UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA

LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA EM DESSALINIZAÇÃO

MODELAGEM DO PROCESSO DE PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO PARA REMOÇÃO DE SÍLICA EM ÁGUAS PARA FINS DE DESSALINIZAÇÃO

Autor: José Nilton Silva

Orientador: Prof. Kepler Borges França (Ph.D)

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal de Campina Grande como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campina Grande – Paraíba

Fevereiro – 2009

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

MODELAGEM DO PROCESSO DE PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO PARA REMOÇÃO DE SÍLICA DE ÁGUAS PAR FINS DE DESSALINIZAÇÃO

JOSÉ NILTON SILVA

Dissertação apresentado ao Programa de Mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

Área de Concentração: Processos Químicos

Orientador: Prof. Kepler Borges França (Ph.D)

Campina Grande – Paraíba

Fevereiro – 2009

MODELAGEM DO PROCESSO DE PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO PARA REMOÇÃO DE SÍLICA EM ÁGUA PARA FINS DE DESSALINIZAÇÃO

José Nilton Silva

Dissertação defendida em 20/02/2009.
Banca Examinadora constituída dos seguintes professores:

Prof. Kepler Borges França (Ph.D)
Orientador

Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo
Examinador

Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos
Examinador

Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira
Examinador

Campina Grande – Paraíba

Fevereiro – 2009

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho em memória de meu Pai, Antônio Gonçalves Silva.

Ofereço esse trabalho aos engenheiros e/ou estudantes que porventura venham a encontrar um pouco de luz nos problemas associados ao desenvolvimento de *software* aplicado a processos químicos.

AGRADECIMENTOS

À DEUS, pela Vida e a Família que tenho.

À minha família, especialmente à minha esposa Emanuelle C. A. Silva por seu incentivo nas horas certas e também ao meu filho Willian C. A. Silva por sua presença nos momentos de estudo prolongados.

Ao Prof. Dr. Kepler Borges França por ter me apresentado ao Mundo da Engenharia, disponibilizando o Laboratório de Referência em Desslainzação – LABDES sem deixar de citar o apoio e a orientação.

A Prof[a]. Márcia Isabel pelo incentivo na realização deste trabalho.

À CAPES pelo financiamento da bolsa de mestrado, sem a qual este trabalho não seria realizado.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram com idéias ou criando um ambiente salutar de modo a permitir o desenvolvimento e a finalização deste trabalho.

Especialmente a equipe do LABDES pelas ajudas com o ajuste dos equipamentos, destacando-se Jorge Pereira.

RESUMO

Esse trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de um software para estudar processos de pré-tratamento químico com a finalidade de remoção de sílica em sistemas de membranas. O software construído na linguagem de programação Object Pascal, aresenta entradas de dados para a qualidade da água a ser estudada, de teste preliminar para curva de remoção de sílica e passos de funcionamento para simulação das dosagens de pré-tratmentos químicos. A primeira etapa de simulação consiste em determinar as quantidades das espécies químicas após dosagem de hidróxido de sódio, utilizando a condição termodinâmica de equilíbrio químico para sistema aquoso real. A segunda etapa de simulação, que diz respeito à determinação da dosagem de ácido clorídrico, também utiliza correções de concentrações das espécies quimicas iônica, onde são considerados os efeitos da presença dos vários íons, determinando-se os coeficientes de atividades dos conponentes químicos. Os testes com sistema piloto mostraram que o simulador desenvolvido apresenta considerável aproximação com os valores experimentais de potencial hidrogeniônico para a fase dosagem de ácido clorídrico.

Palavras-chave: pré-tratamento químico, sílica, hidróxido de magnésio

ABSTRACT

This work has for objective the development of software to study processes of chemical daily pay-treatment with the purpose of silica removal in systems of membranes. The software construed in Paschal Object has data entry for the quality of the water to be studied, of preliminary test for curve of removal of silica and steps of functioning for simulation of the chemical dosages of daily pay-treatments. First stage of simulation consists of after determining the amounts of the chemical species dosage of hydroxide of sodium, using the thermodynamic condition of chemical balance for real watery system. The second stage of simulation, that says respect to the determination of the dosage of acid clorídrico, also uses corrections of concentrations of the ionic chemical species, where the effect of the presence of the several are considered ions, determining the coefficients of activities of the chemical components. The tests with system pilot had shown that the developed simulator presents considerable approach with the experimental values of hidrogeniônico potential for the phase dosage of acid clorídrico.

SUMÁRIO

Nomenclatura i

Letras Gregas i

Lista de Figuras ii

Lista de Tabelas iii

CAPÍTULO I

1. Organização da Dissertação 1

1.1 Introdução 2

1.2. OBJETIVOS 3

1.2.1 Objetivo Geral 3

2.2.2 Objetivos Específicos 3

CAPÍTULO II

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Diferentes formas de sílica 4

2.2 Equilíbrio Água e Ar Atmosférico 5

2.2.1 Dióxido de Carbono e equilíbrio ácido-base 6

2.2.2 Derivação da Distribuição de Espécies Ácidas (H_nA) 7

2.2.3 Atividade para componentes de uma solução 10

2.2.4 Produto de Solubilidade e Produto iônico 11

2.2.4.1 Avaliação da concentração mínima de precipitantes 12

2.3 Modelagem para dosagem de NaOH 13

2.4 Modelagem para dosagem de Ácido Clorídrico 14

CAPÍTULO III

3. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICO

3.1 Reagentes utilizados 17

3.2 Equipamentos utilizados 17

3.3 Programação aplicada a modelagem do processo de pré-tratamento 18

3.4 Procedimento Experimental 18

3.4.1 Ensaios de bancada para avaliação da remoção de sílica 18

3.4.2 Modelagem do sistema de pré-tratamento com NaOH e HCl 20

3.4.3 Ensaios em sistema piloto para avaliação da remoção de sílica 20

3.4.4 Ensaios em sistema piloto para avaliação da remoção de sílica 24

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Ensaios de bancada para dosagem de Hidróxido de Sódio 25

