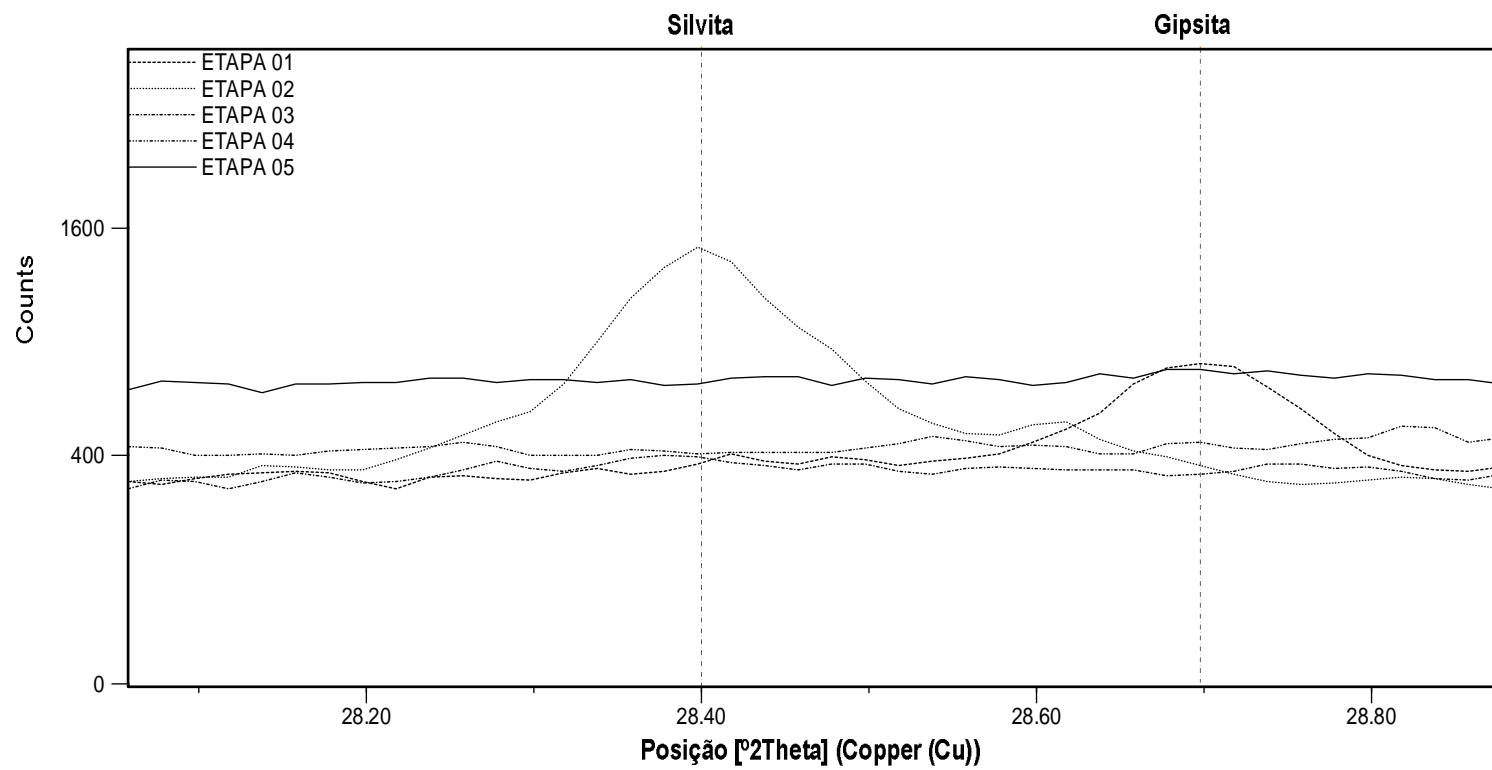


Figura 7.18 - Zoom nos picos da silvita demonstrando maior concentração preferencial no Sal 2

A Figura 7.17 mostra a presença de halita (NaCl) em todos os sais cristalizados, com maior predominância no sal da Etapa 1 e menor predominância no sal da Etapa 4. A presença de silvita (KCl) é observada no sal da Etapa 2, de carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) no sal da Etapa 3 e Etapa 4, de cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) no sal da Etapa 4 e da Etapa 5 e de tacahidrita ($\text{CaCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) no sal da Etapa 5. Em função das intensidades dos picos (número de counts nos eixos das ordenadas) é possível fazer uma avaliação “semi-quantitativa” das composições dos sais, conforme a ordem de abundância relativa das fases presentes.

A Figura 7.18 apresenta um zoom dos picos de silvita e de gipsita, indicando maior presença de silvita (KCl) no sal da Etapa 2 e de gipsita (CaSO_4) no sal da Etapa 1. Os resultados da difração de raios-X mostram que a salmoura estava saturada ou aproximou-se da saturação em cloreto de potássio após ser concentrada por evaporação forçada na Etapa 1, atingindo o objetivo dessa etapa, que era de cristalizar cloreto de sódio e atingir saturação em cloreto de potássio.

7.3.2 – Resultados e análises da salmoura natural e das salmouras obtidas por evaporação forçada a 90°C e resfriamento a 20°C

As Tabela 7.11 e Tabela 7.12 apresentam a caracterização físico-química da salmoura natural e das salmouras obtidas após as cinco etapas de evaporação forçada.

Os ensaios foram realizados em série, ou seja, o filtrado da etapa 1 alimentou a etapa 2, o filtrado da etapa 2 alimentou a etapa 3 e assim sucessivamente. O objetivo foi obter sais cristalizados com diferentes concentrações à medida que a salmoura é concentrada por evaporação forçada do solvente e representa o que ocorre nos processos industriais de produção de cloreto de potássio em salares, como por exemplo, no Deserto de Atacama no Chile e no Mar Morto em Israel.

Tabela 7.11 - Análises físico-químicas das salmouras natural e das salmouras obtidas por evaporação forçada

	Salmoura Natural	Salmoura 1	Salmoura 2	Salmoura 3	Salmoura 4	Salmoura 5
Densidade (g/L)	1198	1250	1304	1354	1427	1485
Sólidos totais solúveis obtidos por análise química (g/L)	391	438	615	712	733	840
Relação Água evaporada / Água alimentada na salmoura (%)	0	55	74	79	83	84
Condutividade (mS/cm)	157	144	121	95	60	34
Viscosidade (cP)	2,42	-	-	-	-	41,96
pH	7,43	6,53	5,45	4,26	2,09	1,15
Sódio (g/L)	96,05	49,54	14,16	4,53	1,33	0,03
Potássio (g/L)	9,02	20,90	30,54	17,30	3,63	3,00
Magnésio (g/L)	7,20	17,72	31,89	26,71	23,73	19,12
Lítio (g/L)	0,61	1,37	2,24	2,82	3,97	4,83
Cálcio (g/L)	21,21	52,82	91,77	110,01	153,47	170,37
Sulfato (g/L)	0,20	0,16	0,19	0,15	0,17	0,18
Cloretos (g/L)	204	228	277	288	337	369
Água (g/L)	843	854	806	869	856	880
Boro expresso como H ₃ BO ₃ (g/L)	2,80	6,62	11,37	14,16	18,69	22,97
Alumínio (ppm)	2,0	< 1,0	< 1,0	0,8	1,3	1,3
Ferro (ppm)	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Manganês (ppm)	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50
Si (ppm)	2,50	6,62	9,96	14,95	21,52	26,16

Observações: As medições das densidades, condutividades e viscosidades foram realizadas a 22,5±2,5°C; A determinação de sólidos totais solúveis foram a 150°C.

A concentração de sulfato é muito baixa na salmoura inicial e provavelmente não provocaria diferenças significativas nos resultados obtidos pelo modelo de Pitzer e Harvie e por isso não foram considerados nos cálculos.

Os resultados das análises dos sólidos totais solúveis em g/L apresentam pequenas diferenças em comparação com a soma das análises em g/L de sódio, potássio, magnésio, lítio, cálcio, sulfato, boro e cloretos por incluir outros sais em menor quantidades que não foram determinados e pela menor precisão da metodologia empregada na determinação de sólidos totais solúveis.

Tabela 7.12 - Composição química da salmoura natural e das salmouras obtidas nos ensaios de evaporação forçada

	% em massa								
	Densidade (g/cm ³)	KCl	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	LiCl	B com H ₃ BO ₃	CaSO ₄	H ₂ O
Salmoura natural	1,198	1,44	20,38	2,35	4,88	0,31	0,23	0,02	70,38
Salmoura 1	1,250	3,19	10,07	5,55	11,69	0,67	0,53	0,01	68,29
Salmoura 2	1,304	4,47	2,76	9,58	19,47	1,05	0,87	0,00	61,80
Salmoura 3	1,354	2,44	0,85	7,73	22,49	1,27	1,05	0,15	64,04
Salmoura 4	1,427	0,49	0,24	6,51	29,77	1,70	1,31	0,00	59,99

A Figura 7.19 mostra a variação das densidades e dos teores de sólidos totais solúveis da salmoura natural e das salmouras obtidas por evaporação forçada, indicando aumento de seus valores à medida que as salmouras são concentradas por evaporação forçada. A densidade a 20°C inicial foi 1,198 g/cm³, atingindo valor de 1,427 g/cm³ na Salmoura 5, enquanto que o teor de sólidos solúveis aumentou de 391 g/L na salmoura natural para 840 g/L na Salmoura 5.

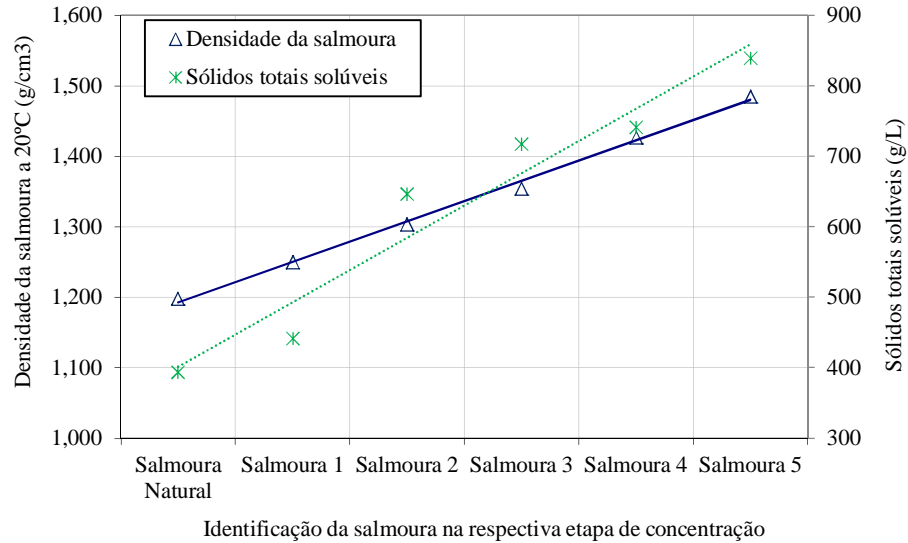


Figura 7.19 – Densidades das salmouras e teor de sólidos totais solúveis das salmouras inicial e das salmouras obtidas por evaporação forçada

A Figura 7.20 mostra que houve uma redução significativa na condutividade elétrica das salmouras à medida que as mesmas foram sendo concentradas por evaporação. A diminuição da quantidade de água impede a mobilidade dos elétrons e conseqüente a transferência de corrente elétrica. O índice de correlação, R^2 , mostrou-se muito próximo de 1,00, sendo de 0,98, indicando a existência de uma correlação linear entre a condutividade elétrica e a quantidade de água na composição da respectiva salmoura.

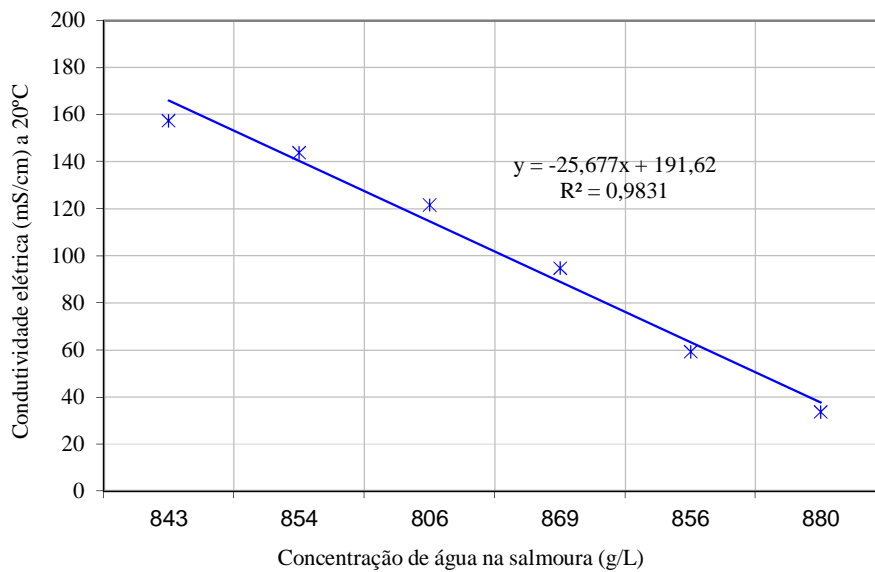


Figura 7.20 – Condutividade elétrica das salmouras inicial e das salmouras obtidas por evaporação forçada

Pela Figura 7.21, observa-se que a porcentagem acumulada de água alimentada na salmoura natural que foi evaporada em cada etapa, sendo que a maior parte (55%) foi evaporada na etapa 1, com diminuição considerável nas etapas seguintes: em torno de 19% (74%-55%) na etapa 2, 5% na etapa 3 (79%-74%), 4% na etapa 4 (83%-79%) e apenas 1% na etapa 5 (84%-83%), mostrando que a concentração das salmouras por evaporação vai ser tornando cada vez mais difícil à medida que as concentrações de sais solúveis nas salmouras concentradas aumentam. Esse comportamento era esperado para a salmoura natural em estudo pelo fato das composições dos sais, com exceção NaCl, estarem longe do ponto de saturação.

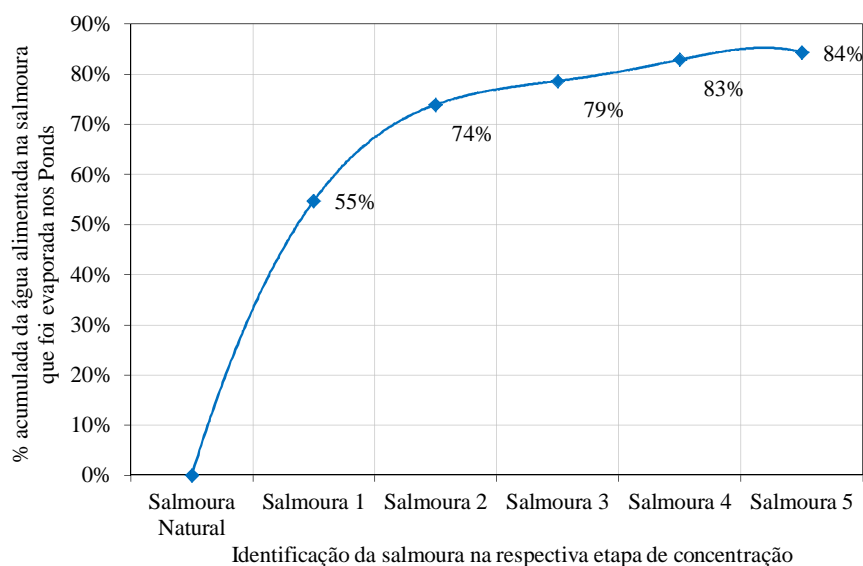


Figura 7.21 – % Acumulada de água alimentada que foi evaporada nas respectivas etapa de evaporação forçada

Observa-se pela Tabela 7.13 e pela Figura 7.22 uma queda acentuada no pH da salmoura obtida após cada etapa de evaporação, partindo de 7,43 na salmoura inicial e terminando em pH 1,15 na salmoura da etapa 5. Essa queda pode ser explicada pelo aumento da concentração dos boratos na salmoura devido esses serem bastante solúveis e permanecerem em solução com aumento da concentração das salmouras. Os sais de boratos hidrolisam transformando-se em ácido bórico, que se dissocia liberando mais íons H^+ para o meio salino, provocando a queda do pH. A reação de hidrólise dos sais de boratos e a dissociação do ácido bórico (H_3BO_3) são mostradas nas reações 7.2 e 7.3.

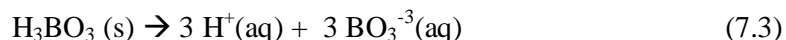
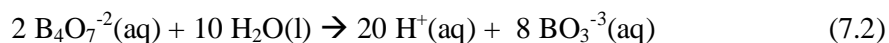


Tabela 7.13 – Concentração de H_3BO_3 e pH das salmouras inicial e das salmouras obtidas por evaporação forçada

	Natural	Salmoura 1	Salmoura 2	Salmoura 3	Salmoura 4	Salmoura 5
pH	7,43	6,53	5,45	4,26	2,09	1,15
H_3BO_3 (g/L)	2,80	6,62	11,37	14,16	18,69	22,97

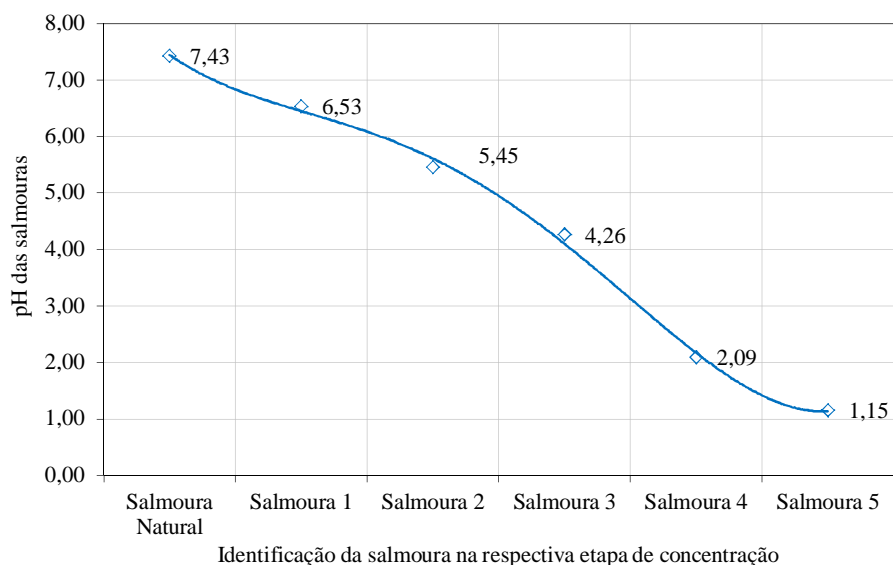


Figura 7.22 – pH das salmouras inicial e das salmouras obtidas por evaporação forçada

A Tabela 7.14 mostra algumas razões entre os sais presentes nas respectivas salmouras, que forma tratadas graficamente na Figura 7.23.

Tabela 7.14 - Principais relações nas salmouras

Razões	Salmoura Natural	Salmoura 1	Salmoura 2	Salmoura 3	Salmoura 4	Salmoura 5
Na/K	10,65	2,37	0,46	0,26	0,37	0,01
Mg/K	0,80	0,85	1,04	1,54	6,53	6,37
B/K	0,05	0,06	0,07	0,14	0,90	1,34
Mg/Li	11,9	12,9	14,2	9,7	6,0	4,0
Ca/Li	35,0	38,5	41,0	39,0	38,7	35,3

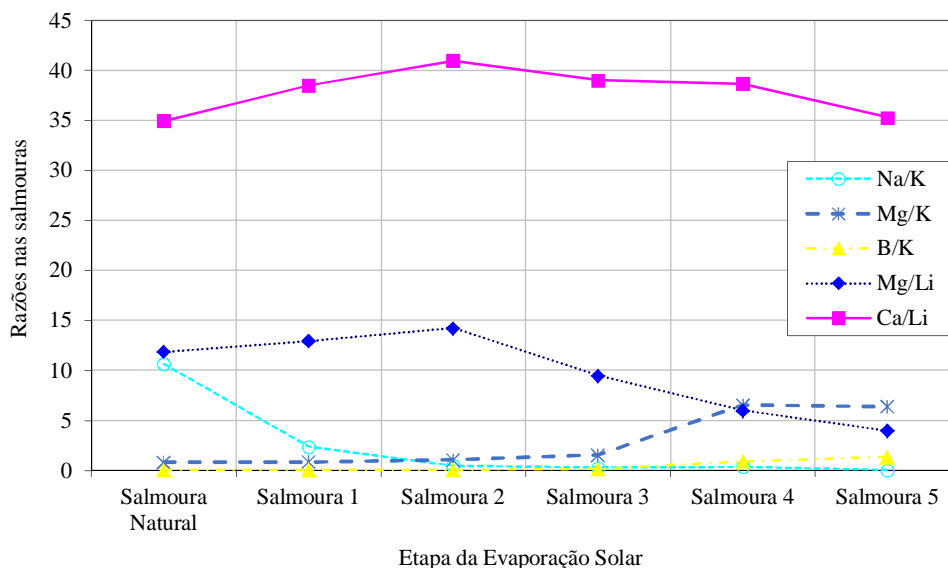


Figura 7.23 – Razões Mássicas Na/K, Mg/K, B/K, Mg/Li e Ca/Li nas salmoura natural e salmouras obtidas por evaporação forçada

Na Figura 7.23 pode-se observar uma redução significativa na razão mássica Mg/Li nas salmouras obtidas a partir da Salmoura 2, ocorrida devido a cristalização de magnésio na forma de carnalita. Não houve redução significativa na razão mássica Ca/Li, sendo obtida na última salmoura, uma razão mássica Ca/Li de 35:1.

A razão mássica Na/K reduz bastante na Salmoura 1 em relação à salmoura original devido à grande precipitação de halita (NaCl), que ocorre na primeira etapa de evaporação forçada. A razão mássica Mg/K aumenta consideravelmente após a Etapa 3 devido a cristalização de potássio na forma de silvinita e de carnalita nos sais em equilíbrios com a Salmoura 2 e com a Salmoura 3, respectivamente.

7.3.3 – Análises dos sais obtidos por evaporação forçada

As composições químicas (teor de umidade e concentrações de cátions e ânions) dos sais obtidos nas cinco etapas de cristalização por evaporação forçada são mostradas na Tabela 7.15 e tratado graficamente na Figura 7.24.