4.1.1 Remoção de sílica na presença de magnésio e cálcio 25

4.1.2 Remoção de sílica na presença de magnésio 29

4.1.3 Remoção de sílica na presença de cálcio 31

4.2 Modelo de dosagem de NaOH e HCl para o sistema piloto 32

4.2.1 Modelagem do sistema em planilhas *Microsoft Office Excel 2003* 32

4.2.2 Resultados gerados pelo software 34

4.3 Software para simulação de projeto de pré-tratamento químico 37

4.4 Análises dos dados comparativos 42

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES 44

6. REFERÊNCIAS 46

NOMENCLATURA

a - diâmetro efetivo de íons em uma solução, m

a_i - atividade de uma espécie i

c_i - concentração molar de uma espécie i, mol/L

$C_{a,i}$ - concentração da espécie i na corrente de alimentação, mg/L

$C_{d,i}$ - concentração da espécie i na corrente de dosagem, mg/L

$C_{M,i}$ - concentração da espécie i na corrente de mistura, mg/L

C_{min} - concentração mínima de precipitação, mg/L

F_A - concentra formal de uma espécie ácida, equivalente_grama/L

f_i - coeficiente de atividade da espécie i

I - força iônica

z_i - carga iônica de uma espécie i

K_n - n-ésima constante de dissociação

K_S - constante de solubilidade

K_{PS} - produto de solubilidade

K_{PI} - produto iônico

pH - potencial hidrogeniônico

Q_a - vazão da corrente de alimentação, L/min

Q'_a - vazão da corrente de alimentação do sistema de OI, L/min

Q_d - vazão da corrente de dosagem, L/min

Q_M - vazão da corrente de mistura, L/min

r - taxa de reação

R_{Eq_g} - razão em equivalente-grama

k - constante de velocidade

H_nA - ácido genérico

Letras gregas

α_n - n(s)-énima fração de dissociação de um ácido

β_{an} - produto das constantes de dissociação

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Curvas das frações das espécies formais para o ácido carbônico, considerando equilíbrio água ar	9
Figura 2.2	Variáveis para o processo de dosagem de NaOH em uma corrente de alimentação	13
Figura 2.3	Variáveis para o processo de dosagem de HCl em uma corrente de alimentação	16
Figura 3.1	Sistema Piloto com pré-tratamento químico: Parte 1(sistema de dosagem de NaOH); Parte 2 (Sistema de dosagem de HCl) e unidade de dessalinização via osmose inversa	18
Figura 3.2	Fluxograma de dependência de processamento de dados	21
Figura 4.1	Comportamento da variação de sílica a 50 mg/L em função da dosagem de NaOH para remoção de Mg^{2+} e Ca^{2+} dureza e razão equivalente diferentes	26
Figura 4.2	Comportamento da variação de sílica a 350 mg/L em função da dosagem de NaOH para remoção de Mg^{2+} e Ca^{2+} dureza e razão molar diferentes	28
Figura 4.3	Comportamento da variação de sílica a 25 e 75 mg/L em função da dosagem de NaOH para remoção de Mg^{2+}	30
Figura 4.4	Comportamento da variação de sílica a 25 e 75 mg/L em função da dosagem de NaOH para remoção de Ca^{2+}	31
Figura 4.5	Modelo do sistema de dosagem de NaOH e HCl com os principais equipamentos e campos de entrada e saida de dados	33
Figura 4.6	Ponto de dosagem de NaOH	35
Figura 4.7	Fase I - Dosagem de NaOH	35
Figura 4.8	Fase II - Dosagem de HCl	36
Figura 4.9	Tela da interface principal do software	37
Figura 4.10	Diagrama de relacionamento dos arquivos do simulador	38
Figura 4.11	Entrada de dados para análise Físico-química	38
Figura 4.12	Interface interativa de geração da curva de remoção	39

Figura 4.13 Campos gerados após simulação de decantação 40

Figura 4.14 Interface da etapa de definição básica da membrana 40

Figura 4.15 Interface final após simulação completa 41

Figura 4.16 Dados das análises fisico-química e por simulação 42

Figura 4.17 Potenciais hidrogeniônico 43

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Tipos de Sílica e suas terminologia 5

Tabela 3.4.1 Dados das concentrações utilizadas na primeira etapa de experimentos 19

Tabela 3.4.2 Dados das concentrações utilizadas na segunda etapa 19

Tabela 3.3.3 Dados das concentrações utilizadas na segunda etapa 20

Tabela 4.1 Valores dos parâmetros físico-químicos para as amostra de água natural em estudo 34

Tabela 4.2 Valores dos dados de remoção e concentração requerida de NaOH 32

Tabela 4.3 Valores dos parâmetros físico-químicos gerado pelo balanço 36

CAPÍTULO I

1. Organização da dissertação

Na introdução faz-se uma breve colocação da importância da aplicação do pré-tratamento químico para sistema de Osmose Inversa OI. Citam-se os tipos de precipitações que podem causar problemas no rendimento dos sistemas OI. Em seguida, mostram-se os objetivos que levaram a execução deste trabalho.

O Capítulo II, na fundamentação teórica foi listado as notações para a sílica, assim como sua classificação na presença dos tipos de águas quanto à dureza. Foi feito um levantamento dos principais mecanismos de equilíbrio da água. A modelagem para o sistema de dosagem de hidróxido de sódio e de ácido clorídrico está descrita considerado o equilíbrio termodinâmico das espécies químicas presentes na água tratada.

O Capítulo III, nos procedimentos metodológicos efetuou-se uma breve colocação e explanação nos equipamentos utilizados, aplicadas às análises físico-químicas realizadas, e as metodologias realizadas na determinação do comportamento da remoção de sílica em função da concentração de magnésio e de cálcio. As Equações do modelo de dosagem de hidróxido de sódio e de ácido clorídrico estão descritos para criação em planilhas do *Microsoft Office Excel 2003* para validação em ensaios com águas *in-natura*. O modelo validado tem sua transcrição na construção do software na linguagem de programação *Object Pascal*, as etapas de funcionamentos são descritas detalhadamente.

No Capítulo IV, nos Resultados e Discussão, elabora-se a explanação dos objetivos desse trabalho no que diz respeito ao comportamento da remoção de sílica por variação do pH, considerando a relação do tipo de água em termos de dureza, relacionando a quantidade de magnésio e cálcio. Uma fase inicial do software construído em *Microsoft Office Excel 2003,* para testes de validação, está mostrada com as etapas de funcionamento e suas respectivas variáveis entrada e respostas. A fase final é mostrada no software desenvolvido na linguagem de programação *Object Pascal*.

O Capítulo V faz-se as conclusões do trabalho e citação das bibliografias e referências consultadas e/ou empregadas na elaboração deste trabalho.

1.1. Introdução

Apesar de todos os avanços no projeto de processos de Osmose Inversa (OI), um problema devido à qualidade da água utilizada ainda persiste, o revestimento da superfície da membrana por espécies químicas precipitantes e/ou biofilmes presentes na corrente de alimentação da OI, além das espécies químicas que são formadas ao longo das seqüências dos arranjos das membranas com o aumento da saturação dos mesmos. O material depositado sob a superfície da membrana reduz a qualidade e quantidade da água produzida, devido à redução de área efetiva de permeação.

Existem vários fatores que diminuem o rendimento da OI tais como as deposições de particulados, no caso os compostos por sílica, o acúmulo e crescimento de materiais biológicos e precipitantes oriundos de reação química, como, por exemplo: carbonato de cálcio, sulfato de magnésio, entre outros (CLEVER *et al*., 2000; VROUWENVELDER *et al.*,2003)

Os principais métodos de tratamento químico para remoção e prevenção dos possíveis depositantes são: precipitação, coagulação e floculação seguida por meios de filtração antes das membranas de OI (CHAPMAN-WILBERT, 1993). Alternativas como a adição de componentes que inibem a formação de espécies precipitantes ao longo do processo, como é o caso da adição de H^+ na corrente de alimentação a fim de evitar a formação de carbonato de cálcio (IMHOFF, K. & IMHOFF K. R., 2002).

A finalidade do pré-tratamento químico é remover os constituintes da água de alimentação que causam depósitos na superfície da membrana (RAUTENBACH E ALBRECHT, 1989). Assim, os esquemas de pré-tratamentos químicos são projetados para produzir uma concentração tolerável na água alimentação do sistema OI, a fim de reduzir a quantidade de espécies incrustantes para concentrações abaixo da faixa de saturação. A redução da quantidade de carbonato, com adição de íons H^+, leva a formação de bicarbonato, evitando a formação de carbonato de cálcio.

A sílica foi descrita como um incrustante bastante problemático nas unidades de dessalinização da OI e sua redução é considerada uma etapa importante do pré-tratamento para impedir a formação de precipitados de sílica dentro dos módulos do OI (SHEIKHOLESLAMI *et al*., 1999). A sílica pode ser removida por processos indiretos, no qual envolve a presença de outros componentes precipitantes. Um dos processos estudados nesse trabalho é a precipitação de hidróxido de magnésio em águas salobras.

O estudo das precipitações de espécies químicas, em função dos vários equilíbrios, é auxiliado por *softwares* desenvolvidos com modelos de precipitação química que levam em consideração as relações de solubilidade dos vários sais existentes em meio aquoso.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo modelar o processo de remoção de sílica por precipitação de constituintes de magnésio e cálcio, e utilizá-lo para o desenvolvimento de um *software em Object Pascal* para determinação das dosagens de hidróxido de sódio e ácido clorídrico como pré-tratamento químico de águas para fins de dessalinização.

1.2.2 Objetivos específicos

a) Estudar as relações de equilíbrio químico dos componentes constituintes por magnésio e cálcio, responsáveis pela formação dos precipitados responsáveis pela remoção da sílica presente em águas para fins de dessalinização;
b) Em função das vazões da alimentação de um sistema de dessalinização piloto, determinar as dosagens de hidróxido de sódio e ácido clorídrico para estudar a remoção da sílica e ajuste de pH respectivamente;
c) Validar o modelo matemático de equilíbrio químico para obtenção das condições de remoção de sílica dissolvida.

CAPÍTULO II

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Diferentes formas de sílica

Segundo Sjöberg (1996), a sílica, com fórmula molecular SiO_2, é uma das formas mais abundante na superfície da terra e têm muitas formas cristalinas e amorfas. A sílica cristalina usualmente encontrada na forma de quartz, tridimite, cristabalite entre outras formas, tem uma baixa solubilidade em água, na ordem de 6 mg/L de SiO_2 (KRAUSKOPH, 1956). A sílica amorfa, é um termo no qual para uma estrutura cristalina de sílica, tem uma solubilidade de 100 – 140 mg/L de SiO_2 (ALEXANDER *et al*., 1954).

A dissolução de sílica envolve uma reação química que pode ser representada pela Equação 3.0. Assim a fase inicial de sílica é inicialmente monosílica, contendo apenas um átomo de silício. Essa forma é freqüentemente chamada, ácido monosalicílico. O mesmo é geralmente deionizado em muitas das águas naturais em determinados níveis de pH.

$$SiO_2 + 2H_2O \rightarrow Si(OH)_4$$

De acordo com estudos realizados por Sheikholeslami, (1999), para pH de 8,5 somente 10 % do ácido monosilícico é ionizado e, com pH estendido para 10, 50 % é ionizado. A polimerização do ácido monosilícico é iniciada na presença de grupos hidróxidos quando apenas frações ionizáveis existem. Alto grau de ionização previne a polimerização (SHEIKHOLESLAMI *et al*., 1999).

Ácido monosilícico permanece no estado monomérico em longos períodos em água a 25 °C. Em altas concentrações, o mesmo polimeriza rapidamente, inicialmente para a forma de ácido polisilícicos com baixo peso molecular e espécie polimérica larga que são formados os colóides. A espécie coloidal pode, além disso, ser formada por uniões de silício com componentes orgânicos ou outros componentes complexos inorgânicos, usualmente alumínio e óxido de cálcio (COMB, 1996).

A sílica amorfa é classificada em termos de reatividade. Pode formar a sílica dissolvida (conhecida como "sílica reativa"), a forma coloidal (conhecida como "sílica não-reativa") ou como particulada (conhecida por "sílica em suspensão").

A terminologia para descrição dos vários tipos de sílica é apresentada por Sheikholeslami (1999), os mesmos estão descritos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Tipos de Sílica e sua terminologia

Terminologia	Classificação
Sílica – SiO_2	Algum dos tipos cristalinos ou formas amorfas
Sílica cristalina	Quartz, Tridimite ou Cristabalite
Sílica Amorfa	Um termo geral para algum tipo de sílica estrutura cristalina indefinidas
Sílica Dissolvida	Sílica em uma forma de ácido monosilícico; a sílica que reage com o molibdato de amônio
Ácido Monosilícico ($Si(OH)_4$)	A principal forma de sílica diluída (menor que 100 mg/L) e soluções preparadas em altas concentrações
Ácido Polisilícico	Ácido silícico que contem dois ou mais átomos de silício por molécula.
Sílica Coloidal	Mas alta espécie polimerizada ou partículas com tamanho de cerca de 50 Å
Sílica Particulada	Abundante tanto quanto areia
Sílica Sol	Um termo claro para polisilícico e sílica coloidal

Uma determinada água pode ser a classificada quanto ao tipo de sílica presente na água e quanto à concentração de cálcio e magnésio (dureza). A água pode ser classificada em termos de dureza como: água mole (0 – 60 mg/L); água moderada (60 – 120 mg/L); água dura (120 – 180) mg/L e água muito dura (acima de 180 mg/L) (WILKES UNIVERSITY, 2008). Quanto à classificação referente à sílica, pode ser: monomérica (até 50 mg/L), metaestável (de 50 a 200 mg/L) e coloidal (acima de 200) (ALEXANDER et al., 1954).

2.2. Equilíbrio água e ar Atmosférico

A fonte mais comum de acidez da água é a dissolução de dióxido de carbono na mesma. O dióxido de carbono entra na água por meio do equilíbrio atmosférico, expresso pela Equação 2.1, ou pela degradação biológica, fotossíntese envolvendo o carbono orgânico (CH_2O) (CHARLSON *et al.*, 1982).

$$CO_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(aq)} \tag{2.1}$$

Na Equação 2.2, tem-se a reação de oxidação do carbono orgânico com o gás oxigênio formando o dióxido de carbono em equilíbrio com a água.

$$CH_2O + O_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(g)} + H_2O \tag{2.2}$$

O CO_2(aq) também passa por uma série de equilíbrio inorgânico. Em primeiro lugar, ele pode dissolver calcário, conforme:

$$CaCO_{3(s)} + CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2HCO^{-}_{3(aq)} \tag{2.3}$$

Em segundo lugar, pode reagir com a água para formar ácido carbônico, assim como segue abaixo:

$$CO_{2(g)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_{3(aq)} \tag{2.4}$$

Apenas uma pequena fração existe como ácido, devido a constante de equilíbrio ser alta e a cinética para formá-lo serem relativamente lentas (ATKINS, 1994).

2.2.1. Dióxido de Carbono e equilíbrio ácido-base

O dióxido de carbono (CO_2) dissolvido na forma de ácido carbônico (H_2CO_3) é mais "livre" até dois prótons através do equilíbrio ácido conforme sistema químico seguinte:

$$H_2CO_{3(aq)} \leftrightarrow H^+ + HCO^{-}_{3(aq)} \tag{2.5}$$

$$HCO^{-}_{3(aq)} \leftrightarrow H^+ + CO^{2-}_{3(aq)} \tag{2.6}$$

O equilíbrio para essas reações é expresso de acordo com a Lei da Ação das Massas em termos de atividade, pode ser relacionado como segue:

$$K_{A1} = \frac{a_{H^+}.a_{HCO_3^-}}{a_{H_2CO_3}} = \frac{[H+].[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}.\frac{f_{H+}.f_{HCO_3^-}}{f_{H_2CO_3}} \tag{2.7}$$

$$K_{A2} = \frac{a_{H^+}.a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}} = \frac{[H+].[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}.\frac{f_{H+}.f_{CO_3^{2-}}}{f_{HCO_3^-}} \tag{2.8}$$

Para o fato de que o $CO_{2(g)}$ está em equilíbrio com o $H_2CO_{3(aq)}$, o primeiro equilíbrio ácido, definido pela aquação 2.7, pode ser reescrita por:

$$K_{A1} = \frac{a_{H^+}.a_{HCO_3^-}}{a_{CO_{2(aq)}}} = \frac{[H+].[HCO_3^-]}{[CO_{2(aq)}]}.\frac{f_{H+}.f_{HCO_3^-}}{f_{CO_{2(aq)}}} \tag{2.9}$$

Os valores das constantes K_{A1} e K_{A2} podem ser definidos em função da temperatura, por correlações que podem ser encontradas na literatura (APHA, 1998).