Tabela 7.15 - Resultados das análises química dos sais 1, 2, 3, 4 e 5

	Sal 1	Sal 2	Sal 3	Sal 4	Sal 5
Umidade 105°C (%)	2,91	6,21	10,46	8,90	5,32
B (ppm) - Base seca	131	240	765	1466	669
Ca (%) - Base seca	0,58	0,98	3,22	4,52	7,26
K (%) - Base seca	0,21	3,39	9,64	9,51	1,26
Mg (%) - Base seca	0,15	0,29	5,00	6,42	7,05
Na (%) - Base seca	32,92	29,64	6,29	2,76	1,27
Cl (%) - Base Seca	59,00	50,34	49,30	34,99	35,59
Sulfato (%) - Base Seca	0,09	0,12	0,05	0,01	0,01
Li (ppm) - Base Seca	91	223	650	1106	533

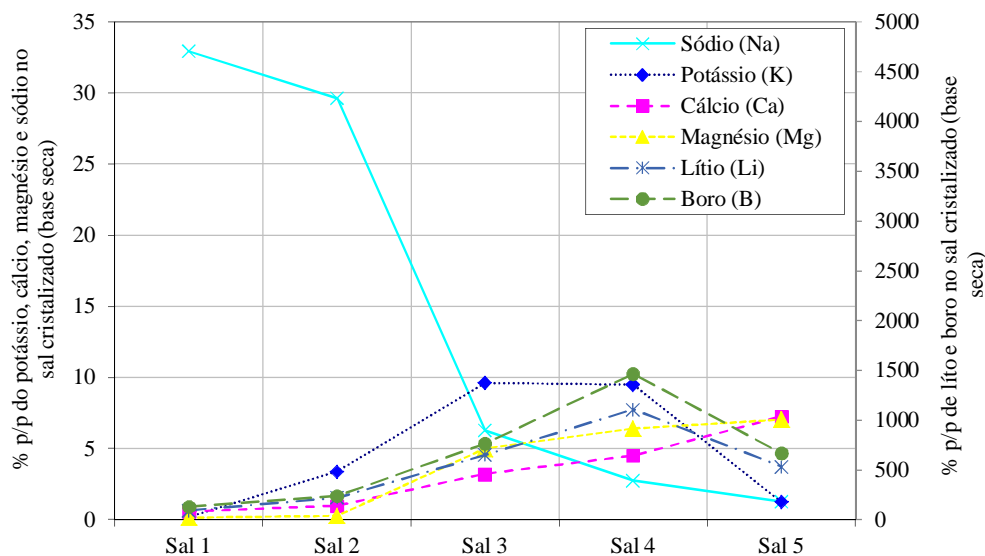


Figura 7.24 – Teores de Na, K, Mg, Ca, Li e B nos sais obtidos por evaporação forçada

A Figura 7.24 mostra que uma grande quantidade de sais de sódio cristaliza no Sal 1 e no Sal 2, que há início de cristalização de sais potássio no Sal 2, além da grande precipitação de magnésio no Sal 3. Há aumento das concentrações de boro e de lítio nos sais, com redução apenas no Sal 5. A maior parte do boro e do lítio presentes nos sais 1,2, 3 e 4 é devido à contaminação com salmoura concentrada e impregnada nos sais, já que não é esperada a cristalização de sais de boro e de lítio devido às elevadas solubilidades em água dos mesmos. Os principais constituintes do Sal 5 são $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e $CaCl_2 \cdot 2H_2O$.

A Tabela 7.16 apresenta uma estimativa das composições dos sais conforme resultados das análises químicas. A halita (NaCl) é o principal constituinte do Sal 1 (95,51%) e do Sal 2 (85,49%). A cristalização da silvita (KCl) começa somente na etapa 2,

a saturação em KCl ocorreu bem próximo ao final da etapa 1. A carnalita (KCl.MgCl₂.6H₂O) é o principal constituinte do Sal 3 (64,33%) e do Sal 4 (69,71%). Os teores de KCl são maiores no Sal 3 (20,69%) e no Sal 4 (18,70%).

Tabela 7.16 - Estimativas das composições dos sais cristalizados no ensaios de evaporação forçada com salmoura natural

% p/p	Sal 1	Sal 2	Sal 3	Sal 4	Sal 5
NaCl	<u>95,51%</u>	<u>85,49%</u>	18,00%	7,24%	3,51%
KCl	0,00%	6,32%	3,43%	0,00%	0,00%
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,19%	0,00%	0,00%	4,38%	57,01%
KCl.MgCl ₂ .6H ₂ O	1,70%	3,76%	<u>64,33%</u>	<u>69,71%</u>	9,74%
CaSO ₄ .2H ₂ O	0,18%	0,24%	0,10%	0,02%	0,02%
CaCl ₂ .2H ₂ O	2,27%	3,87%	13,21%	17,09%	28,95%
H ₃ BO ₃	0,09%	0,16%	0,49%	0,86%	0,42%
LiCl	0,06%	0,15%	0,45%	0,70%	0,35%
Total	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
% KCl no sal	0,46%	7,33%	<u>20,69%</u>	<u>18,70%</u>	2,61%

Pela Tabela 7.17, observa-se que na etapa 1 de evaporação forçada, onde 55% da quantidade de água inicial presente na salmoura natural é evaporada, somente cristalizou NaCl e sulfato de cálcio (CaSO₄) com uma composição para o sal respectivo de 99,9% em massa de NaCl e 0,1% em massa de CaSO₄. A salmoura produzida na etapa 2, após uma redução de 74% da água inicial, provocou a cristalização de KCl, com composição para o sal em equilíbrio de 62,8% em massa de NaCl e 37,2% em massa de KCl. Na etapa 3, onde 79% da água inicial foi evaporada, ocorreu cristalização de carnalita e a composição do sal foi 10,3% em massa de NaCl, 7,8% em massa de KCl, 79,3% em massa de MgCl₂ e 2,6% em massa de CaCl₂. Na etapa 4, cuja quantidade de água evaporada foi de 83%, houve cristalização também de sais de cálcio, com composição para o sal de 3,8% em massa de NaCl, 1,8% em massa de KCl, 7,9% em massa de MgCl₂ e 86,4% em massa de CaCl₂. O Sal 5 houve grande cristalização de magnésio (57,0% em massa) e de cálcio (29,0% em massa).

Tabela 7.17 – Composição dos sais obtidos nos ensaios de evaporação forçada da salmoura natural

Composição da fase sólida %p/p						Fase sólida identificada por difração de Raios-X em equilíbrio com a respectiva salmoura	Observação
NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂	CaSO ₄			
Sal 1	99,9	0	0	0	0,1	NaCl e CaSO ₄	Salmoura saturada em halita (NaCl) e anidrita (CaSO ₄)
Sal 2	62,8	37,2	0	0	0	NaCl e KCl	Salmoura saturada em halita e silvita (KCl).
Sal 3	10,3	7,8	79,3	2,6	0	NaCl, KCl, Carnalita (KCl.MgCl ₂ .6H ₂ O), Bischofita (MgCl ₂ .6H ₂ O), Tacahydrita (CaCl ₂ .MgCl ₂ .12H ₂ O) e/ou Antracita (CaCl ₂ .2H ₂ O)	Salmoura saturada em halita, silvita, carnalita (KCl.MgCl ₂ .6H ₂ O), bischofita (MgCl ₂ .6H ₂ O) e sais de cálcio.
Sal 4	3,8	1,8	7,9	86,4	0	NaCl, KCl, KCl.MgCl ₂ .6H ₂ O, MgCl ₂ .6H ₂ O, CaCl ₂ .MgCl ₂ .12H ₂ O e/ou Antracita.	Salmoura saturada em todos os sais (NaCl, KCl, KCl.MgCl ₂ .6H ₂ O, MgCl ₂ .6H ₂ O, CaCl ₂ .MgCl ₂ .12H ₂ O and CaCl ₂ .xH ₂ O, x=2,4 or 6).
Sal 5	3,5	0,0	57	29	0	NaCl, MgCl ₂ .6H ₂ O, CaCl ₂ .MgCl ₂ .12H ₂ O e/ou Antracita	Salmoura saturada em todos os sais: (NaCl, KCl, KCl.MgCl ₂ .6H ₂ O, MgCl ₂ .6H ₂ O, CaCl ₂ .MgCl ₂ .12H ₂ O and CaCl ₂ .xH ₂ O, x=2,4 or 6).

7.3.4 – Aplicação do modelo de Pitzer e Harvie e comparação com os resultados dos ensaios de evaporação forçada com salmoura natural

O modelo de Pitzer e Harvie foi aplicado para calcular os pontos de equilíbrio das salmouras 1, 2, 3 e 4 com os respectivos sais e os valores foram comparados com os resultados experimentais.

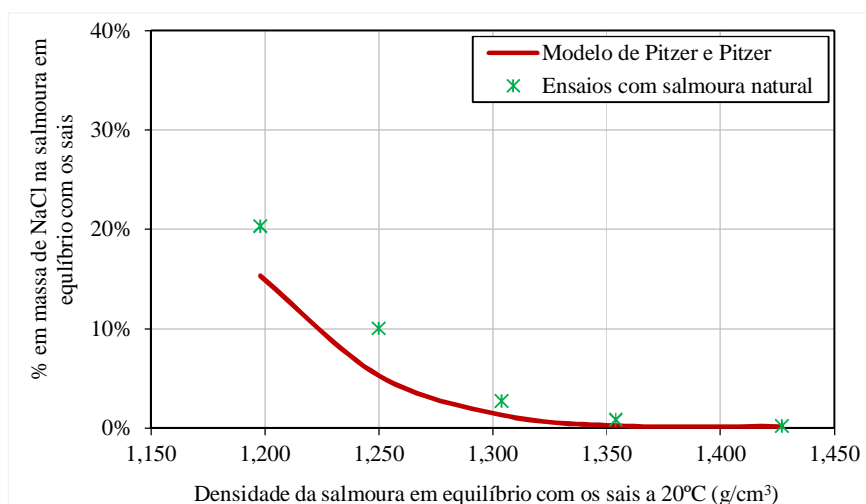
Devido às baixas concentrações de LiCl e de B expresso como H₃BO₃ nas salmouras obtidas nos ensaios de evaporação forçada, esses sais não foram considerados nos cálculos das solubilidades usando o modelo de Pitzer e Harvie. Os sais de lítio e de boro são bastante solúveis e somente iriam cristalizar em densidades de salmouras acima de 1,50 g/cm³ a 20°C.

A Tabela 7.18 apresenta as composições das salmouras em equilíbrio com os respectivos sais calculados pelo modelo de Pitzer e Harvie que serão comparados com os resultados obtidos nos ensaios de evaporação forçada listados na Tabela 7.12. Os resultados das comparações são mostrados graficamente na Figura 7.25 (a), (b), (c) e (d). A

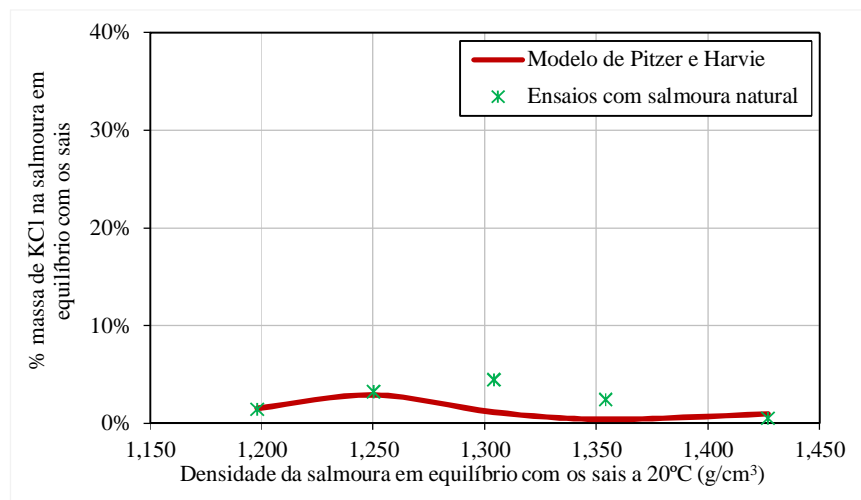
Figura 7.26 mostra um gráfico único com a variação das concentrações do NaCl, KCl, MgCl₂ e CaCl₂ nos filtrados em função da densidade das respectivas salmouras em equilíbrio.

Tabela 7.18 – Composições dos filtrados em equilíbrio com os respectivos sais calculadas pelo modelo de Pitzer e Harvie para os ensaios de evaporação forçada da salmoura natural

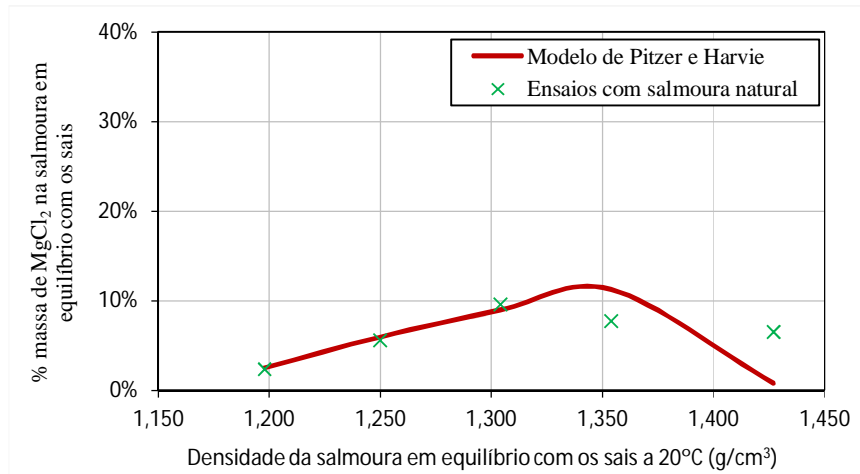
	% em massa							Total
	Densidade (g/cm ³)	KCl	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	CaSO ₄	H ₂ O	
Salmoura natural	1,198	1,53	15,44	2,51	5,20	0,02	75,31	100,00
Salmoura 1	1,250	3,60	5,27	5,90	12,25	0,01	72,98	100,00
Salmoura 2	1,304	1,52	1,33	8,92	18,51	0,00	69,73	100,00
Salmoura 3	1,354	1,35	0,64	2,76	30,84	0,00	64,31	100,00
Salmoura 4	1,427	0,91	0,07	0,77	43,13	0,00	55,12	100,00



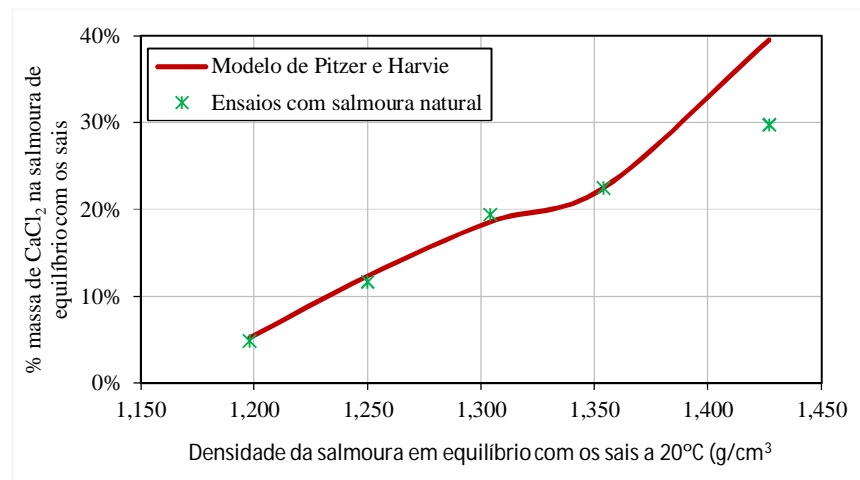
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 7.25 – Comparação dos resultados obtidos nos ensaios de evaporação forçada da salmoura natural com os calculados pelo modelo de Pitzer e Harvie (a) NaCl, (b) KCl, (c) MgCl₂ e (d) CaCl₂

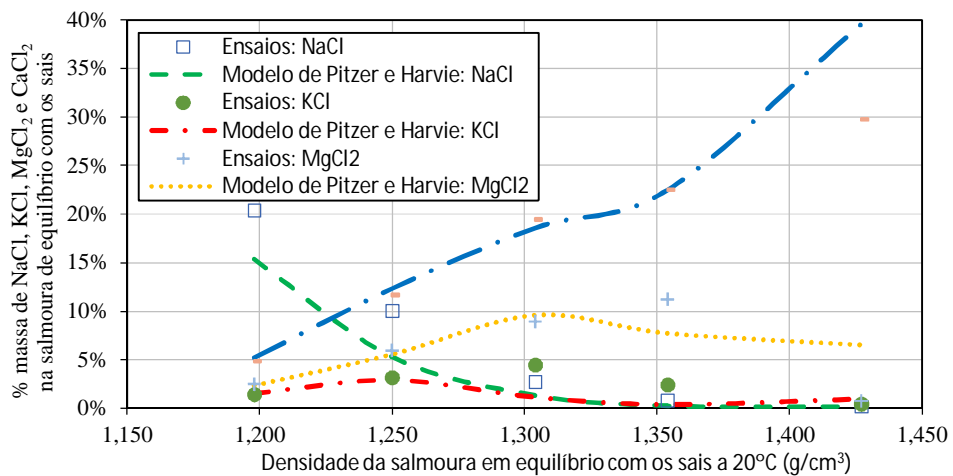


Figura 7.26 – Comparação dos resultados obtidos nos ensaios de evaporação forçada da salmoura natural com os calculados pelo modelo de Pitzer e Harvie NaCl, KCl, MgCl₂ e CaCl₂

A Figura 7.25 (a) mostra que a salmoura inicial estava saturada em NaCl porque houve diminuição da concentração de NaCl com aumento das densidades das salmouras com a perda de água por evaporação. A Tabela 7.17 indica a cristalização de NaCl em todas as etapas de evaporação forçada. As previsões do modelo de Pitzer e Harvie são consistentes com as observações experimentais.

A Figura 7.25 (b) indica que a salmoura inicial não estava saturada em KCl, sendo verificado aumento da concentração de KCl na salmoura até a densidade de aproximadamente $1,250 \text{ g/cm}^3$ a 20°C . A partir dessa densidade observa-se redução da concentração de KCl nas salmouras devido o mesmo estar cristalizando na forma de KCl. A Tabela 7.17 também mostra que no sal obtido na etapa 2, o teor de KCl foi bastante elevado, de 37,2% em massa. Novamente, as previsões do modelo de Pitzer e Harvie são consistentes com as observações experimentais.

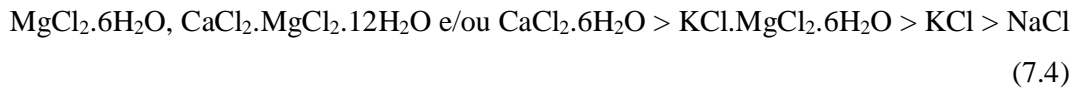
A Figura 7.25 (c) mostra que a salmoura inicial não estava saturada em MgCl_2 devido ao aumento de concentração desse sal nas salmouras até atingir uma densidade de aproximadamente $1,300 \text{ g/cm}^3$ a 20°C . A partir da densidade de $1,300 \text{ g/cm}^3$, ocorre diminuição na concentração de MgCl_2 nas salmouras devido o mesmo estar cristalizando junto com potássio na forma de carnalita ou isoladamente na forma bischofita ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A Tabela 7.17 também mostra que houve cristalização de MgCl_2 , possivelmente na forma de $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, no Sal 3 e Sal 4. As previsões do modelo de Pitzer e Harvie são consistentes com as observações experimentais até a densidade de $1,300 \text{ g/cm}^3$ a 20°C a partir dessa densidade é observado diferenças entre os resultados obtidos pelo ensaio e pelo modelo.

A Figura 7.25 (d) mostra que a salmoura inicial não estava saturada em CaCl_2 devido ao aumento de concentração desse composto nos filtrados com o aumento das densidades. É iniciada a cristalização de CaCl_2 a partir da densidade de $1,350 \text{ g/cm}^3$ a 20°C , porém não é observado uma redução na concentração desse composto nas salmouras devido a grande quantidade presente de CaCl_2 na salmoura natural e ao aumento da concentração de CaCl_2 devido a evaporação da água ser maior que a redução de CaCl_2 por cristalização nos sais. A partir da densidade de $1,350 \text{ g/cm}^3$, é observado presença de CaCl_2 nos sais devido o mesmo estar cristalizando na forma de tacahidrita ($\text{CaCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) ou $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

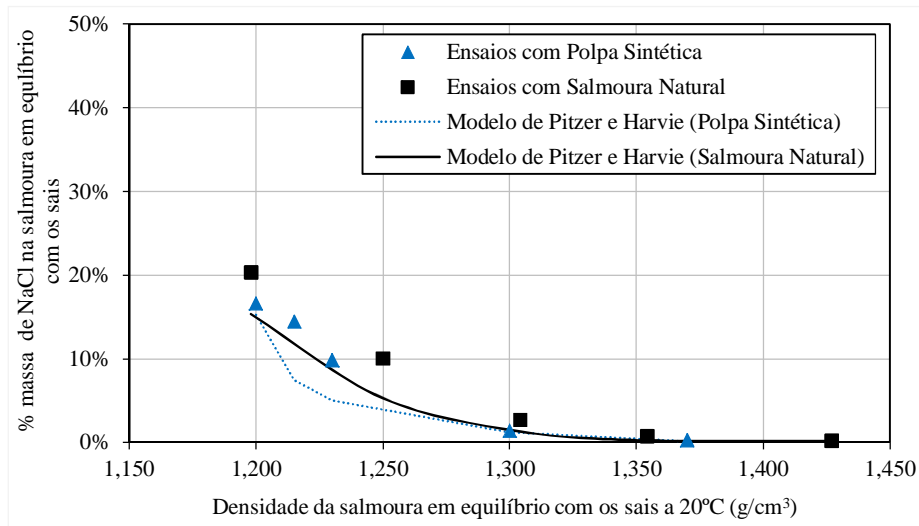
A Tabela 7.17 também mostra que houve cristalização de CaCl_2 , na forma de $\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, no Sal 4. Os resultados dos ensaios mostraram-se coerentes com os resultados do modelo de Harvie até a densidade de $1,300 \text{ g/cm}^3$ a 20°C a

partir dessa densidade é observado diferenças entre os resultados obtidos pelo ensaio e pelo modelo.