2.2.2. Derivação da Distribuição de Espécies Ácidas (H_nA)

Para um estudo detalhado do equilíbrio químico de uma substância em um meio aquoso, é importante se conhecer a distribuição de ácidos e bases conjugadas em função do potencial hidrogeniônico.

A relação de fração (α) em espécies formais é obtida pelo balanço de massa e da Equação genérica de equilíbrio do sistema. Para um ácido genérico (H_nA), para n > 0 até i, onde i = n – 1 pode-se definir o equilíbrio genérico de acordo com o sistema genérico:

$$\begin{aligned} &H_2O + H_nA \leftrightarrow H_3O^+ + H_{(n-1)}A^{i-} \\ &H_2O + H_{(n-i)}A^{i-} \leftrightarrow H_3O^+ + A^{n-} \end{aligned} \tag{2.10}$$

Aplicando o balanço de massa para o ácido genérico, tem-se que a concentração das espécies derivadas (F_A), que relaciona as formações derivadas do ácido, é definida como segue abaixo:

$$F_A = [H_nA].f_{H_nA} + [H_{(n-1)}A^-].f_{H_{(n-1)}A^-} + ... + [H_{(n-i)}A^{i-}].f_{H_{(n-i)}A^{i-}} + [A^{n-}].f_{A^{n-}} \tag{2.11}$$

Das constantes de equilíbrio, obtidas das equações de equilíbrio do sistema de equações 2.10, pode-se escrever as equações de equilíbrio da seguinte forma:

$$K_{an} = \frac{[H_3O^+].[A^{n-}]}{[H_{(n-i)}A^{-i}]}.\frac{f_{H_3O^+}\, f_{A^{n-}}}{f_{H_{(n-i)}A^{-i}}}. \tag{2.12}$$

Para fins de melhor representação dos cálculos, os equilíbrios podem ser representados na forma de constantes, ou por funções representadas por β_{an}. Assim, podem-se escrever as Equações de equilíbrios de acordo com conjunto de Equações betas (β_{ai}), que relaciona o produto das constantes de equilíbrio dos ácidos derivados, definidas de forma geral:

$$\beta_{an} = K_{a1}K_{a2}...K_{an} = \frac{[H_3O^+]^n.[A^{n-}]}{[H_nA]}.\frac{f^{\,n}_{H_3O^+}\, f_{A^{n-}}}{f_{H_nA}}. \tag{2.13}$$

Ou ainda, de forma geral os termos betas podem ser definidos pelo produtório, de acordo com a representação abaixo:

$$\beta_{ai} = \prod_{j=1}^{n} K_{aj} \tag{2.13a}$$

Observa-se que a partir das equações de equilíbrio, citas anteriormente, as funções betas ficam em função em termos Ka´s, $[H_nA].\ f_{H_nA}$ e $[H_3O^+].\ f_{H_3O^+}$. Assim pode-se escrever a Equação F_A em termos de β_{an}, da seguinte forma:

$$F_A = [H_nA].f_{H_nA} + [H_{(n-1)}A^-].f_{H_{(n-1)}A^-} + ... + [H_{(n-i)}A^{i-}].f_{H_{(n-i)}A^{i-}} + [A^{n-}].f_{A^{n-}} \tag{2.14}$$

Aplicando a Equação 2.14a o produto do termo $\frac{[H_3O^+]^n}{[H_3O^+]^n}.\frac{[H_nA]}{[H_nA]}$, obtém-se a expressão para a concentração formal como segue:

$$F_A = \left(\frac{[H_3O^+]^n}{[H_3O^+]^n}.\frac{[H_nA]}{[H_nA]}\right)\left(... + [H_{(n-i)}A^{i-}].f_{H_{(n-i)}A^{i-}} + [A^{n-}].f_{A^{n-}}\right) \tag{2.15a}$$

Rearranjando a Equação 2.14.a, fazendo o produto dos termos da segunda parcela como o produto do termo $\frac{[H_3O^+]^n}{[H_3O^+]^n}.\frac{1}{[H_nA]}$, obtém-se a representação seguinte:.

$$F_A = [H_nA].\left(... + \left(\frac{[H_3O^+]^n}{[H_3O^+]^n}.\frac{1}{[H_nA]}\right)[H_{(n-i)}A^{i-}].f_{H_{(n-i)}A^{i-}} + \left(\frac{[H_3O^+]^n}{[H_3O^+]^n}.\frac{1}{[H_nA]}\right)[A^{n-}].f_{A^{n-}}\right) \tag{2.15.b}$$

Introduzindo os termos βa´s na Equação 2.15.b, obtém-se a Equação 2.15.c. Dessa forma, a concentração formal para o ácido genérico ficará em função das funções βa´s e da atividade do íon hidrogênio.

$$F_A = [H_nA]\left(1 + \frac{\beta_{a1}}{[H_3O^+]} + \frac{\beta_{a2}}{[H_3O^+]^2} + \frac{\beta_{a3}}{[H_3O^+]^3} + ... + \frac{\beta_{a(n-1)}}{[H_3O^+]^{(n-1)}} + \frac{\beta_{an}}{[H_3O^+]^n}\right) \tag{2.15.c}$$

As relações de fração (α_i) em espécies formais podem ser obtidas do balanço de massa e do sistema de Equações do equilíbrio para o ácido genérico. Os mesmos são definidos pela razão da espécie desejada e a concentração formal. Assim de uma maneira geral, podemos representar a fração do ácido, de acordo com o sistema:

$$\alpha_n = \frac{[A^{n-}]}{F_A} = \frac{\beta_{an}}{[H_3O^+]^n + \beta_{a1}[H_3O^+]^{n-1} + ... + \beta_{a(n-1)}[H_3O^+] + \beta_{an}} \tag{2.16}$$

A determinação da distribuição de ácidos e bases conjugadas pode ser obtida em função do potencial hidrogeniônico. Para o ácido carbônico, cuja molécula é definida por $H_2CO_{3(aq)}$, podem-se aplicar os conceitos citados anteriormente para obtenção da curva de distribuição das frações em espécies formais, considerando as equações de equilíbrio, definidas no sistema seguinte:

$$H_2O + H_2CO_{3(aq)} \leftrightarrow H_3O^+ + HCO^-_{3(aq)} \Rightarrow K_{a1} = \frac{[H_3O^+].[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (2.17a)$$

$$H_2O + HCO^-_{3(aq)} \leftrightarrow H_3O^+ + CO^{2-}_{3(aq)} \quad \Rightarrow K_{a2} = \frac{[H_3O^+].[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (2.17b)$$

Do balanço de massa, temos que a concentração formal pode ser definida como segue:

$$F_A = [H_2CO_3].\left(1 + \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} + K_{a1}.K_{a2}\right) \quad (2.18)$$

Logo as frações podem ser expressas pelo sistema de equações seguintes:

$$\alpha_0 = \frac{[H_2CO_3]}{F_{H_2CO_3}} = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}.[H_3O^+] + K_{a1}.K_{a2}} \quad (2.19a)$$

$$\alpha_1 = \frac{[HCO_3^-]}{F_{H_2CO_3}} = \frac{K_{a1}.[H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}.[H_3O^+] + K_{a1}.K_{a2}} \quad (2.19b)$$

$$\alpha_2 = \frac{[CO_3^{2-}]}{F_{H_2CO_3}} = \frac{K_{a1}.K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}.[H_3O^+] + K_{a1}.K_{a2}} \quad (2.19c)$$

Resolvendo o sistema para faixa de pH de 0 a 14, obtêm-se os valores para $[H_3O^+]$. Aplicando uma variação no pH de 0,125, iniciando de 0 a 14, os valores das frações podem ser obtidos em função das constantes a temperatura específica. As constantes de equilíbrio a temperatura de 25 ºC, de acordo com a literatura, $K_{a1} = 4{,}3x10^{-7}$ e $K_{a2} = 5{,}6x10^{-11}$ (ATKINS, 1994). Assim as curvas das frações das espécies formais, considerando um sistema água em equilíbrio com ar atmosférico, podem ser visualizadas na Figura 2.1.