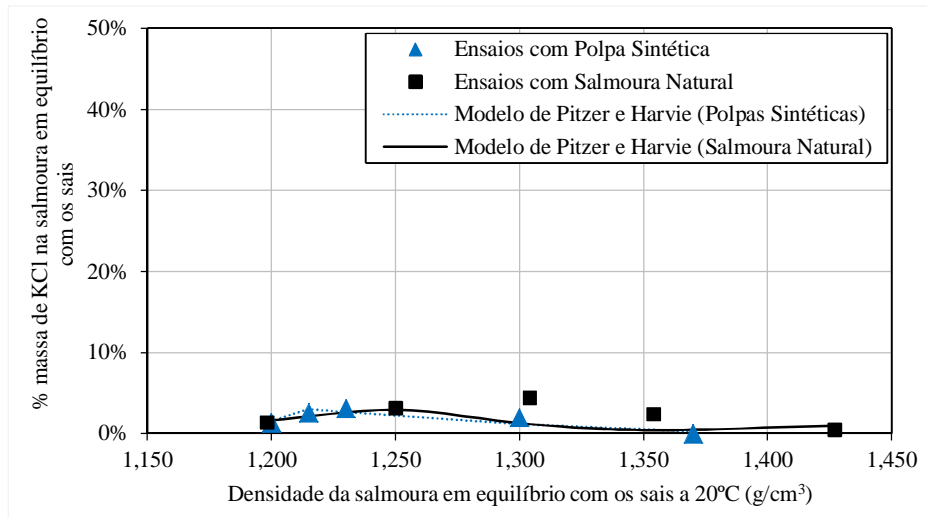
Outro resultado interessante verificado tanto nos ensaios realizados em laboratório quanto nos resultados obtidos pelo modelo de Pitzer e Harvie é que a cristalização de NaCl inicia-se a uma densidade de aproximadamente $1,198 \text{ g/cm}^3$ a 20°C . Depois, de KCl a partir da densidade de $1,250 \text{ g/cm}^3$ a 20°C , $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a partir da densidade de $1,30 \text{ g/cm}^3$ e, por último, $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2\cdot\text{MgCl}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e/ou $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a partir da densidade de $1,350 \text{ g/cm}^3$ a 20°C . Novamente, as predições do modelo de Pitzer e Harvie são consistentes com as observações experimentais, seguindo a ordem de solubilidade mostrada pela equação 7.4.



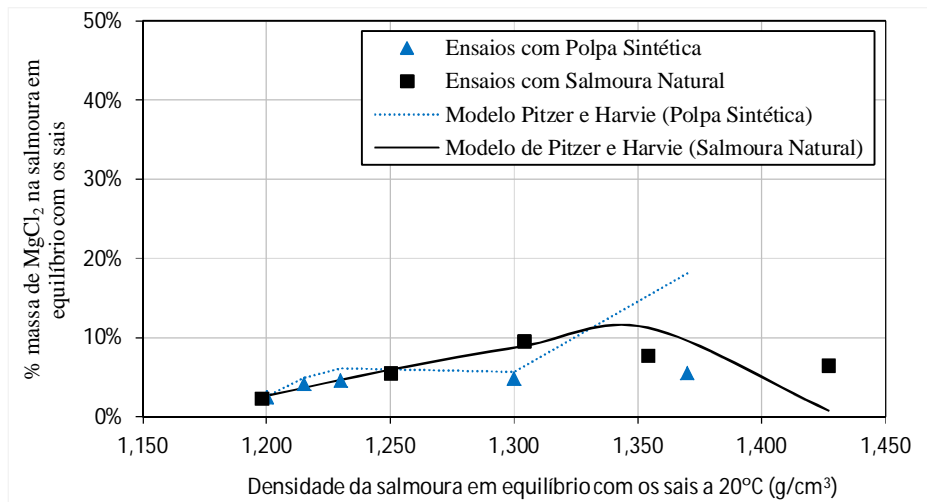
Os resultados experimentais obtidos nos ensaios com polpas sintéticas e com salmoura natural, além dos valores calculados pelo modelo de Pitzer e Harvie são apresentados na Figura 7.27 (a), (b), (c) e (d).



(a)



(b)



(c)

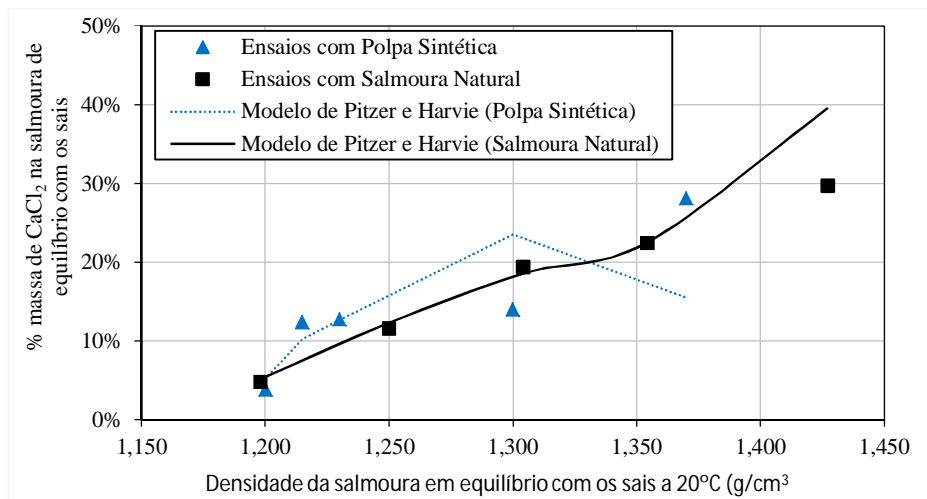


Figura 7.27 – Resultados com polpas sintéticas e salmoura natural e calculados pelo modelo de Pitzer e Harvie: (a) NaCl, (b) KCl, (c) MgCl₂ e (d) CaCl₂

Observa-se pela Figura 7.27 (a), (b), (c) e (d) que as concentrações dos sais NaCl, KCl, MgCl₂ e CaCl₂ nas salmouras, em equilíbrio com os respectivos sais cristalizados em diferentes densidades nos ensaios com salmouras sintéticas e salmoura natural, apresentam mesmas tendências de cristalizações e que os valores calculados pelo modelo de Pitzer e Harvie mostram-se coerentes com os resultados experimentais até a densidade de 1,350 g/cm³ a 20°C. O aumento da densidade implica também no aumento das concentrações dos sais 2:1, ou sais MgCl₂ e CaCl₂, nas salmouras, ocorrendo maior número de interações químicas entre íons de carga +2, provocando maior desvio do comportamento ideal de uma solução e menor precisão na determinação dos coeficiente de atividades pelo modelo de Pitzer e Harvie.

7.4 – Uso dos resultados do modelo de Pitzer e Harvie para recuperação de cloreto de potássio a partir de uma salmoura natural multicomponente por cristalização fracionada em piscinas de evaporação solar

O uso de piscinas de grandes dimensões tem sido empregadas para a cristalização fracionada de sais de interesse presentes em salmouras multicomponentes NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-LiCl-H₃BO₃-H₂O extraídas de salares. Cita-se, como exemplo, a operação industrial no Salar de Atacama no norte do Chile. A salmoura é concentrada em uma série de piscinas de evaporação solar (ZUVIC et al., 1983).

Os fluxos de entrada e de saída na piscina de evaporação solar são apresentados na Figura 7.29 da seguinte forma:

- A infiltração é a salmoura perdida nas piscinas de evaporação solar devido à porosidade dos taludes de contenção e permeabilidade do solo. A quantidade é geralmente descrita em kg por dia e é função da área da piscina de evaporação solar. Foi assumida uma perda de salmoura por infiltração (T_{infil}) de 0,011 kg/dia/m² (MARON e FARREN, 1999).
- Evaporação é a quantidade de água que é evaporada da piscina de evaporação solar (usualmente expressa em mm/dia ou kg/dia/m²). Para as 3 etapas de evaporação solar em série foram consideradas as seguintes taxas de evaporação (T_{ev}): 3,5, 2,8 e 2,0 kg de água evaporada por dia por m² de área da piscina ou mm/dia. Essas taxas de evaporação estão próximas as verificadas nos salares em operação no Salar de Atacama/ Chile. Sabe-se que a taxa de evaporação diminui com o aumento das

quantidades de sólidos solúveis na salmoura (MARON e FARREN, 1999). As concentrações de sólidos solúveis na salmoura aumentam da etapa 1 para a etapa 3 devido à operação ser em série Figura 7.28 e ocorrer a evaporação de água em cada etapa, com cristalização fracionada de sais.

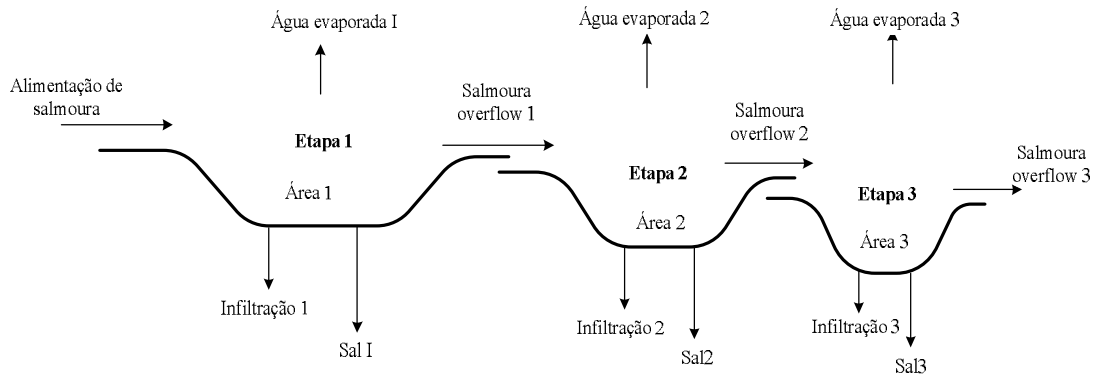


Figura 7.28 – Fluxos de entrada e de saída na piscina de evaporação solar

- A perda de salmoura impregnada nos sais é devido à quantidade de salmoura retida em poros dos sais cristalizados ou impregnada nos mesmos. A quantidade é uma função do tipo de sal cristalizado. Geralmente é expressa com porcentagem mássica (%) do sal impregnado. Foi assumido o valor de 15% para a realização dos balanços de massa nas etapas 1, 2 e 3.

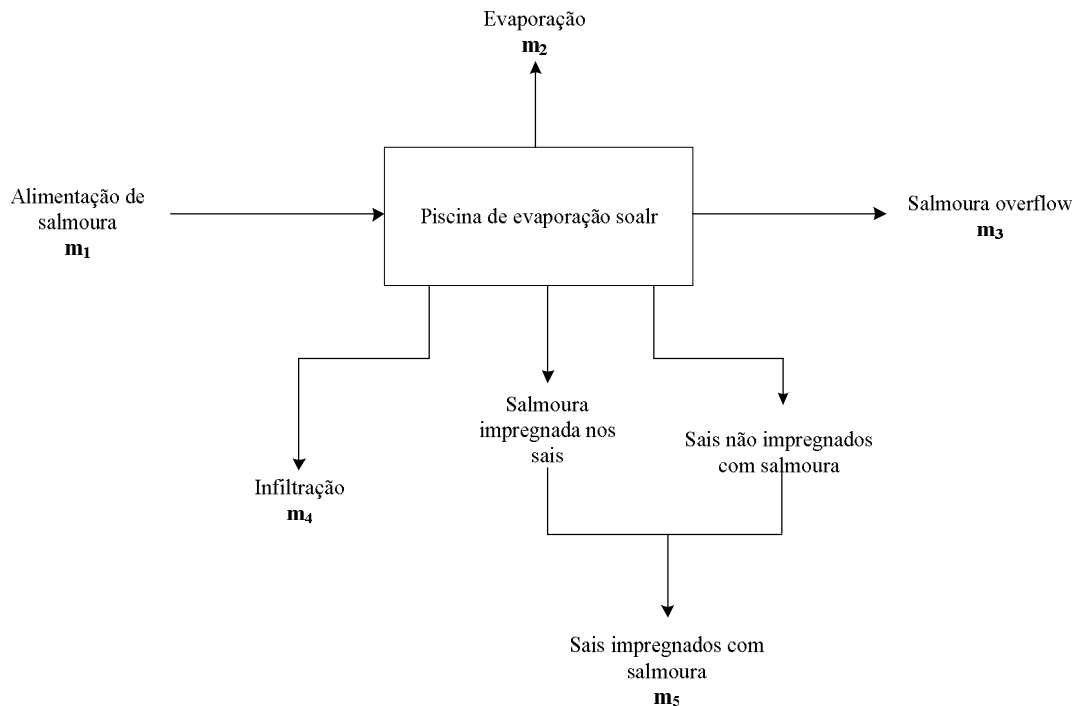


Figura 7.29 – Fluxos de entrada e de saída na piscina de evaporação solar

Geralmente, a composição da salmoura ao longo da piscina de evaporação solar é uniforme e igual a da saída, sendo esse o ponto principal para elaboração do balanço de massa. As composições das salmouras perdida por infiltração, impregnada nos sais e overflow da piscina de evaporação solar são as mesmas, então, as três correntes podem ser tratadas com uma única corrente para simplificar o balanço de massa (MARON e FARREN, 1999).

Para composições fixas da salmoura de alimentação e para as salmouras overflow da piscina de evaporação solar, o balanço de massa é um sistema de seis variáveis: massa da salmoura alimentada (m_1), massa de água evaporada (m_2), salmoura overflow (m_3), salmoura perdida por infiltração (m_4) de sais impregnados com salmoura (m_5), além da área da piscina de evaporação solar (A_{pond}) (MARON, 1999). As composições das salmouras de alimentação e de saídas (correntes m_3 , m_4 e salmoura impregnada nos sais m_5) são conhecidas e fornecidas pelo modelo de Pitzer e Harvie.

As equações 7.4 a 7.8 estão relacionadas ao balanço.

$$m_1 = m_2 + m_3 + m_4 + m_5 \quad (7.4)$$

$$\%_{\text{massasal1}} \times m_1 = \%_{\text{massasal3}} \times m_3 + \%_{\text{massasal4}} \times m_4 + \%_{\text{massasal5}} \times m_5 \quad (7.5)$$

$$\%_{\text{massaH2O1}} \times m_1 = m_2 + \%_{\text{massaH2O3}} \times m_3 + \%_{\text{massaH2O4}} \times m_4 + \%_{\text{massaH2O5}} \times m_5 \quad (7.6)$$

$$A_{\text{pond}} = m_2 / T_{\text{ev}} \times 24 \quad (7.7)$$

$$m_4 = T_{\text{infiltr}} \times A_{\text{pond}} / 24 \quad (7.8)$$

Portanto, são 6 incógnitas e 5 equações. Assim, foi usado, como base de cálculo, alimentação de 1000 kg/h de salmoura (m_1).

A altura de salmoura nas piscinas de evaporação solar é em torno de 60 a 80 cm e as piscinas de evaporação apresentam grandes dimensões (maior que 200 m de comprimento), o que torna a área do espelho da piscina muito próxima a área do fundo das mesmas.

A salmoura overflow da Etapa 1 alimenta a Etapa 2, e a salmoura overflow da Etapa 2 alimenta a Etapa 3, conforme é mostrado na Figura 7.28. A salmoura overflow da etapa 3 é chamada de salmoura “bittern” e é rica nos sais mais solúveis, tais como, cloreto de cálcio, cloreto de lítio e boro como ácido bórico.

A Tabela 7.19 mostra os resultados do balanço de massa para as Etapas 1, 2 e 3 de cristalização fracionada de sais por evaporação solar. Foram usadas as composições das salmouras e dos sais calculados pelo modelo de Pitzer e Harvie.

Tabela 7.19 – Resultados do balanço de massa nas piscinas de evaporação solar etapas 1, 2 e 3

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
Área da piscina de evaporação (m²)	3091	914	931
Fluxo de massa das salmouras de alimentação (kg/h)	1000,00	388,86	248,57
Fluxo de massa da água evaporada (kg/h)	450,81	106,69	77,59
Fluxo de massa das salmouras perdida por infiltração (kg/h)	1,42	0,42	0,43
Fluxo de massa das salmouras impregnadas nos sais (kg/h)	23,84	4,98	3,94
Fluxo de massa dos sais não impregnados com salmoura (kg/h)	135,08	28,20	22,34
Fluxo de massa dos sais impregnados (kg/h)	158,91	33,18	26,28
Fluxo de massa das salmouras overflow (kg/h)	388,86	248,57	144,27
% de água evaporada em relação à massa inicial de água na salmoura (valores acumulados)	60%	74%	84%
Composição dos sais impregnados (% em massa)			
NaCl	84,24	51,77	9,02
KCl	0,78	30,82	6,91
MgCl₂	1,28	2,24	69,16
CaCl₂	2,65	4,65	5,21
CaSO₄	0,02	0,01	0,01
Água total	11,03	10,50	9,70
Composição dos sais não impregnados (% em massa)			
NaCl	97,36	59,53	5,47
KCl	0,28	35,31	0,00
KCl.MgCl₂.6H₂O	0,00	0,00	15,31
MgCl₂.6H₂O	0,98	2,23	78,73
CaCl₂.6H₂O	1,26	2,87	0,47
CaSO₄.2H₂O	0,13	0,05	0,03
% do KCl cristalizado em relação a massa inicial de KCl alimentado (acumulado)	8	75	87
% do KCl cristalizado em relação a massa inicial de KCl alimentado na respectiva etapa	8	67	12

Continuação da Tabela 7.19

Composição da salmoura inicial e das salmouras overflows (% em massa)

Componente	Inicial	Salmoura Overflow Etapa 1	Salmoura Overflow Etapa 2	Salmoura Overflow Etapa 3
NaCl	15,44	5,27	1,33	0,64
KCl	1,53	3,60	1,52	1,35
MgCl₂	2,51	5,90	8,92	2,76
CaCl₂	5,20	12,25	18,51	30,84
CaSO₄	0,02	0,01	0,00	0,00
Água total	75,31	72,98	69,73	64,40
Densidade a 20°C (g/cm³)	1,198	1,250	1,304	1,354
KCl (g/L)	18,32	45,00	19,77	18,27
MgCl₂ (g/L)	30,04	73,80	116,34	37,41
Sólidos totais solúveis (g/L)	296	338	395	482

Os resultados da aplicação do modelo de Pitzer e Harvie e do balanço material para as três etapas de evaporação solar indicaram a cristalização de sais de halita (97,36% em massa de NaCl) na etapa 1, sais de silvinita (59,53% em massa de NaCl + 35,31% em massa de KCl) na etapa 2 e uma mistura de sais de halita (5,47% em massa de NaCl), carnalita (15,31% em massa de KCl.MgCl₂.6H₂O) e de bischofita e (78,73% em massa de MgCl₂.6H₂O) na etapa 3.

A salmoura de alimentação é saturada em cloreto de sódio (NaCl), mas não está saturada nos outros sais. O primeiro sal a cristalizar é halita (NaCl) e a saturação em cloreto de potássio (KCl) é atingida na salmoura overflow da etapa 1, que alimenta a etapa 2. A salmoura overflow da etapa 1, saturada em KCl (45,00 g/L). é concentrada em piscinas de evaporação adicionais (etapas 2 e 3) para cristalizar sais ricos em KCl (sais de silvinita e de carnalita). Com objetivo de evitar a cristalização de sais de cálcio, a salmoura não pode ser concentrada acima da densidade de 1,350 g/cm³ a 20°C. Foi verificada uma redução na concentração de cloreto de magnésio (de 116,34 g/L para 37,41 g/L de MgCl₂) no salmoura overflow da etapa 3 devido à cristalização de magnésio na forma de sais de carnalita.

Em escala industrial, os sais de halita (NaCl) cristalizados na etapa 1 são removidos da respectiva piscina de evaporação solar e são depositados em pilhas. Na primeira etapa de cristalização fracionada a densidade da salmoura aumenta de 1,198 para 1,250 g/cm³

medidas a 20°C, cristalizando aproximadamente 352 kg de sais de halita por 1.000 kg de água evaporada. Em torno de 8% da massa de potássio presente na salmoura de alimentação da Etapa 1 são perdidas como salmoura impregnada nos sais da etapa 1.

Os sais de silvinita (NaCl+KCl) cristalizados na etapa 2 são removidos e podem ser alimentados à unidade industrial de KCl. A densidade da salmoura na Etapa 2 aumenta de 1,25 para 1,30 g/cm³, cristalizando aproximadamente 311 kg de sais de halita por 1.000 kg de água evaporada. Em torno de 67% da massa de potássio presente na salmoura de alimentação da Etapa 2 é cristalizado nos sais.

Um mistura de sais de halita, carnalita (KCl.MgCl₂.6H₂O) e bischofita (MgCl₂.6H₂O) que cristaliza na Etapa 3 é removida e pode ser alimentada a unidade industrial de KCl. A densidade da salmoura na etapa 3 aumenta de 1,300 para 1,350 g/cm³, cristalizando aproximadamente 339 kg de sais de halita por 1.000 kg de água evaporada. Em torno de 12% da massa de potássio presente na salmoura de alimentação da etapa 3 é cristalizado nos sais da etapa 3.

A quantidade de sólidos totais solúveis aumenta de 296 g/L na salmoura de alimentação da etapa 1 para 482 g/L na salmoura overflow da etapa 3. A quantidade do sal mais solúvel, cloreto de cálcio CaCl₂, aumenta de 5,20% para 30,84%. Há cristalização de sais de cálcio quando a salmoura é concentrada acima da densidade de 1,350 g/cm³.

A recuperação total de cloreto de potássio (KCl) nas três etapas das piscinas de evaporação solar é de 79%, que é a diferença entre 87% e 8%, já o potássio cristalizado na etapa 1 não alimenta o processo industrial, ou seja, a cada 100 g de cloreto de potássio presente na salmoura de alimentação da etapa 1, 79 g de cloreto de potássio estão presentes nos sais de potássio cristalizados nas etapas 2 e 3, os quais podem ser alimentados à unidade industrial. Considerando uma recuperação de 70% de cloreto de potássio na unidade industrial de KCl e um fator de utilização dos equipamentos industriais de 90%, será gerado por tonelada cloreto de potássio grau fertilizante (KCl com 60% K₂O) em torno de 17,9 toneladas de resíduos sólidos rico em NaCl e de 12,0 m³ de salmoura bittern, salmoura overflow da etapa 3. Também serão evaporadas em torno de 72 toneladas de água. Serão necessários 67 m² de área de piscina de evaporação solar para produzir uma tonelada de KCl 60% K₂O por ano. Considerando recuperação de KCl de 79% nas piscinas de evaporação solar e de 70% na unidade industrial de KCl, a recuperação total de KCl é estimada em 55%.

8 – CONCLUSÕES

As concentrações de equilíbrio das salmouras e dos respectivos sais cristalizados foram calculadas empregando-se o modelo de Pitzer e Harvie para os sistemas binários NaCl-H₂O, KCl-H₂O e MgCl₂-H₂O e para o sistema ternário NaCl-KCl-H₂O e os valores foram comparados com os verificados em literatura, apresentando diferenças de no máximo 3% e indicando que o modelo de Pitzer e Harvie representa bem os sistemas binários e terciário avaliados.

Os ensaios de determinação dos estados de equilíbrio das salmouras com os respectivos sais na temperatura de 20°C a partir de polpas sintéticas contendo NaCl, KCl, MgCl₂ e CaCl₂ e de salmoura natural representativa do sistema NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-LiCl-H₃BO₃-H₂O permitiram obter resultados próximos aos valores calculados pelo modelo de Pitzer e Harvie, sendo verificados maiores diferenças com os resultados experimentais obtidos com salmouras com densidade superiores a 1,350 g/cm³ medida a 20°C, provavelmente devido a elevadas concentrações de sais 2:1, MgCl₂ e CaCl₂.

As trajetórias de cristalização dos sais de NaCl, KCl, MgCl₂ e CaCl₂ obtidas pelos experimentos e pelo modelo de Pitzer e Harvie mostraram tendências de cristalizações semelhantes, mostrando, assim, a possibilidade do uso do modelo para estimar com boa precisão as composições das salmouras e dos sais em equilíbrio ou próximo ao equilíbrio a 20°C e produzidos em diferentes etapas de concentração da salmoura multicomponente por evaporação solar ou forçada.

Os ensaios de evaporação forçada a 90°C e resfriamento a 20°C com amostra da salmoura natural permitiram obter as curvas de solubilidades e as composições das fases líquidas e sólidas em diferentes condições de concentração da salmoura ou densidade de salmouras medidas a 20°C.

Os resultados indicaram que a maior parte do potássio cristaliza na forma de sais de carnalita, KCl.MgCl₂.6H₂O, entre a densidade de 1,300 e 1,430 g/cm³. Entre as densidades de 1,250 g/L e 1,300 g/cm³ há cristalização de silvinita (NaCl+KCl) com baixo teor de KCl e entre as densidades de 1,430 e 1,490 g/cm³ há cristalização de MgCl₂.6H₂O e CaCl₂.2H₂O. Observou-se que aproximadamente 96% do NaCl alimentado cristalizam-se até a densidade de 1,300 g/cm³ (sendo 77% até 1,250 g/cm³ e 19% até 1,300 g/cm³). Além disso, 19% do potássio alimentado cristalizam-se até a densidade de 1,300 g/cm³ e 84% da água presente na salmoura de alimentação são evaporadas nessas etapas, sendo que a maior evaporação ocorre até densidade de 1,250 g/cm³ (55%). As razões mássicas Ca/Li (35/1) e

Mg/Li (4/1) na salmoura bittern, obtida na última etapa de evaporação e rica em lítio e boro, são elevadas e precisariam ser reduzidas para em torno de 12/1 e 1,5/1, respectivamente, para ser viável economicamente o uso na produção de Li_2CO_3 por precipitação com Na_2CO_3 .

O modelo de Pitzer e Harvie pode ser usado para prever as composições das fases líquidas e sólidas a 20°C obtidas por evaporação fracionada de salmouras representativas do sistema $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-LiCl-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$ e fornece uma base teórica para avaliação preliminar da extração de um ou mais componentes, que podem ser NaCl, KCl, MgCl_2 , CaCl_2 , LiCl e/ou H_3BO_3 , para o aproveitamento comercial.

9 – SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DOS ESTUDOS

Com objetivo de propor um modelo que permita estimar as composições dos sais e das salmouras obtidas em várias etapas de cristalização fracionada por evaporação solar ou forçada partindo apenas da análise completa da salmoura natural que alimenta um processo industrial de produção de sais, das condições meteorológicas do local e que seja representativa de um sistema multicomponente NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O, os seguintes estudos são propostos para entendimento do comportamento dinâmico do processo industrial.

9.1 – Realizar ensaios de determinação dos estados de equilíbrio em escala de laboratório com polpas com diferentes quantidades de NaCl, KCl, MgCl₂ e CaCl₂ (pureza analítica) solúveis e dispersos em água, representativas do sistema NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O, nas temperaturas de 10°C e 30°C, com objetivo de ajustar os parâmetros do modelo de Pitzer e Harvie e de levantar as curvas de solubilidade para o sistema NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O nas temperaturas de 10, 20 e 30°C. As temperaturas das salmouras geralmente encontram-se entre 10 e 30°C.

9.2 – Realizar ensaios de cristalização fracionada em escala de laboratório com salmoura natural, representativa do sistema NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-LiCl-H₃BO₃-H₂O, a temperatura de 10°C e 30°C, com objetivo de determinar experimentalmente os estados de equilíbrio e comparar os resultados com os valores determinados pelo modelo de Pitzer e Harvie ajustado no item 9.1, além de levantar as curvas de solubilidade da salmoura natural nas temperaturas de 10°C e 30°C. Os estudos a 20°C já foram realizados.

9.3 – Analisar os dados gerados durante a operação de um ano da planta piloto envolvendo piscinas de evaporação solar de 2 metros de diâmetro instaladas no local do projeto e correlacionar com os resultados com obtidos nos itens 9.1 e 9.2.

9.4 – Interpretar os dados gerados nos itens anteriores, correlacionar às informações técnicas, definir as curvas de solubilidades representativa do sistema e usá-las para elaborar os balanços de massa e de energia para todas as etapas de cristalização fracionada, que ocorrem nas piscinas de evaporação solar, com objetivo de recuperar sais de potássio presente na salmoura natural, além do balanço de massa e de energia na unidade industrial de produção de cloreto de potássio (KCl 60% K₂O) a partir dos respectivos sais de potássio cristalizados nas piscinas de evaporação solar.

9.5 – Definir um modelo de Pitzer e Harvie ajustado para permitir o seu uso para estimar as composições dos sais e das salmouras obtidas em várias etapas de evaporação

solar de uma salmouras naturais representativas dos sistemas $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$
e $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-LiCl-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

10. – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSARSSON, G.O. Equilibria in aqueous systems containing K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} and Cl^- . The ternary system $CaCl_2$ - KCl - H_2O , J. Am. Chem. Soc., 72, 1433-1436, **1950**.
- ATHENA MINERAL DATABASES. Disponível em <http://athena.unige.ch/athena/mineral/images/minpic.html>. Acesso em 18 de agosto de **2014**.
- BLASDALE, W.C. Equilibria in saturated salt solutions, Chemical Catalog Co., Inc., 1927.
- BLASDALE, W.C. Equilibria in solutions containing mixtures of salts I. The system water and the sulfates and chlorides of sodium and potassium, The Journal of Industrial and Engineering Chemistry, V.10, No. 5, 344-347, May **1918**.
- BLASDALE, W.C. Equilibria in solutions containing mixtures of salts I. The system water and the sulfates and chlorides of sodium and magnesium, The Journal of Industrial and Engineering Chemistry, V.12, No. 2, 164-167, Feb **1920**.
- BLASDALE, W.C. The separation of the chlorides and sulfates of sodium and potassium by fractional crystallization, The Journal of Industrial and Engineering Chemistry, V.10, No. 5, 347-353, May **1918**.
- BUTLER, J. N. e COGLEY, D. R.; Ionic Equilibrium Solubility and pH Calculation; Wiley Inter-Science Publication, **1998**.
- BUTLER, J. N.; Ionic Equilibrium A Mathematical Approach; Addison-Wesley Publishing Company, INC; Londres, **1964**.
- BUTTS, D.: Theory and Practice of Extraction Minerals from Brines; Volume 1; Solar Ponds, Great Salt Lake Minerals & Chemicals Corporation; **1984**.
- CHRISTOV, C. e MOLLER, N.; Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H - Na - K - OH - Cl - HSO_4 - SO_4 - H_2O system to high concentration and temperature. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol, 68, pp. 1309-1331, **2004**.
- FLATT, R. L'emploi des diagrammes de solubilité. Chimia, Vol. 6, Fasc. 3, 53-76, **1952**.
- GARRET, E. D.; Potash Deposits, Processing, Properties and Uses; Chapman & Hall; First Edition; **1996**.
- GIBBS, J. W. "On the equilibrium of heterogeneous substances," Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences, 3, 108-248, 343-524, (**1875–1878**).
- GIBBS, J.W. Graphical methods in the thermodynamics of fluids, Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences, 1873, in BUMSTEAD, HENRY A. (**1928**). "Josiah Willard

- Gibbs". The collected works of J. Willard Gibbs. I. New York: Longmans, Green. pp. xiii-xxviii.
- GIBBS, J.W. Method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces, Transactions of the Connecticut Academy, of Arts and Sciences, in BUMSTEAD, H. A. (1928). "Josiah Willard Gibbs". The Collected Works of J. Willard Gibbs. I. New York: Longmans, Green. pp. xiii-xxviii.
- HARVIE, C.E., MOLLER, N. e WEARE, J. H.; The Prediction of Mineral Solubilities in Natural Waters: The Na-K-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-H₂O System to High Ionic Strengths at 25°C; Geochim.Cosmochim; Acta; pp. 723–751, **1984**.
- HARVIE, E. C., EUGSTER, P. HANS e WEARE, H. JOHN; Minería equilibria in the six-component seawater system, Na-K-Mg-Ca-SO₄-Cl-H₂O at 25°C. II: Composition of saturated solution; Geochimica et Cosmochimica Acta; Vol. 46; pp. 1603 to 1608; **1982**.
- HOFFMAN, H.G. Kristallisation in der industriellen, Praxis, Wiley VCH, **2004**.
- JAMES N. B. Ionic Equilibrium a Mathematical Approach; Addison Wesley Publishing Company; Inc; **1964**.
- KIM, HEE-TAIK et al.; Correlation of Pitzer Ion Interaction Parameters; Department of Chemical Engineering; Hanyang University; Seoul; pp. 133-791, **1991**.
- KRUMGALZ, B. S., Application of the Pitzer ion interaction model to natural hypersaline brines. Journal of Molecular Liquids. **2001**.
- LABORDE, E.; Determination of Brine Evaporation Rates in Solar Ponds as as Function of Magnesium Chloride Concentration; Sixth Internation Symposium on Salt; Vol II; **1983**.
- LEE, W.B., EGERTON, A.C. Heterogeneous Equilibria between the Chlorides of Calcium, Magnesium, Potassium, and their Aqueous Solutions. Part I., Trans. J. Chem. Soc.,123, 706-716, **1923**.
- LIGHTFOOT, W.J., PRUTTON, C.F. Equilibria in Saturated Solutions. I. The Ternary Systems CaCl₂-MgCl₂-H₂O, CaCl₂-KCl-H₂O, and MgCl₂-KCl-H₂O at 35°C, J. Am. Chem. Soc., V. 68, 1001-1002, Junho, **1946**.
- LOVERA, J., GRABER, T. e GALLEGUILLOS, H. Correlation of solubilities for the NaCl+LiCl+H₂O system with the Pitzer model at 15, 25, 50 and 100°C; CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 33; p. 388-392; **2009**.
- LUKES, A., GEORGE, C.; Solar Evaporation Correlations at the Salar de Atacama; Seventh Symposium on Salt; Vol.1, pp. 525-532; **1993**.

- MARCUS, Y. SIFFER, N.; Solubilities and Vapour Pressures in the Quinquinary System NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O; Department of Inorganic and analytical Chemistry. The Hebrew University of Jerusalem. Israel, **1904**.
- MALAVOLTA, E., MORAES, M. F.. Nutrição de Plantas, Fertilidade do Solo, Adubação e a Economia Brasileira. In: Fertilizantes: Agroindústria e Sustentabilidade. CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, **2008**.
- MARON, G. M., FARREN, R.; Mineral solubilities in the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system: A re-evaluation of the sulfate chemistry in the Spencer-Møller-Weare model; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; Vol. 63; No. 9; pp. 1305–1318, **1999**.
- MEYERHOFFER, Z. *physik. Chem.*, 42, 501 (**1903**)
- MONTE, M. B. M., ANDRADE, MARCELO C. e BALTAR, C. M.; Cloreto de Potássio – Mina de Taquari Vassouras – CVRD. CETEM - Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro, **2002**.
- MONTE, M. M. e LOUREIRO, F. E.; Agrominerais – Potássio. Capítulo do livro Rochas e Minerais Industriais, 2a Edição. CETEM - Centro de Tecnologia Mineral. **2008**.
- MOTHEO, A. J.; Relação do coeficiente de atividade de um sal em misturas binárias com os coeficientes de atividade dos sais em soluções puras. Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. **1994**.
- OLIVEIRA, L. A. M. e SOUZA, A. E.; Potássio. Capítulo do Balanço Mineral Brasileiro. Departamento Nacional de Produção Mineral, **2001**.
- OSTWALD, J. J. *Chem. Soc.*, 85, 506 (**1904**)
- PALABAN, R.T. e PITZER, K. S.; Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperature for mixture in the system Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-OH-H₂O; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; Vol. 51; pp. 2429-2443; Pergamon Journals Ltd; **1987**.
- PENG, CUI, GUO, ZHANCHENG e ZHANG, FULI. Equilibria in the Quaternary System KCl-NaCl-CaCl₂-H₂O at 283.13K; *J. of Chemical & Engineering Data*; **2011**, 56, 1793-1797.
- PERRY, ROBERT e GREEN, DON W; *Perry's Chemical Engineers Handbook*; Mc Graw Hill, **1997**.
- PHASEDIAGRAM. http://www.phasediagram.dk/binary/calcium_chloride.htm, **2012**.
- PURDON, F.F.; SLATER, V.W. *Aqueous solution and the phase diagram*. Edward Arnold & Co. **1946**.

- PERRY, ROBERTO H. e GREEN, DON W.; Perry's Chemical Engineer's Handbook. McGrawHill, **1999**.
- ROQUETTI, D. Mercado de Fertilizantes. Apresentação do II Workshop Vale sobre Tecnologia de Fertilizantes. Uberlândia, **2011**.
- SATURNINO, D. M.; Tese de Mestrado: Redução dos Teores dos Íons Cloreto e Potássio na Unidade de Recuperação do licor Negro das Indústrias de Papel e Celulose; Universidade Federal de Minas Gerais, **2003**.
- SIMÕES, M. C.; Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais: Modelagem da transferência de massa, energia e momento em cavidades subterrâneas formadas através da técnica de mineração por dissolução; **2010**.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. C. e ABBOTT, M. M.; Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química; LTC, 7ª Edição, **2007**.
- SPENCER, R.J., MOLLER N. e WEARE, J.H.; The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-H₂O system at temperatures below 25°C; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; Vol. 54; pp. 575–590, **1990**.
- SOLIDORIO, E.; O Potássio de Minas Gerais. Apresentação do II Workshop Vale sobre Tecnologia de Fertilizantes. Uberlândia, **2011**.
- SCHULTZ, H., BAUER, G., SCHACHL, E., HAGEDORN, F., SCHMITTINGER, P. Potassium Compounds, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. Weinheim, **2005**.
- TESTER, J. W. and MODELL, M.; *Thermodynamics and Its Applications*, 3rd Edition.
- THOMSEN, KAJ M. F. Aqueous electrolytes: model parameters and process simulation. Department of Chemical Engineering Technical University of Denmark. **1997**.
- VALE (a); Processos de obtenção de cloreto; Módulo II: Salares; Santa Luzia / MG, **2012**.
- VALE (b); Processos de produção de cloreto de potássio através da técnica de mineração por dissolução; Santa Luzia / MG, **2012**.
- VANT'HOFF, J.H., *Z. physik. Chem.*, 45, 288, **1903**.
- WIBOWO, C ; SAMANT, KD ; NG, KM. High-dimensional solid-liquid phase diagrams involving compounds and polymorphs, *AIChE journal*. v. 48, (10), p. 2179-2192, **2002**.
- WÖHLK, W.; SCHMITZ, R. Cost effective solution for river water desalinization. *Chemische Industrie International XXXVIII*, Janeiro, **1986**.

- WOONG, J. A., KANG, D. J., TRAN, K. T., KIM, MYONG J., LIM, T. e TRAN, T.; Recovery of magnesium from Uyuni salar brine as high purity magnesium oxalate; *Hydrometallurgy* 139; pp. 93-99; **2012**.
- WOOD, J.R.; Thermodynamics of brine-salt equilibria2 I. The systems NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O and NaCl-MgSO₄-H₂O at 25°C; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; Vol.39; pp. 1147-1163, **1975**.
- YANG, JI-M; PENG, J.; DUANA, Y.; TIANA, C. e PINGCEL, M.. The Phase Diagrams and Pitzer Model Representation for the System KCl+MgCl₂+H₂O at 50 and 75°C; *Russian Journal of Physical Chemistry*; Vol. 86; N°13; pp.1930-1935; **2012**.
- YANG, JI-M.; RUI-ZHI Z.; LIU, H. e MA, SI-HONG; Solid-Liquid Phase Equilibria at 50 and 75°C in the NaCl+MgCl₂+H₂O system and the Pitzer Model Representations; *Russ. J. Phys. Chem.*, Vol. 87, N°13; 2195-2199. **2013**.
- ZHOU, L.; SHA, Z.; TANG, N. Crystallization Process Investigation of Potassium Chloride from Carnallite Decomposition, 16 International Symposium on Industrial Crystallization, Sorrento, **2002**.
- ZUVIC, P. P., FREDERICK, N. P. e EDWARDS, L. V.; Recovery of Potassium Chloride, Potassium Sulfate and Boric Acid from the Salar de Atacama Brine; Sixth International Symposium on Salts. CORFO, **1983**. Vol. II.

11. – ANEXOS

Anexo I - Diagrama de Fase

Anexo II - Valores das constantes para determinação dos parâmetros de Pitzer $\beta_i^{(0)}$, $\beta_i^{(1)}$, $\beta_i^{(2)}$, $C_i^{(\Phi)}$, θ e ψ em função da temperatura

Anexo III - Resultados da aplicação do modelo de Pitzer e Harvie para os sistemas NaCl-H₂O, KCl-H₂O e MgCl₂-H₂O a 20°C)

Anexo IV - Resultados da aplicação do modelo de Pitzer e Harvie para os ensaios com polpas sintéticas a 20°C.

ANEXO I

Diagrama de Fases

1. – Diagrama de fases

Os diagramas de fase são poderosos instrumentos utilizados na físico-química, termodinâmica, metalurgia, engenharia química e de materiais. Seu uso permite analisar o equilíbrio, a distribuição de fases, a distribuição dos componentes e a escolha dos caminhos para desenvolvimento de uma rota de processo para extração do sal de interesse e que está presente uma mistura de sais ou dissolvidos em uma salmoura.

Historicamente teve sua formulação com Josiah W. Gibbs em seus trabalhos publicados em 1873 (GIBBS, 1873) nos Transactions of the Connecticut Academy. Logo depois, em 1876-1878, Gibbs publicou o monumental trabalho On the Equilibrium of Heterogeneous Substances (GIBBS, 1878) que deu início à Termodinâmica Química, uma das bases da engenharia de processos.

No início do século XX, Vant'Hoff formulou o primeiro estudo sobre evaporação de águas do mar estabelecendo os primeiros dados de sistemas que continham vários eletrólitos (VANT'HOFF, 1903). Outros grandes cientistas também estudaram esses sistemas (OSTWALD, 1904; MEYERHOFER, 1903).

BLASDALE realizou diversos estudos sobre o equilíbrio de fases sal sólido-solução em sistemas eletrolíticos. Seus trabalhos foram condensados em BLASDALE (1918). Nele apresenta as diversas representações dos diagramas de fases para diversos sistemas: sal simples-água; sal hidratados-água; dois eletrólitos com íon comum-água; dois eletrólitos em sólidos mistos-água; três eletrólitos com íon comum-água; sistemas com cinco componentes; sistemas com seis componentes.

PURDON e SLATER elaboraram um livro dedicado aos sistemas aquosos e aos diagramas de fase (PURDON e SLATER, 1946) no qual estudam também os diversos sistemas e as diferentes maneiras de representá-los nos diagramas de fase, além de apresentar as diversas formas de utilizá-los no desenvolvimento de processos de separação e a descrição dos métodos experimentais para determiná-los.

A seguir são descritas as diversas representações e a forma de utilizar os diagramas de fase.

1.1 – Diagramas de dois componentes

O sistema sulfato de amônio-água $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}]$ mostrado na Figura A1.1, no qual não há formação de hidratos.

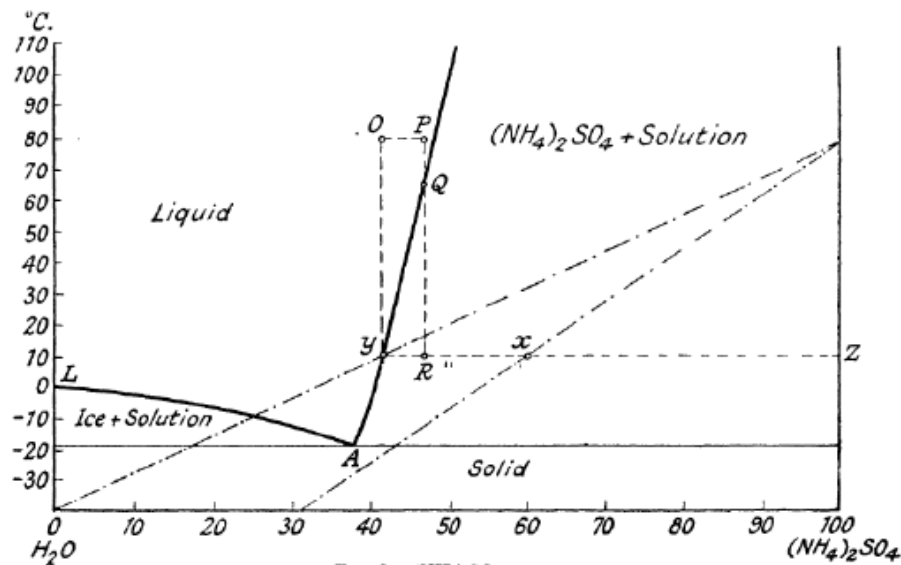


Figura A1.1 –Diagrama de fases do sistema de dois componentes $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (PURDON e SLATER, 1946)

Esse tipo de diagrama permite determinar o que acontece a qualquer mistura de sulfato de amônio e água em qualquer temperatura. A curva do lado direito é a mais familiar enquanto a do lado esquerdo é menos considerada. A primeira é a curva de solubilidade do sulfato de amônio, e a outra a "solubilidade" de gelo em soluções de sulfato de amônio fraco. Também é chamada de curva de ponto de congelamento. Isso significa que qualquer solução de sulfato de amônio à esquerda do ponto A, quando resfriado, irá depositar o gelo e não o sulfato de amônio. Para completar o diagrama, uma linha reta horizontal pode ser desenhada através do ponto A e cobrindo toda a faixa de concentrações de 0 a 100% de sulfato de amônio. As linhas e curvas da Figura A1 a dividem em diversas áreas. O campo superior acima das duas curvas é solução líquida subsaturada o que significa que qualquer solução, a uma temperatura tal que pertença a esse campo, é completamente líquida com nenhum sólido e é uma solução insaturada. A área mais abaixo da Figura A1 é de mistura completamente sólida de sulfato de amônio e gelo, desde que abaixo da temperatura relativa ao ponto A, que é de -19°C . O ponto A é chamado de eutético, correspondendo a uma temperatura eutética e uma mistura eutética. Importante ressaltar que se trata de uma mistura dos dois componentes e não um só componente ou solução sólida.