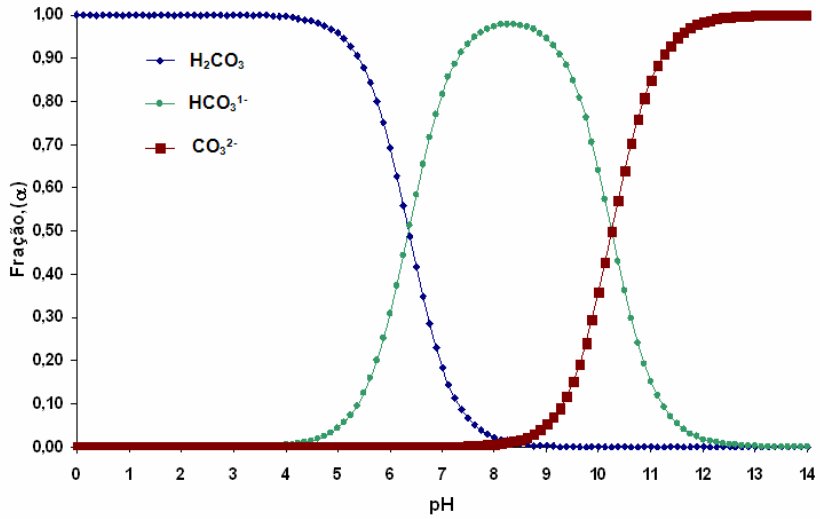

Figura 2.1 – Curvas das frações das espécies derivadas do ácido carbônico, considerando equilíbrio água ar

Da Figura 2.1, observa-se a relação de equilíbrio entre o ácido carbônico (H_2CO_3), o íon bicarbonato (HCO_3^{1-}) e carbonato (CO_3^{2-}). A presença de carbonato no meio será iniciada no instante em que o pH seja maior que 7,5 e terá sua maior conversão para pH maior que 12,5. Logo com a presença de íons cálcio no meio aquoso, haverá maior possibilidade de precipitação de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) para pH acima de 7,5. Mas esse equilíbrio poderá sofrer modificações com a presença de outros íons como sódio, potássio, carbonato entre outros, os quais iram influenciar no valor dos coeficientes de atividade, levando a condições diferentes do equilíbrio das frações derivadas do ácido carbônico.

2.2.3. Atividade para componentes de uma solução

O conceito de atividade é uma quantidade termodinâmica relacionada com a concentração por um termo denominado coeficiente de atividade. A Equação 2.20 traduz a definição da atividade em termos matemáticos (VAN NESS, 1982).

$$a_{A^{n+/-}} = f_{A^{n+/-}}[A^{n+/-}] \tag{2.20}$$

Onde: $a_{A^{n+/-}}$, é a atividade iônica ; $f_{A^{n+/-}}$, é o Coeficiente de atividade da espécie e $[A^{n+/-}]$ é a concentração molar da espécie.

Para os íons, o coeficiente de atividade varia com a carga, para uma mesma força iônica.

A força iônica (I) dados pelo efeito eletrostático entre os íons em solução, representa a intensidade do campo elétrico devido à presença das cargas iônicas. Na Equação 2.21 temos a representação para a força iônica, introduzida por Lewis e Randall (1921).

$$I = 0{,}5\sum c_i z_i^2 \tag{2.21}$$

Onde: I é a força iônica, c_i é a concentração molar dos íons e z_i a carga do íon.

Da teoria de Debye-Huckel a expressão geral para o cálculo do coeficiente de atividade é definido pela equação seguinte:

$$Logf_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}} \quad (2.22a)$$

Onde: f_i é o coeficiente de atividade do íon; z_i a carga do íon; I a força iônica da solução; A e B são parâmetros que dependem de valores e condições experimentais e a é à distância de aproximação máxima ao íon.

Para uma solução aquosa a uma dada temperatura, os valores das constantes A e B são 0, 509$mol^{-1/2}L^{1/2}$ e 3,28×$10^9 m^{-1}mol^{-1}/2L^{1/2}$ respectivamente. Existem tabelas com valores de a que para muitos é aproximadamente 3Å. Assim, a expressão para o cálculo do coeficiente de atividade para uma espécie pode ser estimada pela correlação descrita na Equação 2.22b (LIBES, 1992).

$$Logf_i = -\frac{0{,}509z_i^2\sqrt{I}}{1+3{,}28.10^9.a.\sqrt{I}} \quad (2.22b)$$

2.2.4. Produto de Solubilidade e Produto iônico

O conceito de solubilidade está na quantidade de massa dissolvida em uma solvente, estabelecidos por equilíbrio químico dos componentes iônicos formadores da espécie química, como exemplo o carbonato de cálcio, sulfato de cálcio entre outros sais. Enquanto o produto iônico é o produto das atividades dos íons na solução aquosa.

Para um eletrólito em geral, o sistema de equilíbrio pode ser representado pelas reações genéricas como segue:

$$A_xB_y \leftrightarrow xA^{y+} + yB^{x-} \quad (2.23a)$$

Do equilíbrio, a reação direta só dependerá da temperatura, uma vez que a constante de equilíbrio varia com a temperatura. Assim, a lei de velocidade para a reação direta, definida pela Equação 2.23b, é igual a uma constante k_1 e para reação inversa, a lei de velocidade mostra que a taxa de reação inversa é proporcional à atividade dos íons, assim como definida na Equação 2.23c.

$$r_{direta} = k_1 \quad (2.23b)$$

$$r_{inversa} = k_2.a_{A^{y+}}.a_{B^{x-}} \quad (2.23c)$$

Dessa forma, a condição de equilíbrio expressa pela razão entre as constantes de

velocidade direta (k_1) e inversa (k_2), a constante de equilíbrio expressa o produto de solubilidade K_{PSAB}, representado pela equação seguinte:

$$K_{PSAB} = \frac{k_1}{k_2} = a_{A^{y+}}.a_{B^{x-}} \tag{2.24}$$

No equilíbrio, o produto iônico (K_{PI}) é igual ao produto de solubilidade. Para condições fora do equilíbrio o K_{PI} pode assumir valores maiores ou menores que o K_{PS}. Com essas condições, é possível estimar a condição de equilíbrio de espécies iônicas em um sistema aquoso e sua potencialidade de precipitação. Uma vez que o K_{PI} seja maior que o K_{PS}, o sistema possui tendência a precipitar o referente componente avaliado.

2.2.4.1. Avaliação da concentração mínima de precipitantes

São várias substâncias químicas que podem precipitar em um sistema aquoso. Os principais sais precipitantes são constituídos por carbonatos (CO_3^{2-}), sulfatos (SO_4^{2-}) e hidróxidos (OH^-). A tendência de precipitação desses constituintes dependerá da concentração de íons como cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) entre outros, e da interação com os demais constituintes no sistema. Na maioria das águas naturais de poços tubulares de regiões semi-áridas, apresentam altos teores de sais (COSTA, 1997). Esses teores de sais dependeram das condições geoquímicas do solo.