No campo assinalado por " $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{+solution}$ ", existem cristais de sulfato de amônio em equilíbrio com uma solução saturada de sulfato de amônio. Do lado esquerdo no campo "ice+solution", gelo sólido existe em equilíbrio com a solução de sulfato de

amônio. Nesses campos é possível determinar a relação sólido/líquido (solução). Isso pode ser feito pela regra da alavanca ou pelo método da projeção. Por exemplo se tivermos uma composição da suspensão correspondente ao ponto x (60% de sulfato de amônio) da Figura A1, a proporção sólido/solução será dada pela relação dos segmentos xy/xz (regra da alavanca) sendo y a concentração da solução saturada em equilíbrio. O método da projeção utiliza a construção geométrica das razões, ligando o ponto zero de sulfato de amônio e a y intersectando a reta de 100% de amônio e a partir desse ponto traçando a reta passando por x até a intersecção com o eixo das concentrações. O valor encontrado corresponde ao teor de sólidos na suspensão e de 31%.

Uma representação um pouco diferente para cloreto de potássio (KCl), porém com os eixos trocados, pode ser vista na Figura A1.2.

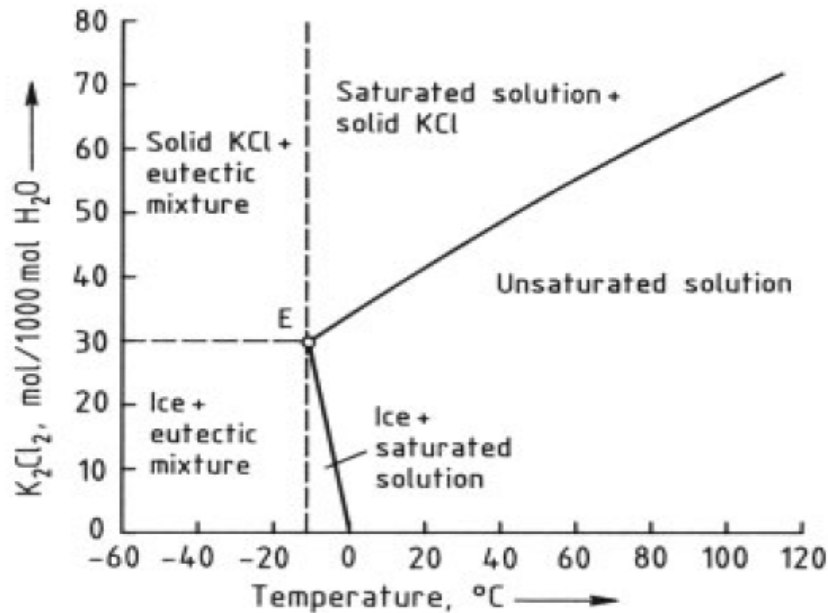


Figura A1.2 – Sistema KCl-H₂O sem formação de hidratos (SCHULTZ et al., 2005)

O mesmo diagrama para compostos que formam hidratos pode ser vista na Figura A1.3 para o sistema nitrato de manganês e água [Mn(NO₃)₂.H₂O]. O diagrama fica um pouco mais complexo, porém com os campos bem definidos.

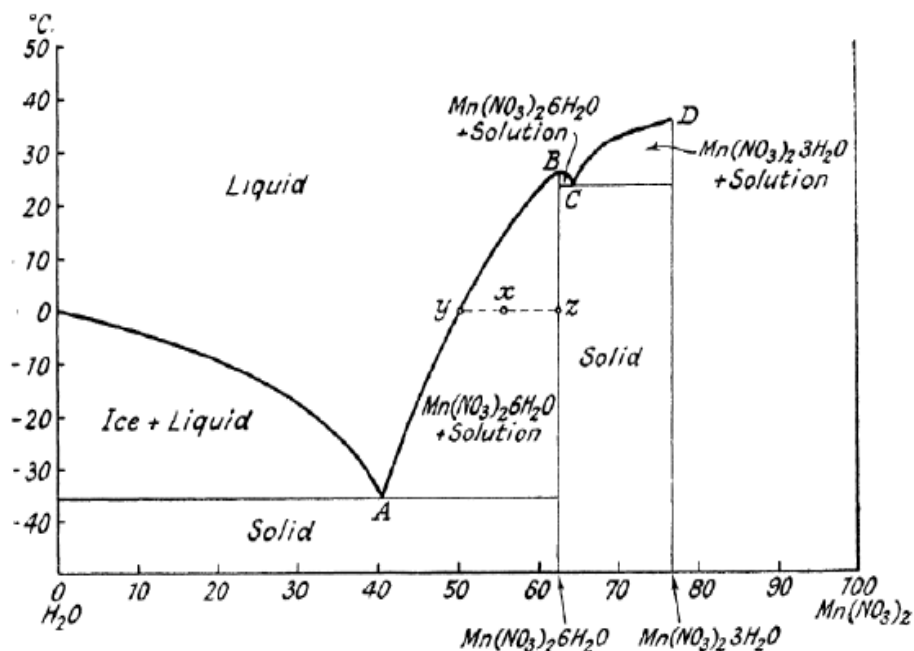


Figura A1.3 – Sistema Nitrato de Manganês e água [$Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$] com formação de hidratos (PURDON e SLATER, 1946)

Nesse diagrama é possível notar a presença de eutéticos entre hidratos, ou pontos de fusão incongruentes, e regiões onde só existem sólidos hidratados. Observa-se pela Figura A1.4 o diagrama de fases do sistema iodeto de sódio(NaI) e água, embora existam diversos hidratos e não há existência de eutéticos entre hidratos.

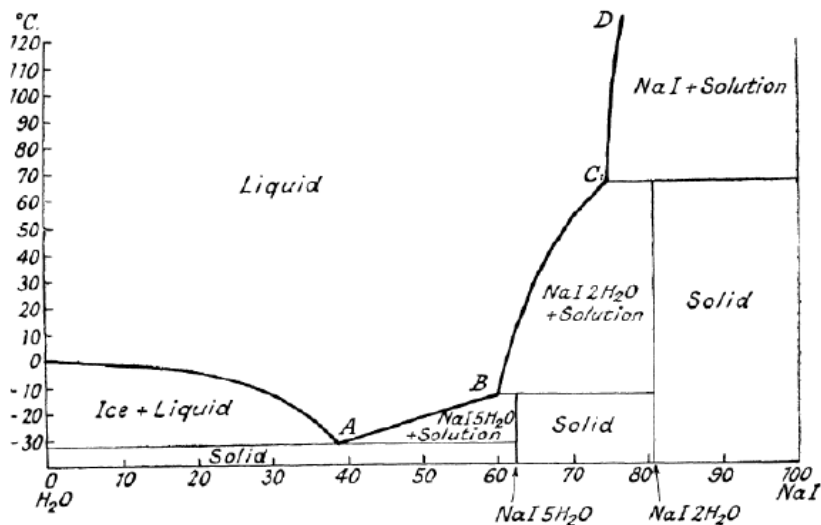


Figura A1.4 – Diagrama de fases do sistema iodeto de sódio e água [$NaI \cdot H_2O$] (PURDON e SLATER, 1946)

A Figura A1.5 apresenta o diagrama de fases do sistema $CaCl_2 \cdot H_2O$.

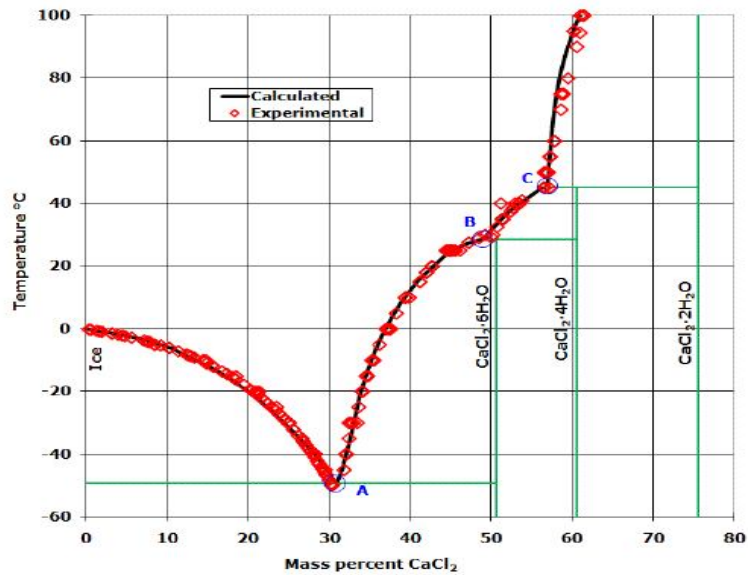


Figura A1.5 – Sistema cloreto de cálcio e água [CaCl₂-H₂O] (PHASEDIAGRAM, 2012)

Existem também sistemas que exibem um comportamento de solubilidade retrógrada que por vezes explica comportamentos estranhos em misturas de eletrólitos. A Figura A1.6 apresenta o diagrama de fases do sulfato de ferro II (FeSO₄) e água, onde a solubilidade retrógrada aparece. O mesmo comportamento aparece nos sistemas aquosos do sulfato de sódio (Na₂SO₄) e do sulfato de magnésio (MgSO₄).

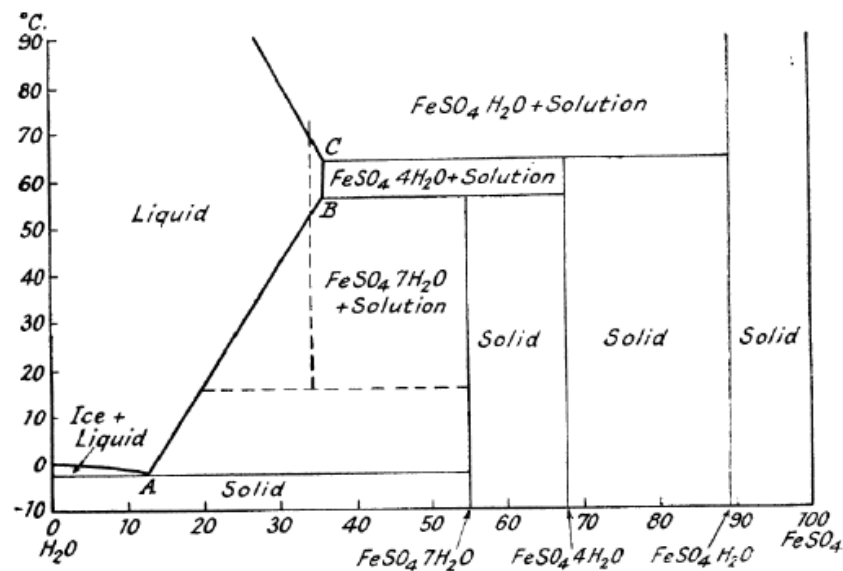


Figura A1.6 – Diagrama de fases do sistema sulfato de ferro II e água [FeSO₄-H₂O] (PURDON e SLATER, 1946)

Existem sistemas binários complexos onde há formação de hidratos e eutéticos intermediários ou não, como é o caso do sistema NaOH-H₂O mostrado na Figura A1.7.

Apesar da complexidade, o diagrama pode ser mais bem entendido se a análise for feita em cada campo isoladamente.

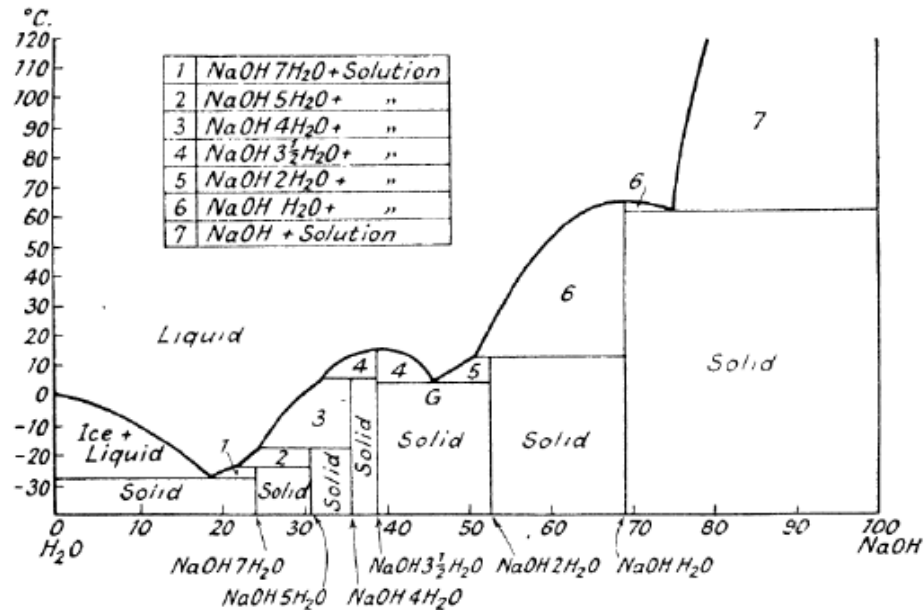


Figura A1.7 – Diagrama de fases do sistema NaOH-H₂O (PURDON e SLATER, 1946)

Os diagramas para sistemas binários podem ser utilizados em diversas aplicações práticas, quando se muda a temperatura ou a composição, seja pela adição de sal, pela adição ou remoção de água. Em geral, a variação da pressão não influencia os sistemas. Como exemplos podem-se citar:

- Estudo de cristalização por resfriamento ou evaporação, como é caso da separação de cloreto de sódio (NaCl) por evaporação forçada e produção de cloreto de potássio (KCl) por resfriamento adiabático a partir de uma salmoura contendo os respectivos sais solúveis.
- Purificação de cristais.
- Desidratação de sólidos cristalinos.
- Concentração pela remoção de gelo por crioseparação.

1.2 – Diagramas de três componentes

A exibição do equilíbrio de fases em sistemas ternários ou com três componentes pode ser feita em diagramas triangulares equiláteros ou retangulares. A Figura A1.8 representa um diagrama retangular mostrando o equilíbrio de soluções aquosas de cloreto de sódio (NaCl) na presença de outros sais: nitrato de sódio (NaNO₃), cloreto de potássio

(KCl), carbonato de sódio (Na_2CO_3), cloreto de magnésio (MgCl_2) e de ácido clorídrico (HCl) até o ponto invariante, com concentrações expressas em molalidade (m).

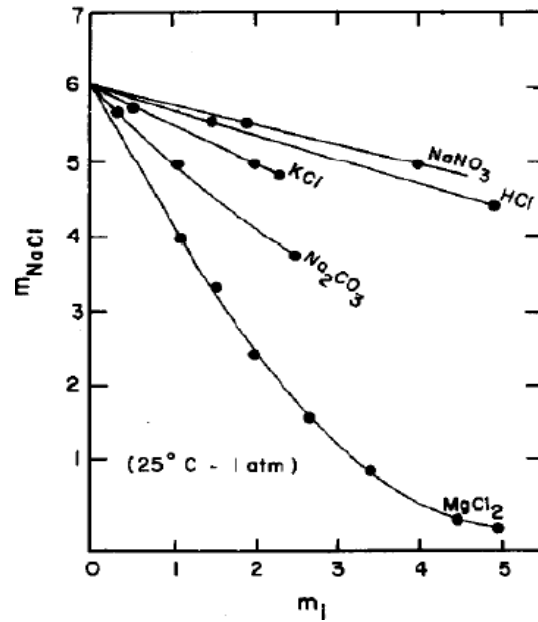


Figura A1.8 – Diagrama de solubilidade de NaCl na presença de outros compostos (WOOD, 1975)

O diagrama apresentado na Figura 11.1 é o do sistema KCl (silvita)-NaCl (halita)- H_2O em coordenadas retangulares e concentrações expressas em molalidade. A região inferior compreendida pelos eixos e pelas curvas representa a região de solução subsaturada com os dois sais na forma iônica K^+ , Na^+ e Cl^- .

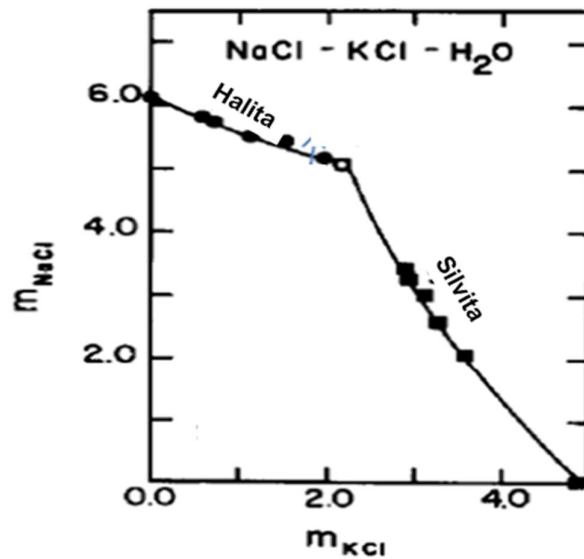


Figura 11.1 – Diagrama de fases do sistema KCl-NaCl- H_2O (WOOD, 1975)

A Figura A1.10 apresenta esse mesmo sistema para diferentes temperaturas em coordenadas retangulares sendo destacado o processo de separação do NaCl e do KCl por cristalização fracionada, beneficiando-se da diferença de solubilidade dos dois compostos em função da temperatura.

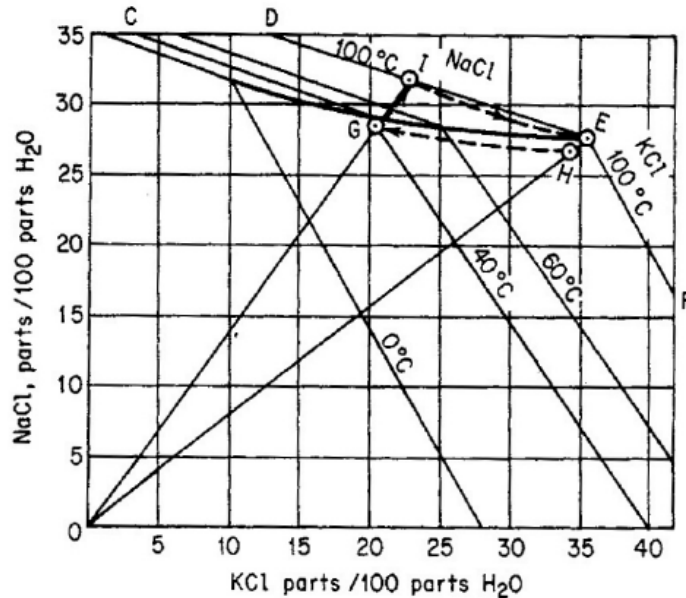


Figura A1.10 – Diagrama de fases do sistema NaCl-KCl-H₂O em função da temperatura (PERRY e GREEN, 1997)

Colocando-se uma solução diluída com 1 m de NaCl e 0,5 m de KCl para evaporar, quando a concentração atingir a solubilidade da halita esta irá cristalizar e assim continuará pela linha de saturação da halita até encontrar o ponto invariante (Ponto E). Se a evaporação continuar-se-á a deposição, mas simultânea de halita e silvita.

A Figura A1.11 apresenta o diagrama de fases do sistema KCl-MgCl₂-H₂O, no qual há existência do sal duplo carnalita (KCl.MgCl₂.6H₂O) e hidratos do MgCl₂ (MgCl₂.6H₂O, conhecido como bischofita). A região de existência desse hidrato é muito pequena e somente quando a presença de KCl também o for. Uma solução diluída com teor maior de KCl colocada para evaporar irá encontrar a linha de saturação de KCl e irá separá-lo da solução percorrendo essa linha de saturação (silvita) até o ponto invariante com a carnalita, quando então haverá a cristalização simultânea de silvita e carnalita.

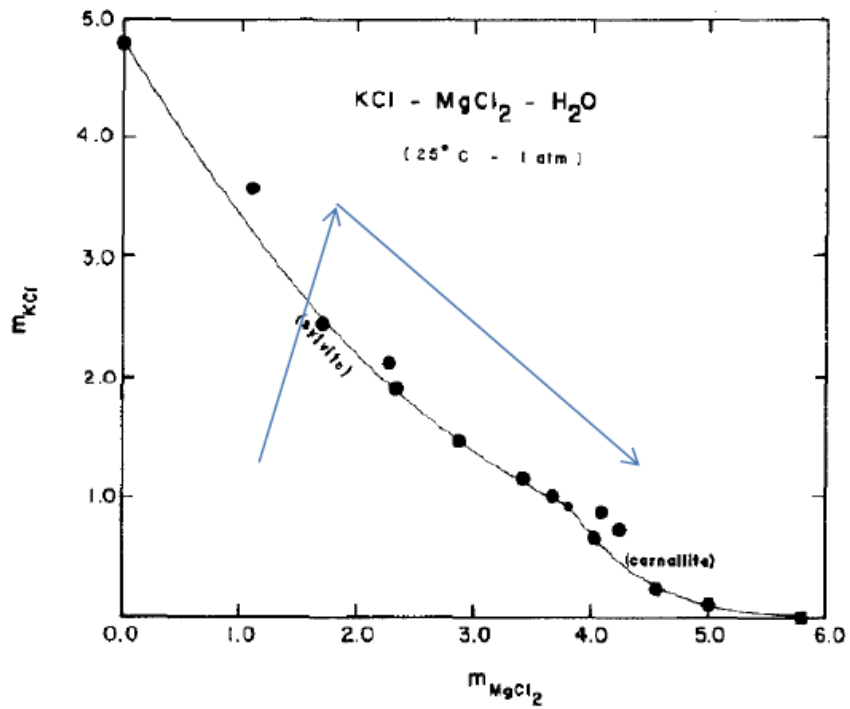


Figura A1.11 – Diagrama de fases do sistema KCl-MgCl₂-H₂O (WOOD, 1975)

A Figura A1.12 apresenta o diagrama KCl-MgCl₂-H₂O saturado de NaCl em função da temperatura. WÖHLK & SCHMITZ (1986) apresentam um processo de separação de KCl a partir de carnalita utilizando esse diagrama. A Figura A1.13 e a Figura A1.18 apresentam esses mesmos sistemas com mais detalhes.