De forma geral, a condição de equilíbrio dos constituintes de uma espécie química precipitante pode ser avaliada em função da sua atividade e expressa por sua constante de equilíbrio, K_{PS}. Para um sistema genérico, de acordo com a Equação 2.25, pode-se avaliar a relação para a concentração mínima de precipitação.

$$A_xB_y \leftrightarrow xA^{y+} + yB^{x-} \tag{2.25}$$

A partir da definição do produto de solubilidade, onde a diferentes temperaturas, se tem valores de K_{PS} correspondentes, disponíveis na literatura (AWWA, 1999). De forma geral obtemos a condição de equilíbrio de acordo com:

$$K_{PS} = a_{A^{y+}}^{x}.a_{B^{x-}}^{y} = [A^{y+}]^x f_{A^{y+}}^{x}.[B^{x-}]^y f_{B^{x-}}^{y} \tag{2.26}$$

Tomando a concentração molar dos íons A^{y+} de C_{min}, temos que a reação molar entre A e B é x e y respectivamente, obtêm-se a representação:

$$C_{\min} = \sqrt[(x+y)]{\frac{K_{PS}}{x^x . y^y f_{A^{y+}}^{x} f_{B^{x-}}^{y}}} \tag{2.27}$$

Dessa forma utilizando a Equação 2.27, a concentração mínima para iniciar a precipitação pode ser estimada considerando a relação com os demais componentes do sistema aquoso. Para sistemas complexos que contêm íons carbonato e variação de pH, é necessário um tratamento matemático que represente a condição de equilíbrio do ácido carbônico.

2.3.Modelagem para dosagem de NaOH

A descrição do balanço de massa para um sistema de dosagem de NaOH, de acordo com os fluxos de alimentação, dosagem e mistura, mostrado no diagrama da Figura 2.2, aplicando o balanço global, de acordo com a Equação 2.27, e o balanço parcial, de acordo com a Equação 2.28, chega-se a Equação de fluxo para dosagem de NaOH, definido pela Equação 2.29.

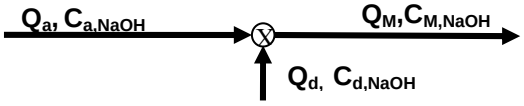

Figura 2.2 – Variáveis para o processo de dosagem de NaOH em uma corrente de alimentação Onde; Q_a, Q_d e Q_M são as vazões mássicas da alimentação, de dosagem e de mistura, respectivamente; C_i, as concentrações de NaOH nas respectivas correntes.

$$Q_a + Q_d = Q_M \tag{2.27}$$

$$Q_a . C_{a,NaOH} + Q_d . C_{d,NaOH} = Q_M . C_{M,NaOH} \tag{2.28}$$

$$Q_d = \frac{\left(C_{M,NaOH} / C_{d,NaOH}\right) . Q_a}{\left(1 - C_{M,NaOH} / C_{d,NaOH}\right)} \tag{2.29}$$

A Equação 2.29 é obtida considerando desprezível a concentração inicial de NaOH na alimentação. Uma vez definida a concentração requerida na corrente de mistura,

conhecido a concentração de hidróxido de sódio de dosagem, para um dado fluxo mássico de alimentação é obtida a vazão de dosagem para as especificações desejadas.

A dosagem de NaOH, no geral faz o potencial hidrogeniônico aumentar, por sua vez, se faz necessário diminuir esse potencial com adição de íons H^+ para o pH estabelecer-se em uma faixa aceitável de acordo com especificações de membranas para processos de osmose inversa (FILMTEC, 2003).

A concentração para todos os componentes na corrente de mistura pode ser deduzida utilizando a mesma sistemática das Equações anteriores. Para um componente genérico i (sendo uma das espécies: Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, Cl^-, HCO_3^{1-}, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}...), a concentração pode ser determinada por:

$$C_{M,i} = \frac{C_{a,i} + (Q_d / Q_a).C_{d,i}}{(1 + Q_d / Q_a)} \tag{2.30}$$

A qualidade da água pós-precipitação pode ser determinada utilizando a Equação 2.30, uma vez que servirá para determinar a quantidade de íons H^+ necessários para a correção do pH, a fim de evitar a precipitação por carbonato de cálcio nos elementos de membranas (FRANÇA, 2005).

2.4. Modelagem para dosagem de Ácido Clorídrico

A dosagem de ácido clorídrico em uma água não resulta em um processo simples de diluição. Uma vez que há introdução de íons H^+ em um sistema no qual contenha espécies químicas que modifica o equilíbrio com variações de pH, o desenvolvimento do conjunto de Equações que modela a dosagem depende dos equilíbrios existentes na água. As espécies com maior influencia na variação do pH é o carbonato de cálcio, devido as relações de equilíbrio do dióxido de carbono do ar ou de rochas com a água.

Uma das bases para a correção do pH, para esses tipos de águas, é a avaliação da precipitação de carbonato de cálcio (AWWA, 1999). A técnica diz respeito à determinação do pH necessário para não haver precipitação. A Equação de determinação da quantidade necessária de íons H^+, para não haver precipitação, tem sua base de cálculo nas condições de equilíbrio iniciais, onde se tem as concentrações de cálcio, bicarbonato, força iônica, pH e os respectivos coeficientes de atividade (f_i). Partindo do produto iônico para o carbonato de cálcio, mostrado na Equação de equilíbrio 2.31, se obtêm a condição de equilíbrio no

sistema, assim mostrado na Equação 2.32.

$$CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-} \therefore K_{ps} = [Ca^{2+}].[CO_3^{2-}] \quad (2.31)$$

$$K_{e_{CaCO_3}} = [Ca^{2+}].[CO_3^{2-}].f_{Ca^{2+}} \cdot f_{CO_3^{2-}} = K_{ps} \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot f_{CO_3^{2-}} \quad (2.32)$$

Do equilíbrio entre os íons bicarbonato e carbonato, mostrado na Equação de equilíbrio 2.33, permiti-nos relacionar a concentração de carbonato em função da constante de equilíbrio para o sistema e a concentração conhecida de bicarbonato. A Equação 2.34 mostra a Equação de equilíbrio do bicarbonato e carbonato.

$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-} \quad (2.33)$$

$$K_{e_{HCO_3^-}} = \frac{[H^+].[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} . \frac{f_{H^+} \cdot f_{CO_3^{2-}}}{f_{HCO_3^-}} = K_{e_{dis}} \frac{f_{H^+} \cdot f_{CO_3^{2-}}}{f_{HCO_3^-}} \quad (2.34)$$

Da Equação 2.34, podemos obter o termo $[H^+].[CO_3^{2-}]$ em função da constante de equilíbrio e da concentração de bicarbonato. Multiplicando ambos os termos da Equação 2.32 por $[H^+]$, e substituindo o termo $[H^+].[CO_3^{2-}]$ isolado da Equação 2.34, obtemos a Equação 2.35, onde a mesma refere-se à concentração de íons hidrogênio mínima para não haver precipitação por carbonato de cálcio.

$$[H^+] = K_{e_{HCO_3^-}} .[Ca^{2+}].\frac{1}{K_{e_{CaCO_3}}} .[HCO_3^-] \quad (2.35)$$

Para a determinação da quantidade H^+ necessária para ajustar o pH ao desejado, se faz necessário partir do equilíbrio da dissociação do ácido carbônico, assim como mostra a Equação de equilíbrio 2.36. Da Equação de equilíbrio, a condição de equilíbrio para o sistema pode ser expressa pela Equação 2.37.