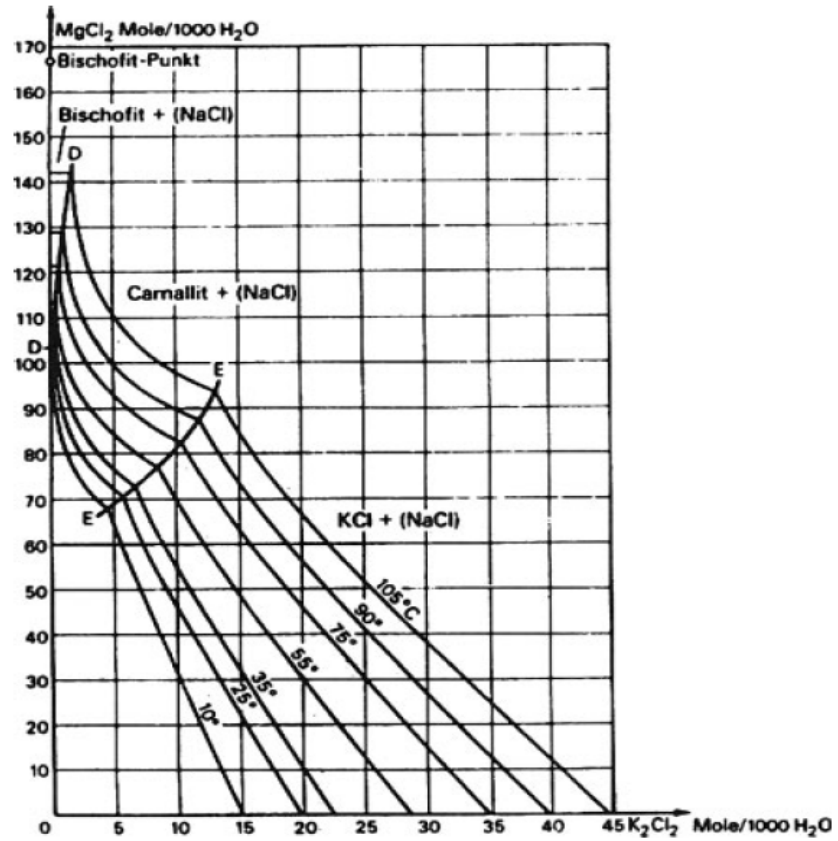


Figura A1.12 – Diagrama de fases do sistema KCl-MgCl₂-H₂O (HOFFMAN, 2004)

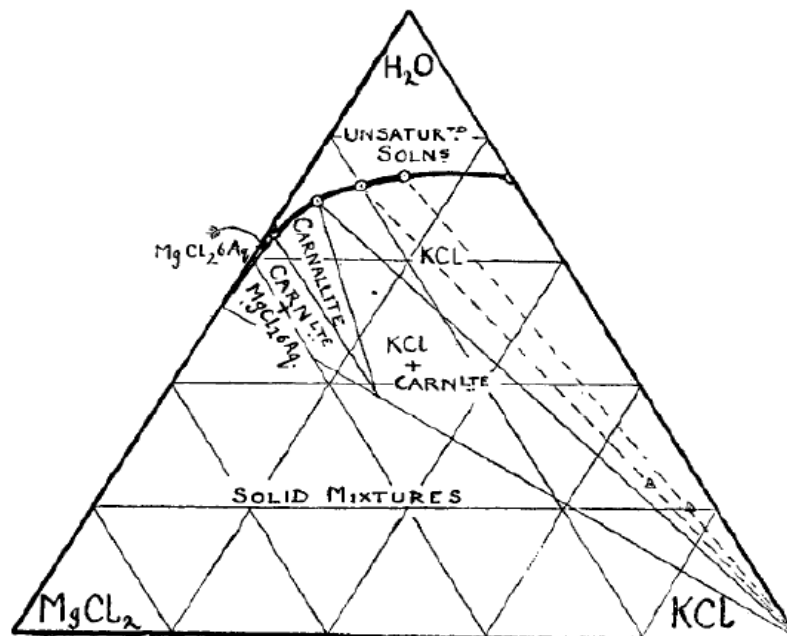


Figura A1.13 – Diagrama de fases do sistema KCl-MgCl₂-H₂O (LEE, 1923)

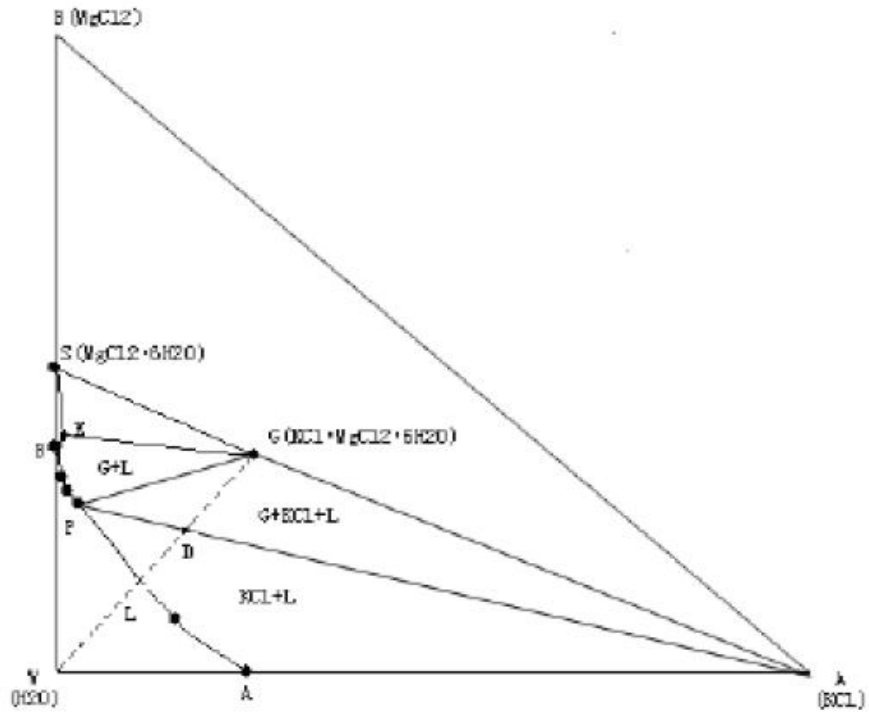


Figura A1.14 – Diagrama de fases do sistema KCl-MgCl₂-H₂O (ZHOU et al., 2002)

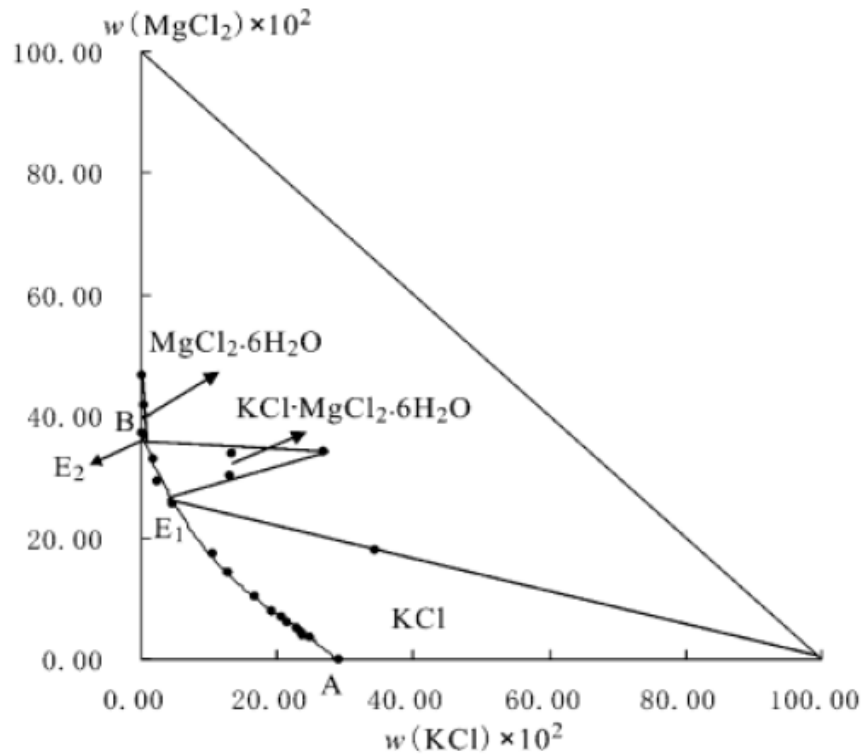


Figura A1.15 – Diagrama de fases para o sistema ternário KCl+MgCl₂+H₂O a 323K H₂O (LIGHTFOOT e PRUTTON, 1946)

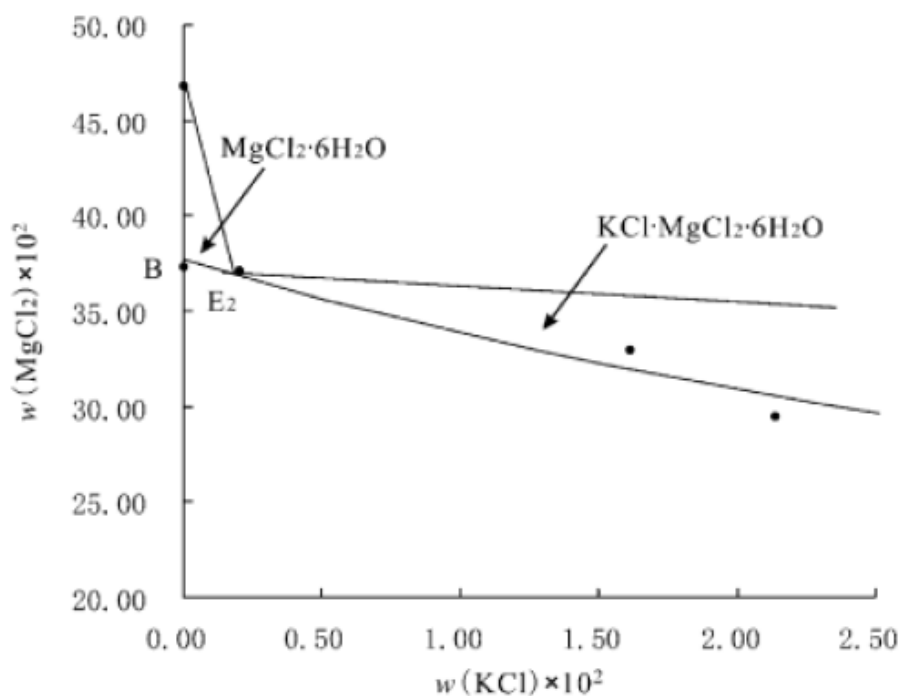


Figura A.16 – Diagramas do sistema KCl-MgCl₂-H₂O (LIGHTFOOT e PRUTTON, 1946)

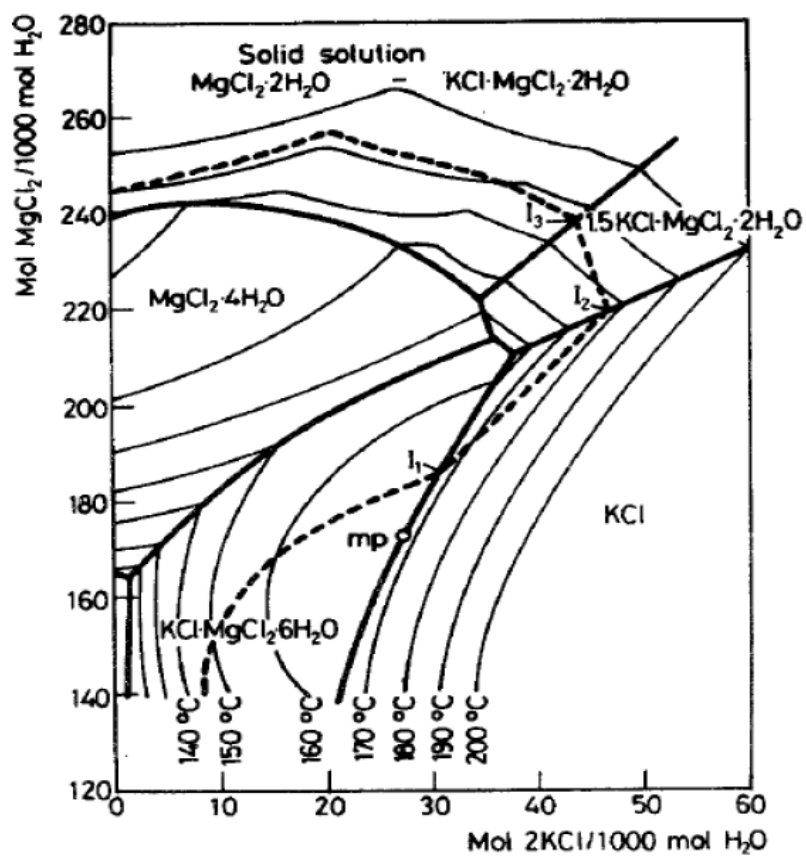


Figura A1.17 - Diagrama de fase do sistema KCl-MgCl₂-H₂O na parte rica em MgCl₂ de 120°C a 200°C segundo PENG (2011).

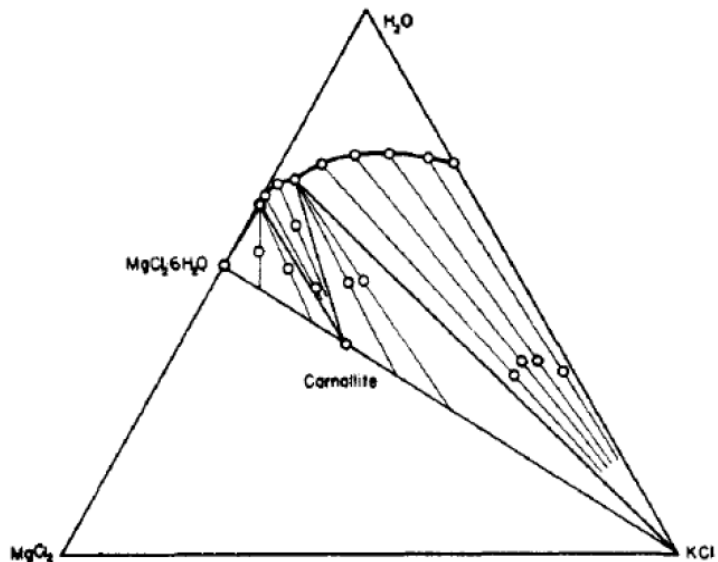


Figura A1.18 - Diagramas do sistema KCl-MgCl₂-H₂O a 35°C (BLASDALE, 1918)

A Figura A1.19 apresenta o sistema CaCl₂-MgCl₂-H₂O mostrando a presença dos sais duplos hidratados. Os caminhos percorridos numa evaporação seguirão a reta passando pela origem até o encontro com uma linha de saturação.

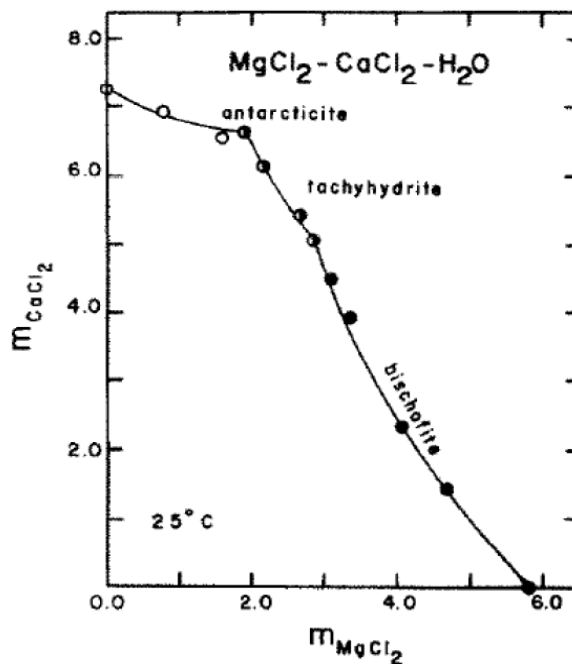


Figura A1.19 - Diagrama de fases do sistema CaCl₂-MgCl₂-H₂O (WOOD, 1975)

A Figura A1.20 apresenta esse mesmo sistema, mas para diferentes temperaturas mostrando os diferentes hidratos e sais duplos presentes. A Figura A1.20 até Figura A1.24 - mostram os mesmos sistemas.

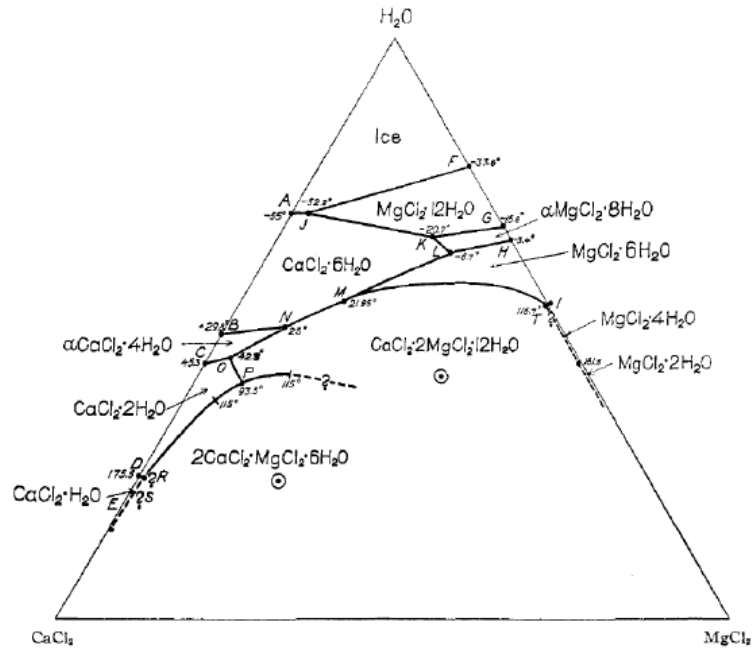


Figura A1.20 - Diagrama de fases do sistema $CaCl_2$ - $MgCl_2$ - H_2O para diferentes temperaturas (ASSARSON, 1950)

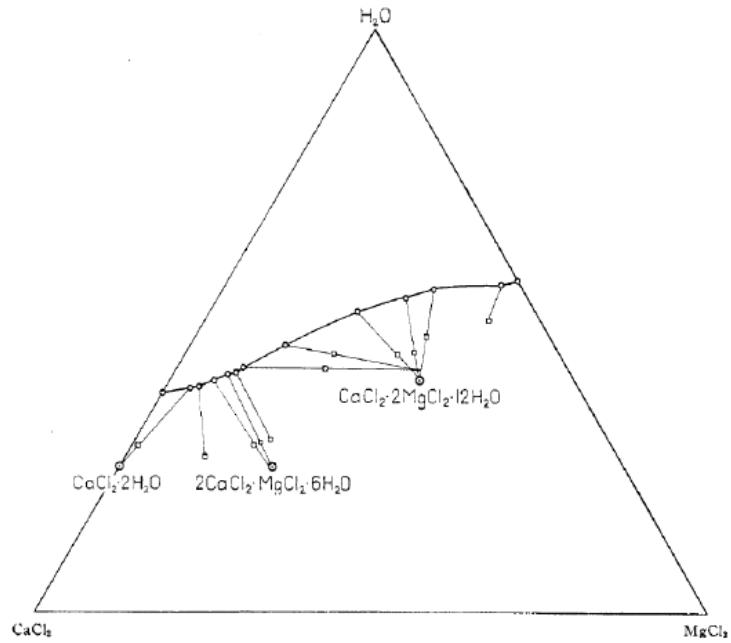


Figura A1.21 - Diagrama de fases do sistema $CaCl_2$ - $MgCl_2$ - H_2O a $110^\circ C$ (WOOD, 1975)

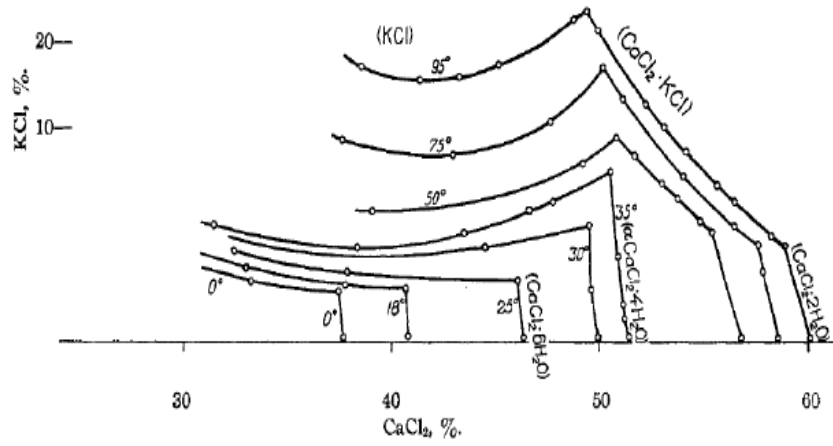


Figura A1.22 - Diagrama de fases do sistema $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ para altos teores de CaCl_2 (WOOD, 1975)

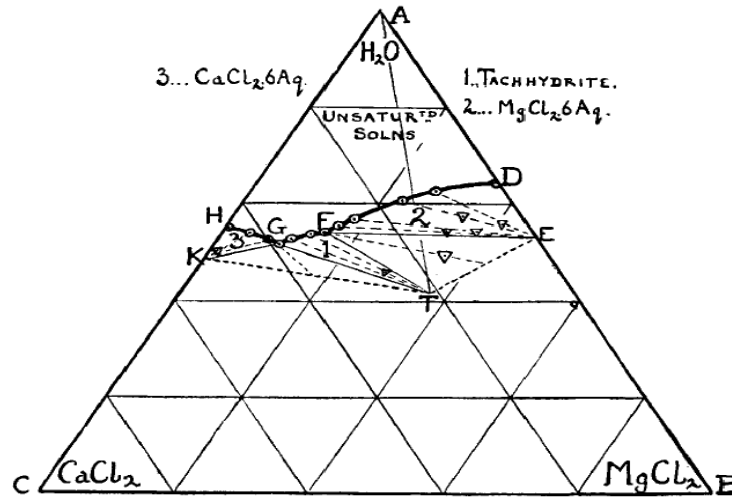


Figura A1.23 - Diagrama de fases do sistema $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (LEE, 1923)

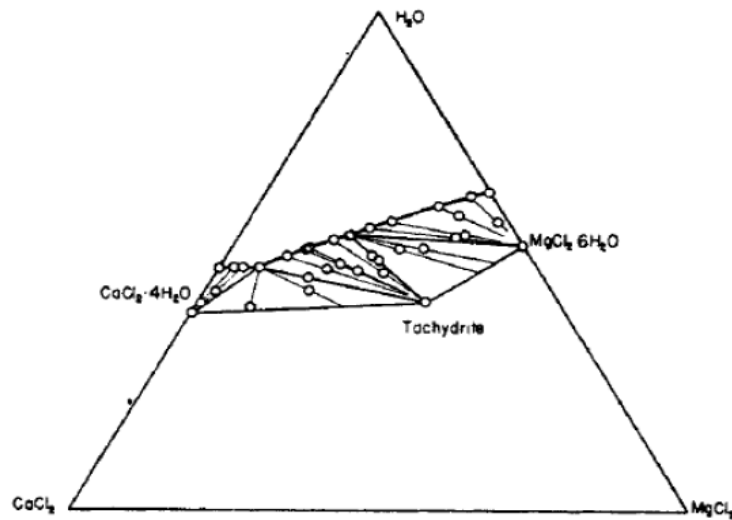


Figura A1.24 - Diagrama de fases do sistema $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 35°C (WOOD, 1975)

A Figura A1.25 - apresenta o sistema $\text{CaCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ mostrando a presença dos sais duplos hidratados. Os caminhos percorridos numa evaporação seguirão a reta passando pela H_2O até o encontro com uma linha de saturação. A Figura A1.25 - até Figura A1.28 - mostram o mesmo sistema em outras condições.

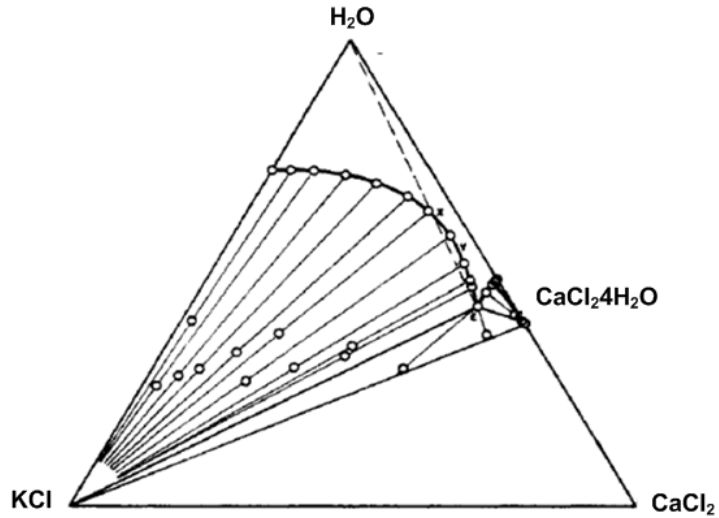


Figura A1.25 - Diagrama de fases do sistema $\text{CaCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ a 35°C (WOOD, 1975)

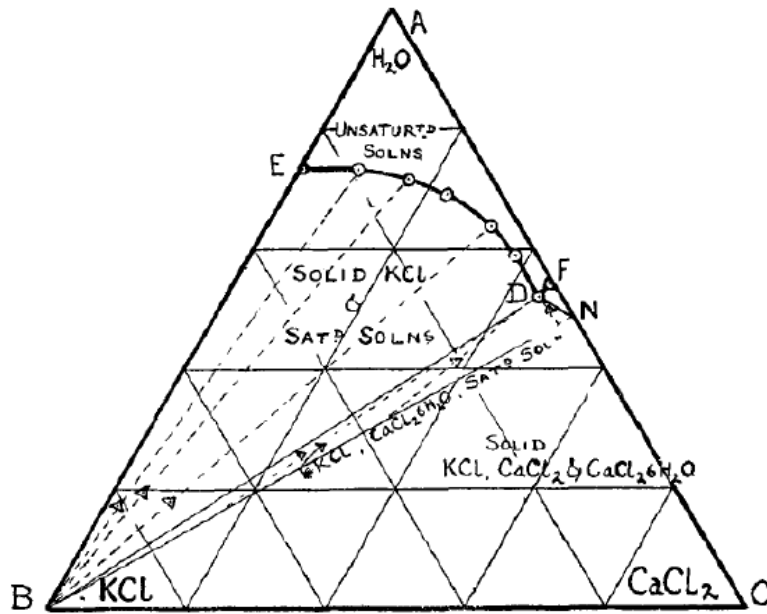


Figura A1.26 - Diagrama de fases do sistema $\text{CaCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ (LEE, 1923)

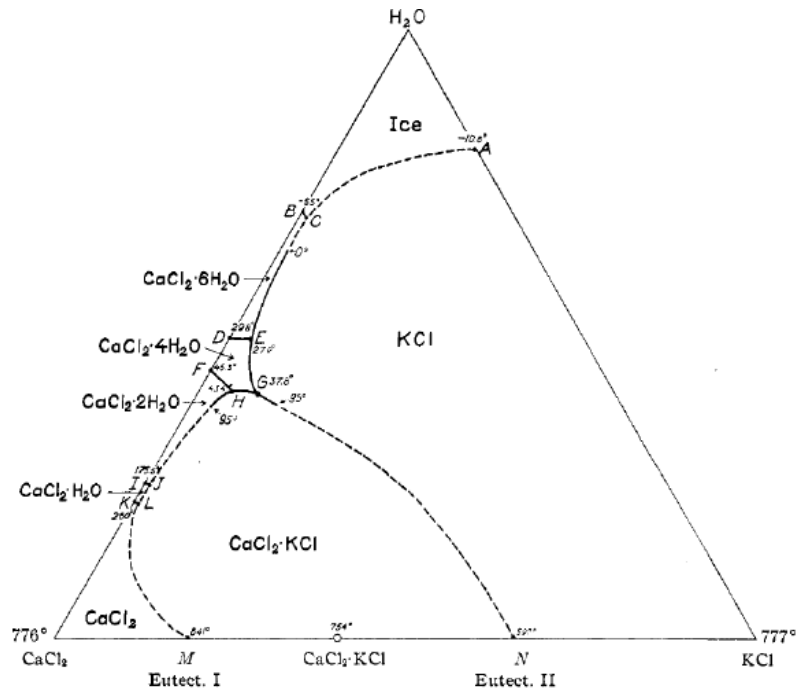


Figura A1.27 - Diagrama de fases do sistema $\text{CaCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ para diferentes temperaturas (ASSARSSON,1950)

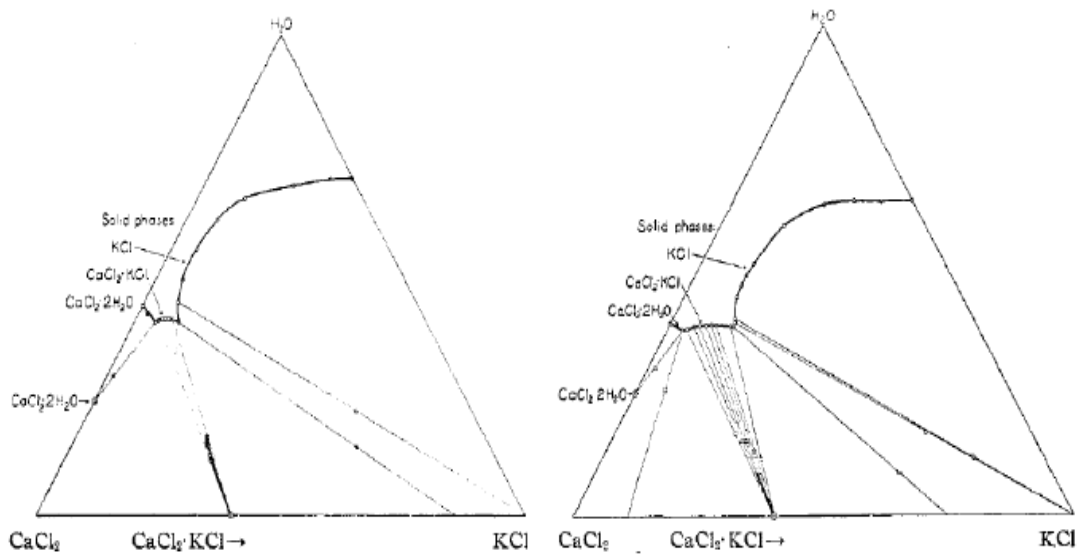


Figura A1.28 - Diagrama de fases do sistema $\text{CaCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ a 50°C e a 95°C (ASSARSSON, 1950)

A Figura A1.29 - apresenta o sistema ternário $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ com seu hidrato. Seu uso é o mesmo dos descritos anteriormente.

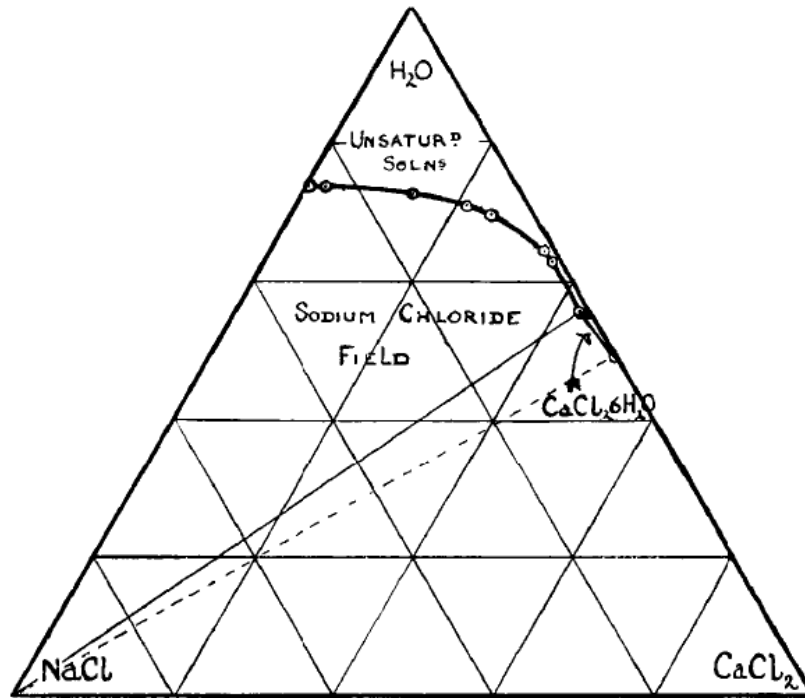


Figura A1.29 - Diagrama de fases para o sistema NaCl-CaCl₂-H₂O (LEE, 1923)

A representação dos sistemas com mais de três componentes é mais complexa e tem diversas formas de abordagem. Quando há sais com íons comuns às formas propostas por JANECKE e BLASDALE são as mais utilizadas (BLASDALE, 1918, 1920, 1927). Uma representação muito interessante e prática é a chamada projeção de Janecke. Nela o solvente é eliminado da representação ou mais precisamente seu eixo de variação é perpendicular à base que é formada em seus vértices pelos sais presentes no sistema.

Para sistemas com um anion e três cátions é possível sobrepor os eixos de dois sais e trabalhar com os mesmos diagramas ternários. A Figura A1.30 -, Figura A1.31 - e Figura A1.32 - apresentam esses diagramas.

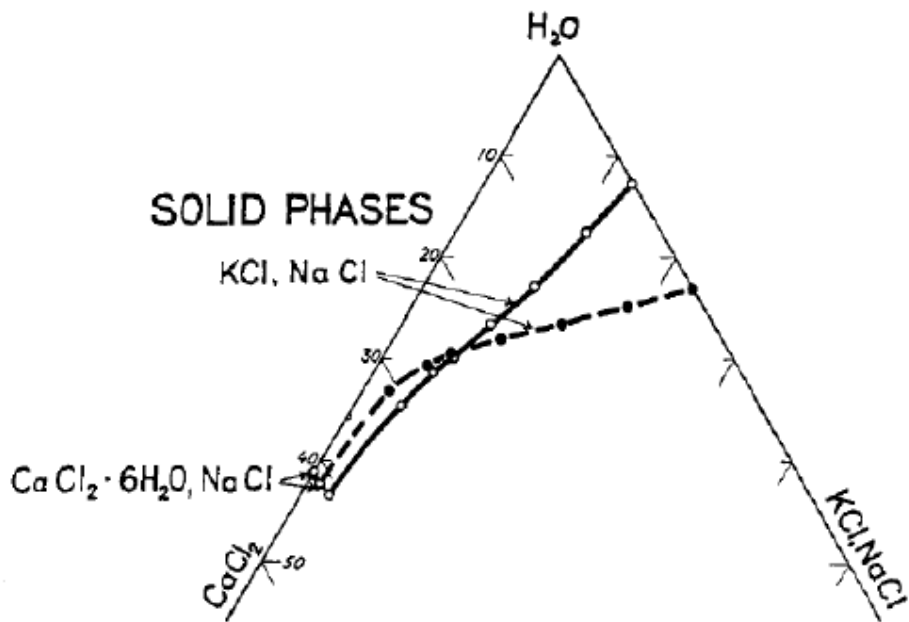


Figura A1.30 - Diagrama de fases para o sistema $\text{CaCl}_2\text{-KCl-NaCl-H}_2\text{O}$ a 18°C . Linha cheia representa a projeção no plano $\text{CaCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$; linha pontilhada representa a projeção no plano $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ (Blasdale, 1918, 1920, 1927)

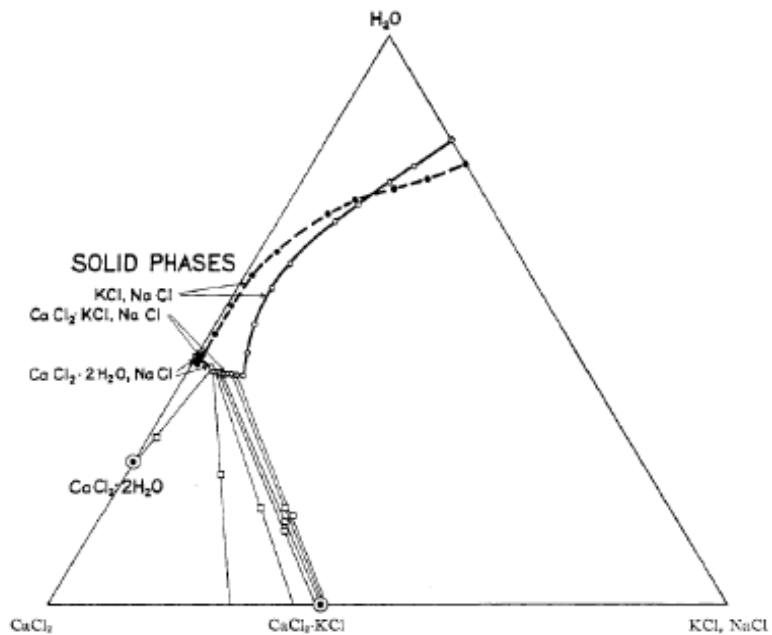


Figura A1.31 - Diagrama de fases para o sistema $\text{CaCl}_2\text{-KCl-NaCl-H}_2\text{O}$ a 50°C . Linha cheia representa a projeção no plano $\text{CaCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$; linha pontilhada representa a projeção no plano $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ (Blasdale, 1918, 1920, 1927)

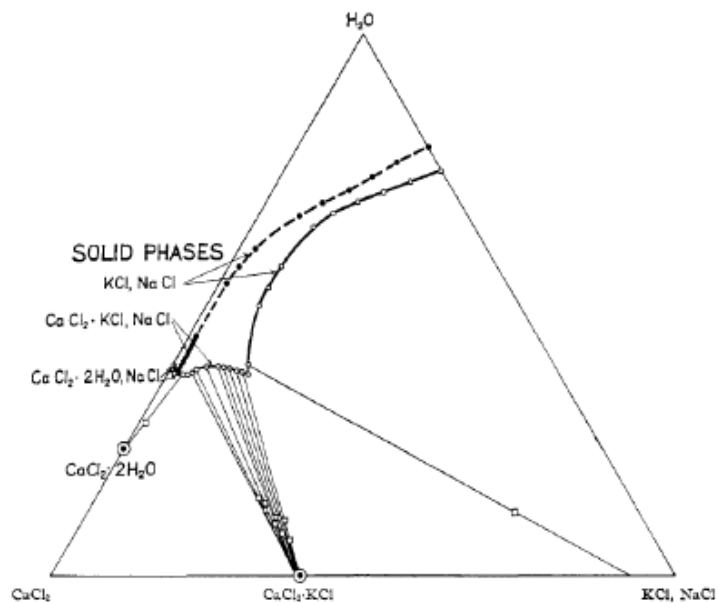


Figura A1.32 - Diagrama de fases para o sistema $\text{CaCl}_2\text{-KCl-NaCl-H}_2\text{O}$ a 95°C . Linha cheia representa a projeção no plano $\text{CaCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$; linha pontilhada representa a projeção no plano $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ (Blasdale, 1918, 1920, 1927)

Outra forma de representar o sistema é eliminando o solvente, água, fazendo assim com que somente as fases sólidas apareçam em suas respectivas áreas. A Figura A1.33 representa essa projeção.

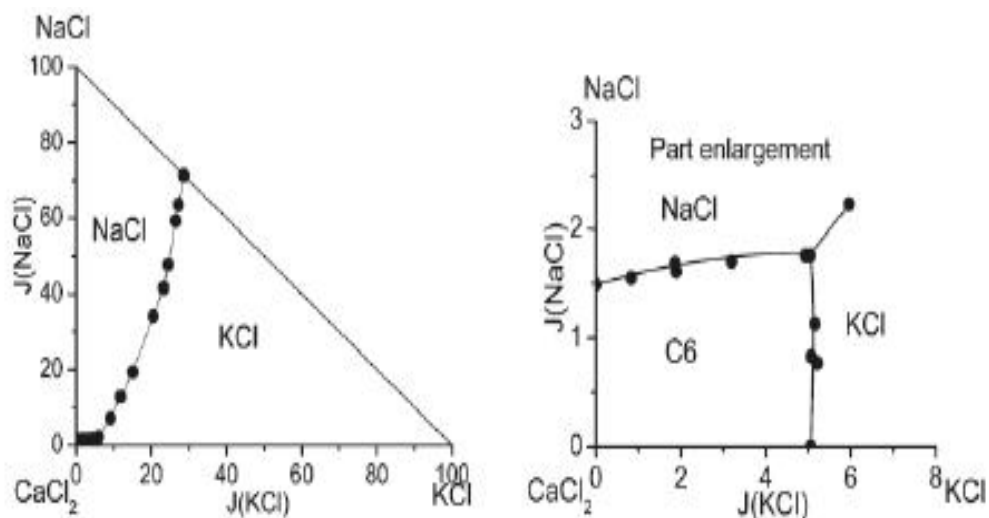


Figura A1.33 – Diagrama de fases na projeção de Janecke

A Figura A1.34 apresenta o diagrama de Janecke para o sistema $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Os números se referem ao caminho da evaporação ao longo de campos bivariantes que definem as curvas univariantes. A reta perpendicular ao triângulo pelo ponto 1

representa a diluição (para cima) ou evaporação (para baixo) da solução com as respectivas concentrações de sal. Como está na região de existência da halita sólida, está sairá da solução e a linha descera até encontrar a linha bivariante da halita e silvita, quando os dois sais cristalizarão simultaneamente. Continuando a evaporação, haverá a cristalização de carnalita e halita pela linha bivariante da halita e carnalita até encontrar a linha da bischofita e carnalita, quando ocorrerá também sua cristalização até encontrar a linha invariante da bischofita.

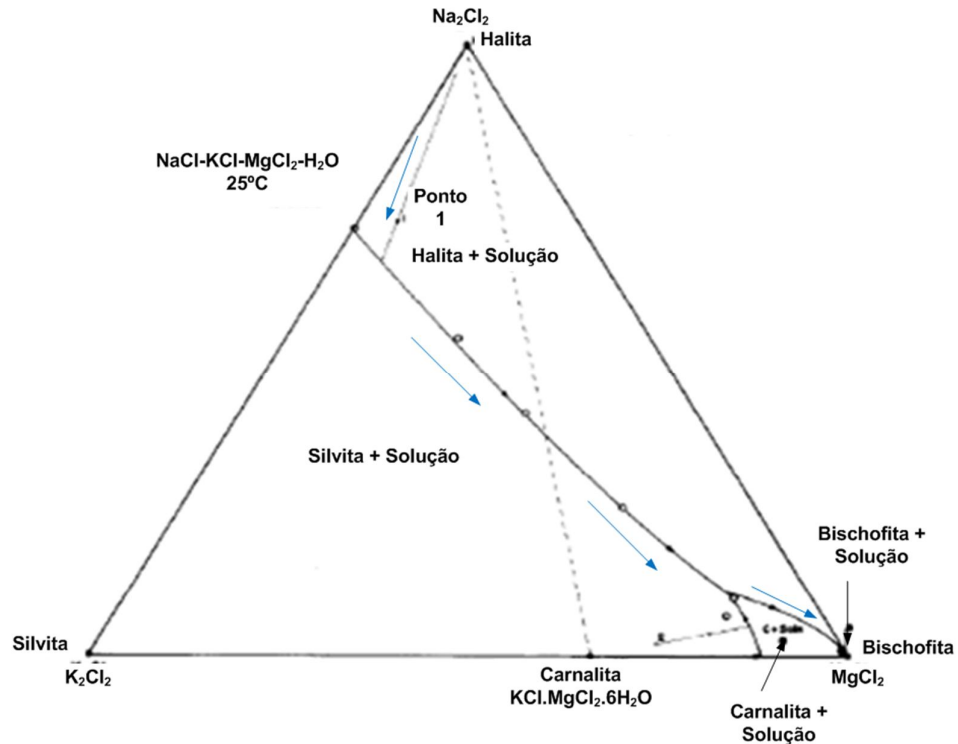


Figura A1.34 – Diagrama de fases do sistema NaCl-KCl-MgCl₂-H₂O a 25°C Segundo a projeção de Janecke. (WOOD, 1975)

Para o caso de mais compostos FLATT (1952) apresenta diversas formas de representação de maneira bastante detalhada. Wibowo e colaboradores tem trabalhado bastante na síntese de processo usando a representação espacial e as devidas projeções de interesse (WIBOWO et al., 2002).

Para sistemas com mais ânions, a representação retangular de Janecke torna-se conveniente. A Figura A1.35 apresenta um exemplo dessa projeção.