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \quad (2.36)$$

$$K_{e_{H_2CO_3}} = \frac{[H^+].[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} . \frac{f_{H^+} \cdot f_{HCO_3^-}}{f_{H_2CO_3}} \quad (2.37)$$

A constante de equilíbrio da Equação 2.37 é um valor determinado, uma vez que a

primeira constante de dissociação do ácido carbônico pode ser introduzida. Sendo a concentração necessária para reagir com o bicarbonato X, podemos escrever o equilíbrio como mostra:

$$K_{e_{H_2CO_3}} = \frac{[H^+]([HCO_3^-] - X)}{X} \tag{2.38}$$

A concentração $[H^+]$, é a concentração necessária para não haver precipitação por carbonato de cálcio. Sendo o valor da constante determinado pela Equação 2.37, podemos reescrever a Equação 2.38 para a concentração molar X, onde será a concentração a ser adicionado ao sistema para o ajuste do pH necessário para evitar a precipitação. Na Equação 2.39, tem-se relação para determinação da concentração X.

$$X = \frac{[H^+].[HCO_3^-]}{([H^+] + K_{e_{H_2CO_3}})} \tag{2.39}$$

Uma vez que a concentração necessária de H^+ dosado a corrente de alimentação do dessalinizador pode ser determinada pela Equação 2.39, pode ser utilizada o balanço parcial para quantificar a vazão de dosagem de ácido clorídrico na mesma. Na Figura 2.3 se tem as correntes e suas respectivas variáveis.

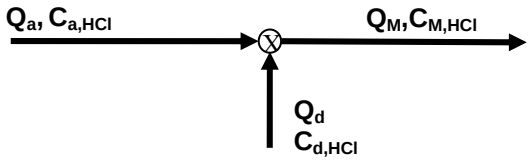

Figura 2.3 – Variáveis para o processo de dosagem de HCl em uma corrente de alimentação

Aplicando-se o balanço global e parcial no ponto de encontro das correntes de alimentação e de dosagem de ácido clorídrico com a saída a corrente de mistura, assim como mostrado na Figura 2.3, a vazão da corrente de dosagem de ácido Q_d, pode ser determinada pela seguinte equação:

$$Q_d = \frac{\left(C_{M,HCl} / C_{d,HCl}\right) Q_a}{\left(1 - C_{M,HCl} / C_{d,HCl}\right)} \tag{2.40}$$

CAPÍTULO III

3. PROCEDIMENTO METODOLÓGICO

3.1. Reagentes utilizados

Foram utilizados os seguintes reagentes: silicato de sódio hepta hidratado ($Na_2SiO_3.9H_2O$), sulfato de magnésio ($MgSO_4.7H_2O$), cloreto de cálcio ($CaCl_2$), hidróxido de sódio (NaOH), ácido clorídrico (HCl) PA.

As águas naturais utilizadas nos ensaios são procedentes da região do semi-árido paraibano da localidade Uruçu, da Cidade de São João do Cariri, das localidades Amorim e Galante da Cidade de Campina Grande e da Cidade de Ingá. Todas as amostras de águas foram oriundas de poços tubulares.

3.2. Equipamentos utilizados

Foram utilizados equipamentos para análises físico-químicas: Espectrofotômetro UV/Vis. Modelo 6405 da JENWAY, utilizado para implementação dos métodos analíticos para análise de sílica, de acordo com (SMWW, 2000); Buretas automáticas 50 mL da Hirschmann Laborgerate, para análise volumétricas para implementação de técnicas analíticas para determinação de Cálcio (Ca^{2+}), Magnésio (Mg^{2+}), cloreto (Cl^{-}), Carbonato (CO_3^{2-}) e Bicarbonato (HCO_3^{1-}); Espectrofotômetro de Chama modelo 910 da Analyser, para análises de Sódio (Na^{+}) e Potássio (K^{+}); Colorímetro modelo Smart Colorimeter da Lamotte para análise de ferro total, amônia, nitrato e nitrito; Condutivímetro modelo 600 da Analyser e pHmetro Digital modelo PG200 da Gehaka.

Um sistema piloto foi projeto para os testes com soluções preparadas com os reagentes e águas naturais para avaliação da quantidade de remoção de precipitados após introdução de reagente precipitante.

Na Figura 3.1 mostra o diagrama com os principais componentes do sistema experimental. O sistema piloto é constituído por duas partes. A primeira parte, refere-se ao tratamento para dosagem de NaOH para precipitação de hidróxido de magnésio e carbonato de cálcio. A segunda região, diz respeito ao tratamento com Ácido clorídrico,

com a finalidade de correção do pH para fins de dessalinização.

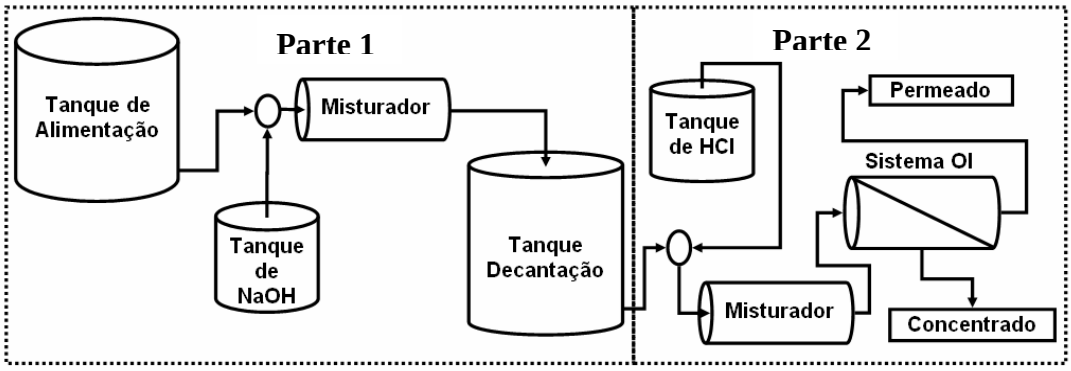

Figura 3.1 – Sistema Piloto com pré-tratamento químico: Parte 1(sistema de dosagem de NaOH); Parte 2 (Sistema de dosagem de HCl) e unidade de dessalinização via osmose inversa

3.3. Programação aplicada à modelagem do processo de pré-tratamento

Os modelos dos balanços para dosagem de hidróxido de sódio e condições de equilíbrio de adição de ácido clorídrico para correção do pH, demonstradas nas seções 2.3 e 2.4, foram estruturadas inicialmente em planilhas Excel 2003 para análise e validação.

A linguagem de programação utilizada para desenvolver o software, foi a linguagem Orientada a objeto Object Pascal, em ambiente Delphi, utilizando a Delphi 2007 for Win32 da Borland (CANTÚ, 2007). O mesmo terá a implementação do modelo desenvolvido nas etapas anteriores, consistindo na avaliação das condições de pré-tramento químico de dosagem de hidróxido de sódio e ácido clorídrico.

3.4. Procedimento experimental

As soluções de sílica com a presença de magnésio e cálcio utilizadas nos experimentos foram preparadas em função dos tipos de águas quanto à dureza e teor de sílica, descrita na seção 2.1. Foi realizado um planejamento experimental a fim de verificar a influência da concentração de cálcio e magnésio na precipitação de sílica.

3.4.1. Ensaios de bancada para avaliação da remoção de sílica

O estudo foi baseado em um planejamento experimental que envolve as condições de concentrações de cálcio, magnésio e sílica para avaliar o comportamento da remoção de sílica (FRANÇA, 2009).

Foram preparadas soluções sintéticas de sílica, utilizando silicato de sódio, na faixa de concentrações de 25, 50, 75, 100, 200, 250 e 350 mg/L, com variações de quantidade de magnésio e cálcio. Para cada concentração foram preparadas soluções de 5 litros, desse volume inicial, foram separadas 9 volumes de 500 mL, as quais foram submetido à dosagem de NaOH a concentração de 1,25 mol/L. As combinações de concentrações para os íons magnésio, cálcio e sílica, foram avaliadas totalizando 25 ensaios.

Para cada ensaio foram realizados nove experimentos, onde foram submetidos à dosagem de NaOH de volumes de 0,5 a 4,5 mL, com variação de 0,5 mL, adicionados aos 500 mL sob agitação rápida (200 rpm) em 3 min e 15 min de agitação moderada (40 rpm), seguido por espera de decantação de 30 min.