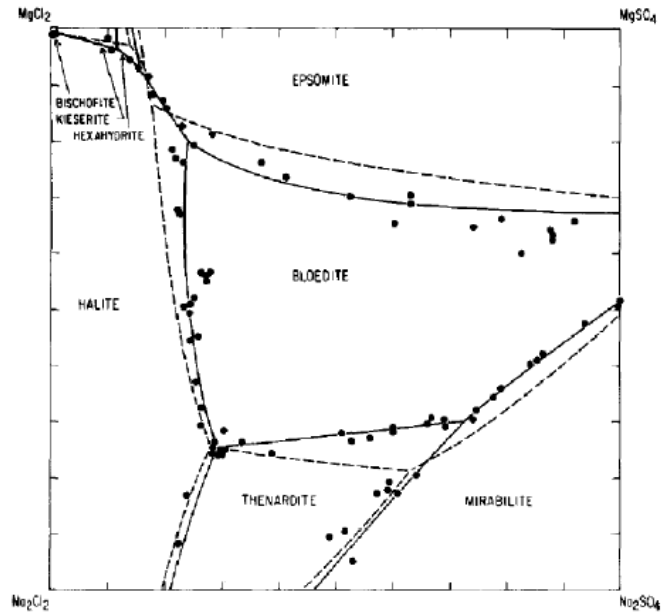


Figura A1.35 – Diagrama de fases para o sistema NaCl-MgCl₂-Na₂SO₄-MgSO₄-H₂O (HARVIE e HARVIE e WEARE, 1980)

Para o sistema de interesse NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O, o diagrama tetraédrico segundo projeção espacial de Janecke mostrado na Figura A1.36 é bastante útil na formulação e entendimento dos fenômenos que ocorrem na evaporação de soluções que contêm esses sais. Nele o solvente, água, não aparece, pois o interesse está nas fases sólidas presentes. A Figura A1.36 não está em escala, pois a região de alto teor de CaCl₂ é muito pequena e não apareceria no tetraedro.

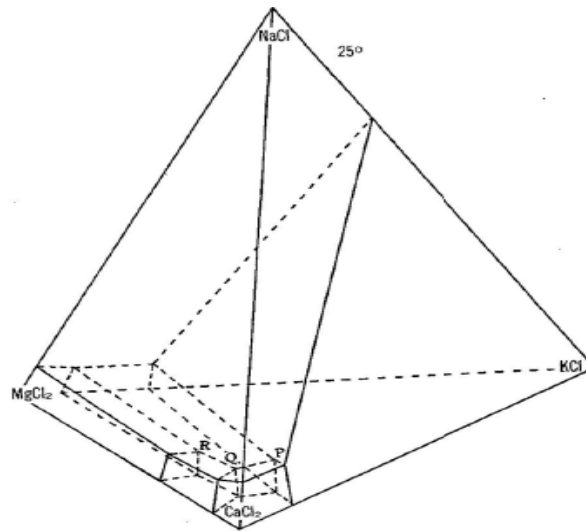


Figura A1.36 – Diagrama tetraédrico de Janecke representando o sistema NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O a 25°C sem escala (BLASDALE, 1927)

O interessante nessa representação é que se podem dividir as regiões por poliedros onde estão em equilíbrio os compostos, os hidratos e os sais duplos. Os poliedros que contém os vértices possuem soluções em equilíbrio com os sais puros sendo que os planos comuns a dois poliedros possuem soluções em equilíbrio com dois sais, ou um sal duplo, e assim por diante. Localizando um ponto de determinada concentração, se ele pertencer ao interior de um poliedro, o sal em equilíbrio cristalizará e o percurso será o de manter as outras concentrações constantes, ou seja, perpendicularmente à face oposta. Ao encontrar um plano de um poliedro vizinho, haverá a cristalização de dois sais percorrendo o caminho mantendo as outras duas concentrações constantes, até encontrar uma aresta de um poliedro. Nesse ponto haverá cristalização de três sais ou de dois sais duplos ou um sal simples e um sal duplo, e o caminho percorrido será ao longo dessa aresta até encontrar um ponto bivariante onde haverá cristalização de outro sal. O processo termina num ponto invariante, ou num vértice.

ANEXO II

Valores das constantes para determinação dos parâmetros de Pitzer

$A^\Phi, \beta_i^{(0)}, \beta_i^{(1)}, \beta_i^{(2)}, C_i^{(\Phi)}, \theta$ e ψ em função da temperatura

Tabela A2.1 – Valores das constantes para determinação dos parâmetros A^ϕ , $\beta_i^{(0)}$, $\beta_i^{(1)}$, $\beta_i^{(2)}$, $C_i^{(0)}$, θ e ψ em função da temperatura (SPENCER, 1990)

Parâmetros para cálculo das variáveis do modelo	a1	a2	a6	a9	a3	a4
A^ϕ	8,66E+01	8,49E-02	-8,89E-05	4,88E-08	-1,32E+03	-1,76+01
$\beta_{KCl}^{(0)}$	2,66E+01	9,93E-03	-3,62E-06	-6,28E-11	-7,56E+02	-4,67E+00
$\beta_{KCl}^{(1)}$	1,70E+03	1,22E+00	-9,99E-04	4,05E-07	-3,29E+04	-3,29E+02
C_{KCl}^ϕ	-3,28E+00	-1,27E-03	4,71E-07	1,12E-11	9,08E+01	5,81E-01
$\beta_{NaCl}^{(0)}$	7,87E+00	-8,39E-03	1,44E-05	-8,78E-09	-4,97E+02	-8,21E-01
$\beta_{NaCl}^{(1)}$	8,67E+02	6,06E-01	-4,80E-04	1,89E-07	-1,70E+04	-1,67E+02
C_{NaCl}^ϕ	1,71E+00	2,33E-03	-2,47E-06	1,22E-09	-1,36E+00	-3,88E-01
$\beta_{MgCl2}^{(0)}$	3,14E+02	2,62E-01	-2,46E-04	1,16E-07	-5,53E+03	-6,22E+01
$\beta_{MgCl2}^{(1)}$	-3,18E+04	-2,87E+01	2,79E-02	-1,33E-05	5,24E+05	6,41E+03
C_{MgCl2}^ϕ	5,95E-02	-2,50E-04	2,42E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
$\beta_{CaCl2}^{(0)}$	-5,63E+01	-3,01E-02	1,06E-05	3,33E-09	1,12E+03	1,07E+01
$\beta_{CaCl2}^{(1)}$	3,48E+00	-1,54E-02	3,18E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
C_{CaCl2}^ϕ	2,64E+01	2,47E-02	-2,48E-05	1,22E-08	-4,18E+02	-5,35E+00
$\beta_{MgSO4}^{(0)}$	1,68E+00	-5,51E-03	5,97E-07	1,57E-08	-2,24E+02	6,59E-02
$\beta_{MgSO4}^{(1)}$	1,48E+00	6,27E-03	5,41E-06	8,84E-08	-1,32E+03	3,06E-01
$\beta_{MgSO4}^{(2)}$	1,88E+02	-1,04E+00	1,22E-03	3,50E-06	8,98E+04	-6,79E+01
C_{MgSO4}^ϕ	2,23E-01	-6,10E-04	-1,00E-09	-1,10E-09	4,27E+01	-1,79E-02
$\beta_{K2SO4}^{(0)}$	-7,57E-01	2,53E-03	3,65E-08	5,31E-10	-1,08E+00	-1,25E-03
$\beta_{K2SO4}^{(1)}$	1,95E+00	-4,00E-03	3,55E-07	1,67E-08	2,67E+01	-4,79E-02
C_{K2SO4}^ϕ	7,00E-04	4,80E-05	9,00E-09	3,26E-10	-7,68E+00	2,84E-03
$\beta_{Na2SO4}^{(0)}$	-1,27E+00	4,43E-03	-3,50E-09	-9,28E-10	1,43E+01	-5,84E-03
$\beta_{Na2SO4}^{(1)}$	-1,39E+00	1,08E-02	-1,83E-07	-4,50E-09	9,33E+01	-1,68E-01
C_{Na2SO4}^ϕ	2,12E-01	-7,23E-04	0,00E+00	-1,14E-10	4,35E+00	-1,86E-03
$\beta_{CaSO4}^{(0)}$	7,95E-02	-1,22E-04	5,00E-06	6,70E-09	-1,52E+02	-6,89E-03
$\beta_{CaSO4}^{(1)}$	2,89E+00	7,43E-03	5,29E-06	-1,02E-07	-2,09E+03	1,35E+00
$\beta_{CaSO4}^{(2)}$	-5,70E+01	-1,03E-02	-2,24E-04	3,53E-07	5,79E+03	-1,84E+00
C_{CaSO4}^ϕ	3,30E-02	-1,53E-04	8,97E-07	1,57E-09	1,10E+00	-1,28E-02
θ_{NaK}^0	-1,82E+01	-3,69E-03	0,00E+00	0,00E+00	6,12E+02	3,03E+00
θ_{NaMg}^0	7,00E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
θ_{KMg}^0	1,17E-01	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
θ_{CaK}^0	2,37E+00	-4,54E-03	0,00E+00	0,00E+00	-2,85E+02	0,00E+00
θ_{CaNa}^0	3,00E-02	-1,90E-05	0,00E+00	9,50E-10	-2,50E+00	1,30E-03
θ_{CaMg}^0	5,31E+00	-6,34E-03	0,00E+00	0,00E+00	-9,83E+02	0,00E+00
θ_{ClSO4}^0	7,00E-02	0,00E+00	0,00E+00	-7,80E-10	-1,00E+00	0,00E+00
Ψ_{KCaCl}	-5,93E-02	2,54E-04	0,00E+00	0,00E+00	-1,34E+01	0,00E+00
Ψ_{NaCaCl}	-7,64E+00	-1,30E-02	1,11E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,85E+00
Ψ_{NaKCl}	6,34E+00	1,47E-03	0,00E+00	0,00E+00	-2,04E+02	-1,09E+00

Ψ_{MgCaCl}	4,16E+01	1,30E-02	0,00E+00	0,00E+00	-9,82E+02	-7,41E+00
Ψ_{KNaSO4}	-5,63E-02	1,41E-03	2,30E-08	-2,11E-08	-2,57E+02	1,85E-01
Ψ_{MgNaSO4}	-1,21E-01	5,24E-04	-5,39E-07	-4,39E-10	-1,72E+01	1,26E-02
Ψ_{KMgSO4}	-1,18E-01	-4,78E-05	-3,27E-07	-9,37E-10	3,34E+01	-8,84E-03
Ψ_{KCaSO4}	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Ψ_{NaCaSO4}	-8,08E-02	4,66E-03	5,55E-06	-1,41E-07	-1,09E+03	9,70E-01
Ψ_{MgCaSO4}	2,40E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Ψ_{ClSO4K}	6,08E-02	-1,82E-04	-2,15E-08	-3,28E-10	5,22E+00	-3,01E-03
Ψ_{ClSO4Na}	2,55E-02	-6,14E-05	-9,00E-09	3,04E-10	-8,90E-01	-2,28E-03
Ψ_{ClSO4Mg}	5,87E-02	-8,97E-05	4,70E-08	6,50E-11	-2,41E+01	4,35E-03
Ψ_{ClSO4Ca}	-2,63E-02	-9,46E-05	-3,13E-07	-1,28E-09	2,94E+01	-6,49E-03

ANEXO III

Resultados da aplicação do modelo de Pitzer e Harvie para os sistemas NaCl-H₂O, KCl-H₂O e MgCl₂-H₂O a 20°C

Tabela A3.1 – Resultados da aplicação do Modelo de Pitzer e Harvie para os sistemas NaCl-H₂O, KCl-H₂O e MgCl₂-H₂O a 20°C

Sistema	SI _i	IP _i	K _{sp}	MM _i (g/mol)	m _i (g/1000 g H ₂ O)	ω _i	m _i (mol/ kg H ₂ O)	m _{Na} (mol/ kg H ₂ O)	m _K (mol/ kg H ₂ O)	m _{Mg} (mol/ kg H ₂ O)	m _{Cl} (mol/ kg H ₂ O)	Σm _j (mol/ kg H ₂ O)	ε ₁₀₀₀	B Parâmetro	C Parâmetro
NaCl-H ₂ O	1,012	36,33	37,63	58,44	35,50	0,262	6,07	6,07	-	-	6,07	12,15	83,71	6971	26
KCl-H ₂ O	1,000	5,53	5,53	74,55	31,00	0,237	4,16	-	4,16	-	4,16	8,32	83,71	6971	26
MgCl ₂ -H ₂ O	1,005	45.346	45.098	95,21	54,60	0,353	5,73	-	-	5,73	11,47	17,20	83,71	6971	26

Sistema	ε	β ⁰ _i	β ¹ _i	C ^φ _i	A ^φ	I	Z Parâmetro	F Função	X Parâmetro	g(X) Função	g'(X) Função
NaCl-H ₂ O	80,200	0,073	0,275	0,002	0,389	6,07	12,15	-1,252	4,93	0,079	-0,072
KCl-H ₂ O	80,200	0,045	0,200	-0,001	0,389	4,16	8,32	-1,109	4,08	0,110	-0,093
MgCl ₂ -H ₂ O	80,200	0,354	1,742	0,007	0,389	17,20	22,94	-1,619	8,30	0,029	-0,029

Sistema	B ^φ	B	B'	C	φ	lnγ _{Na⁺}	lnγ _{K⁺}	lnγ _{Mg⁺²}	lnγ _{Cl⁻}	γ _{Na⁺}	γ _{K⁺}	γ _{Mg⁺²}	γ _{Cl⁻}	a _{Na⁺}	a _{K⁺}	a _{Mg⁺²}	a _{Cl⁻}	a _{H₂O}
NaCl-H ₂ O	0,075	0,094	-0,003	0,001	1,277	-0,008	-	-	-0,008	0,99	-	-	0,99	6,03	-	-	6,03	0,756
KCl-H ₂ O	0,049	0,067	-0,004	0,000	0,958	-	-0,57	-	-0,570	-	0,565	-	0,57	-	2,35	-	2,35	0,866
MgCl ₂ -H ₂ O	0,354	0,404	-0,003	0,002	3,606	-	-	3,782	3,510	-	-	43,92	33,45	-	-	252	384	0,327

Tabela A3.2 – Resultados da aplicação do Modelo de Pitzer e Harvie para sistema binários a 293K

Sistema	m _i , Molalidades pelo modelo de Pitzer e Harvie (mol/kg H ₂ O)	m _i , Molalidades por Perry, 1997 (mol/kg H ₂ O)	Variações entre Molalidades	
NaCl-H ₂ O		6,14	6,13	0,0%
KCl-H ₂ O		4,16	4,16	1,0%
MgCl ₂ -H ₂ O		5,73	5,72	0,0%

Onde

i: NaCl, KCl, MgCl₂
ou CaCl₂ e

j: Na⁺, K⁺, Mg⁺² ou
Cl⁻

ANEXO IV

**Resultados da aplicação do modelo de Pitzer e Harvie para os
ensaios com polpas sintéticas a 20°C**

Tabela A4.1 – Resultados da aplicação do modelo de Harvie para os filtrados obtidos com as polpas sintéticas a 20°C

	SI_{KCl}	SI_{NaCl}	$SI_{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$	$SI_{CaCl_2 \cdot 6H_2O}$	PI_{KCl}	PI_{NaCl}	$PI_{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$	$PI_{CaCl_2 \cdot 6H_2O}$	KCl (g /100 g H ₂ O)	NaCl (g /100 g H ₂ O)	MgCl ₂ (g /100 g H ₂ O)	CaCl ₂ (g /100 g H ₂ O)	ω_{KCl}	ω_{NaCl}	ω_{MgCl_2}	ω_{CaCl_2}	m_{KCl} (mol/ kg H ₂ O)	m_{NaCl} (mol/ kg H ₂ O)	m_{MgCl_2} (mol/ kg H ₂ O)	m_{CaCl_2} (mol/ kg H ₂ O)	m_{Na} (mol/ kg H ₂ O)
Filtrado Ensaio 1	0,26	1,02	0,00	0,00	1,46	36,67	23	19,09	2,02	20,20	3,32	6,88	0,015	0,153	0,025	0,052	0,27	3,46	0,35	0,62	3,46
Filtrado Ensaio 2	0,90	1,01	0,00	0,02	4,99	36,18	111	83,44	4,05	10,00	6,63	13,76	0,030	0,074	0,049	0,102	0,54	1,71	0,70	1,24	1,71
Filtrado Ensaio 3	1,03	1,01	0,01	0,03	5,68	36,12	228	158,71	3,52	6,81	8,29	17,21	0,026	0,050	0,061	0,127	0,47	1,17	0,87	1,55	1,17
Filtrado Ensaio 4	1,04	1,01	0,03	0,24	5,72	36,24	1245	1139,56	1,65	1,75	8,25	34,41	0,011	0,012	0,056	0,236	0,22	0,30	0,87	3,10	0,30
Filtrado Ensaio 5	0,92	0,83	0,82	1,07	5,06	29,78	37153	5030,82	0,40	0,23	27,50	23,50	0,000	0,000	0,029	0,088	0,05	0,04	2,89	2,12	0,04

	$\sum m_i$ (mol/ kg H ₂ O)	ϵ_{1000}	B Parâmetro	C Parâmetro	ϵ	β^0_{KCl}	β^0_{NaCl}	$\beta^0_{MgCl_2}$	$\beta^0_{CaCl_2}$	β^1_{KCl}	β^1_{NaCl}	$\beta^1_{MgCl_2}$	$\beta^1_{CaCl_2}$	C^{ϕ}_{KCl}	C^{ϕ}_{NaCl}	$C^{\phi}_{MgCl_2}$	$C^{\phi}_{CaCl_2}$	A^{ϕ}	I	Z Parâmetro	X Parâmetro
Filtrado Ensaio 1	10,36	83,71	6971	26,21	80,20	0,045	0,073	0,354	0,302	0,200	0,275	1,742	1,691	-0,001	0,002	0,007	-0,001	0,389	6,63	11,33	5,15
Filtrado Ensaio 2	10,32	83,71	6971	26,21	80,20	0,045	0,073	0,354	0,302	0,200	0,275	1,742	1,691	-0,001	0,002	0,007	-0,001	0,389	8,06	12,25	5,68
Filtrado Ensaio 3	10,54	83,71	6971	26,21	80,20	0,045	0,073	0,354	0,302	0,200	0,275	1,742	1,691	-0,001	0,002	0,007	-0,001	0,389	8,90	12,96	5,97
Filtrado Ensaio 4	12,94	83,71	6971	26,21	80,20	0,045	0,073	0,354	0,302	0,200	0,275	1,742	1,691	-0,001	0,002	0,007	-0,001	0,389	12,42	16,91	7,05
Filtrado Ensaio 5	15,20	83,71	6971	26,21	80,20	0,045	0,073	0,354	0,302	0,200	0,275	1,742	1,691	-0,001	0,002	0,007	-0,001	0,389	15,11	20,21	7,77

	$\Phi_{K,Na}^{\phi}$	Ψ_{NaKCl}	$\theta_{Na,Mg}^1$	$\Phi_{Na,Mg}$	$\Phi'_{Na,Mg}$	$\Phi_{Na,Mg}^{\phi}$	Ψ_{NaMgCl}	Ψ_{KMgCl}	$\theta_{K,Ca}^0$	$\theta_{K,Ca}^1$	$\Phi_{K,Ca}$	$\Phi'_{K,Ca}$	$\Phi_{K,Ca}^{\phi}$	Ψ_{KCaCl}	$\theta_{Na,Ca}^0$	$\theta_{Na,Ca}^1$	$\Phi_{Na,Ca}$	$\Phi'_{Na,Ca}$	$\Phi_{Na,Ca}^{\phi}$	Ψ_{NaCaCl}	$\theta_{Mg,Ca}^0$
Filtrado Ensaio 1	-0,048	-0,0019	-0,061	0,066	0,082	0,607	-0,013	-0,023	0,063	-0,055	0,059	0,073	0,545	-0,031	0,047	-0,041	0,044	0,055	0,410	-0,002	0,100
Filtrado Ensaio 2	-0,056	-0,0019	-0,061	0,066	0,082	0,725	-0,013	-0,023	0,063	-0,055	0,059	0,073	0,650	-0,031	0,047	-0,041	0,045	0,055	0,489	-0,002	0,100
Filtrado Ensaio 3	-0,062	-0,0019	-0,061	0,067	0,082	0,793	-0,013	-0,023	0,063	-0,055	0,060	0,073	0,712	-0,031	0,047	-0,041	0,045	0,055	0,535	-0,002	0,100
Filtrado Ensaio 4	-0,083	-0,0019	-0,061	0,068	0,082	1,082	-0,013	-0,023	0,063	-0,055	0,061	0,073	0,971	-0,031	0,047	-0,041	0,046	0,055	0,730	-0,002	0,100
Filtrado Ensaio 5	-0,100	-0,0019	-0,061	0,068	0,082	1,302	-0,013	-0,023	0,063	-0,055	0,061	0,073	1,168	-0,031	0,047	-0,041	0,046	0,055	0,878	-0,002	0,100

	$\Phi'_{Mg,Ca}$	$\Phi_{Mg,Ca}^{\phi}$	Ψ_{MgCaCl}	F Função	ϕ	$\ln\gamma_{Na^+}$	$\ln\gamma_{K^+}$	$\ln\gamma_{Mg^{+2}}$	$\ln\gamma_{Ca^{+2}}$	$\ln\gamma_{Cl^-}$	γ_{Na^+}	γ_{K^+}	$\gamma_{Mg^{+2}}$	$\gamma_{Ca^{+2}}$	γ_{Cl^-}	a_{Na^+}	a_{K^+}	$a_{Mg^{+2}}$	$a_{Ca^{+2}}$	a_{Cl^-}	a_{H_2O}
Filtrado Ensaio 1	0,116	0,866	-0,020	-1,06	1,694	0,127	-0,55	1,619	0,854	0,501	1,14	0,57	5,05	2,35	1,65	3,92	0,16	1,76	1,46	9,35	0,729
Filtrado Ensaio 2	0,116	1,034	-0,020	-1,02	2,109	0,273	-0,56	1,862	1,004	1,004	1,31	0,57	6,44	2,73	2,63	2,25	0,31	4,48	3,38	16,10	0,676
Filtrado Ensaio 3	0,116	1,132	-0,020	-1,02	2,332	0,353	-0,59	2,063	1,212	1,125	1,42	0,55	7,87	3,08	3,36	1,66	0,26	6,85	4,77	21,77	0,642
Filtrado Ensaio 4	0,116	1,543	-0,020	-1,08	2,968	0,708	-0,84	3,245	1,881	1,881	2,03	0,43	25,66	6,56	7,06	0,61	0,10	22,23	20,34	59,67	0,501
Filtrado Ensaio 5	0,116	1,857	-0,020	-0,84	4,222	1,222	-0,88	5,542	3,853	3,853	3,39	0,41	255,2 0	47,15	22,55	0,13	0,02	737,3	99,85	227,87	0,315

i: NaCl, KCl, MgCl₂ ou CaCl₂

j: Na⁺¹, K⁺¹, Mg⁺², Ca⁺² ou Cl