Os experimentos de bancadas foram realizados em duas (02) etapas. A primeira com 11 experimentos, onde as respectivas concentrações utilizadas estão mostradas na Tabela 3.4.1.

Tabela 3.4.1 - Dados das concentrações utilizadas na primeira etapa de experimentos

Experimento	Csilica(mg/L)	Dureza em $CaCO_3$ (mg/L)	Razão (n_{eq_gMg2+}/ n_{eq_gCa2+})
01	50	50	0,5
02	50	50	2
03	50	250	0,5
04	50	250	2
05	350	50	0,5
06	350	50	2
07	350	250	0,5
08	350	250	2
09-10-11	200	250	1

Na segunda etapa, foram realizados 14 experimentos, desses, 7 (sete) foram reservados para avaliação da remoção de sílica em solução contendo apenas magnésio e os outros 7 (sete) contendo apenas cálcio. Na Tabela 3.3.2, estão mostradas as variações utilizadas para os experimentos realizados.

Tabela 3.4.2 - Dados das concentrações utilizadas na segunda etapa

Experimento	SiO_2(mg/L)	Mg^{2+}(mg/L)	Ca^{2+}(mg/L)
12	25	50	0,0
13	25	150	0,0
14	75	50	0,0
15	75	150	0,0
16-17-18	50	100	0,0
19	25	0,0	50
20	25	0,0	150
21	75	0,0	50
22	75	0,0	150
23-24-25	50	0,0	100

Em todos os ensaios, foram analisados os constituintes cálcio, magnésio e sílica do

sobrenadante filtrado após o tempo de decantação. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Referência em Dessalinização – LABDES na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

3.4.2. Modelagem do sistema de pré-tratamento com NaOH e HCl

Utilizando planilhas do *Microsoft Office Excel 2003* foi introduzido as Equações de balanço para determinar o fluxo de dosagem de Hidróxido de sódio demonstradas no sub tópico 3.4. A concentração de NaOH dosado foi previamente determinado experimentalmente por uma curva de variação da remoção de Magnésio, Cálcio, Bicarbonato e Sílica por adição de Hidróxido de Sódio.

Inicialmente foram definidos os campos para os parâmetros físico-químicos (pH, condutividade e concentração das espécies iônicas: Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+},Cl^{-}, HCO_3^{-},CO_3^{2-}, SO_4^{2-}...), para especificação das concentrações, seguido por outros campos de conversão da concentração em mol/L. Foram especificados locais de memória para a entrada de remoção de magnésio desejado, concentração da solução de NaOH.

Seguido a região de decantação, tem-se como resultado a água de alimentação para a próxima etapa de pré-tratamento com ácido clorídrico. Foram utilizadas as Equações demonstradas no subtópico 2.4. As regiões de cálculos foram especificados locais para computar a força iônica (I), os coeficientes de atividade para os componentes iônicos e as constantes de equilíbrio para o sistema de dissociação do ácido carbônico.

Com a modelagem de dosagem de hidróxido de sódio e ácido clorídrico foram observadas as vazões mínimas para os pré-tratamentos em função da qualidade da água de alimentação e vazão utilizada.

3.4.3. Algoritmo para o pré-tratamento químico de remoção de sílica

A esquematização do processo de pré-tratamento químico para a remoção de sílica depende de informações iniciais como: qualidade da água, ensaios preliminares, capacidades dos equipamentos (tanques de armazenamento e de decantação, tanques de dosagem). A Figura 2.4 mostra de forma geral as interelações do sistema de pré-tratamento.

A informação inicial é a qualidade da água, onde são importantes dados das concentrações das espécies fisico-químicas, para que sejam obtidas as relações termodinâmicas para sistema aquoso.

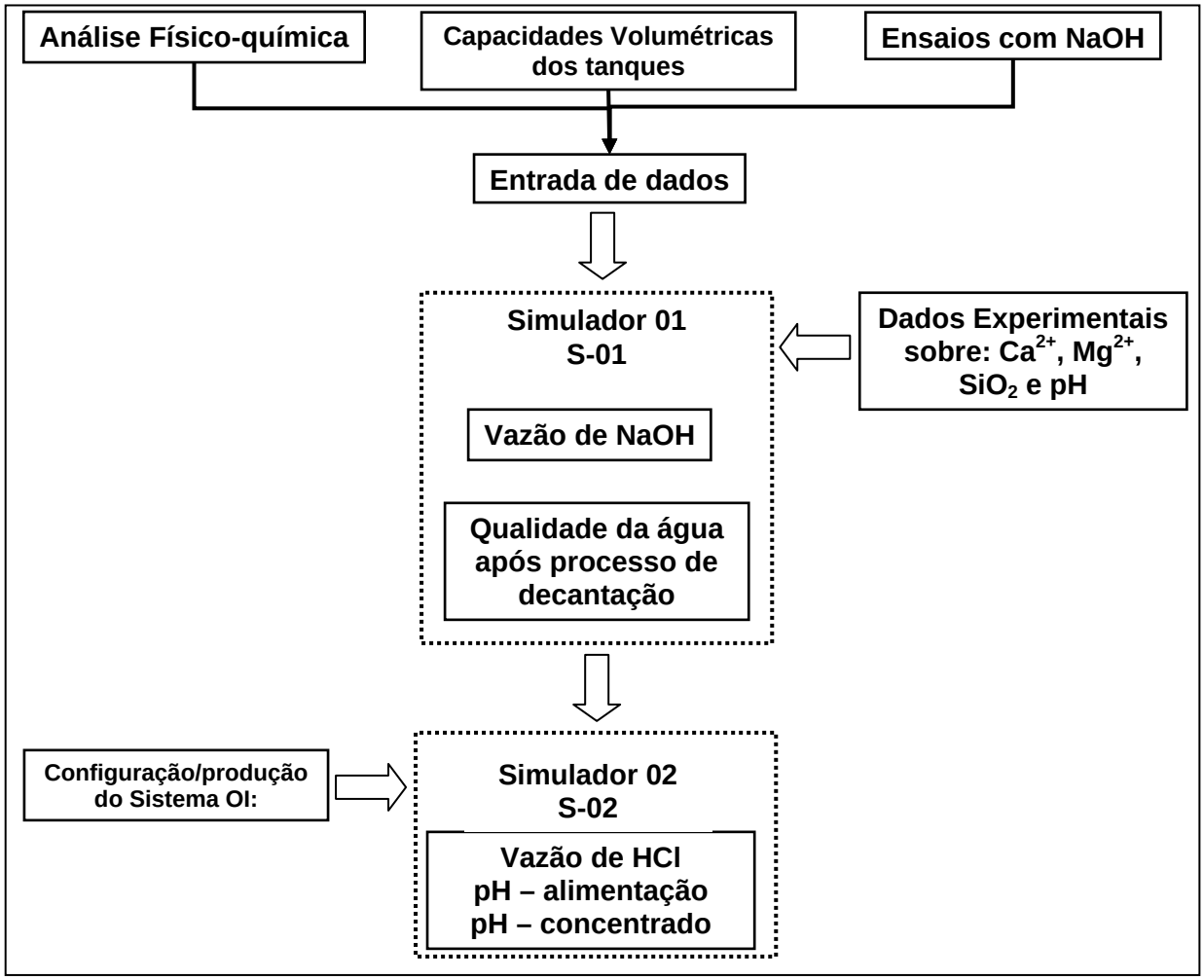

Figura 3.2 – Fluxograma de dependência de processamento de dados

Os ensaios com hidróxido de sódio são importantes para verificação da remoção de sílica por precipitação dos componentes magnésio, cálcio, carbonato e bicarbonato. A partir desses dados, a remoção a ser aplicada depende da faixa de concentração de sílica, com a finalidade de evitar a precipitação da mesma nos sistemas de membranas, e a dosagem de hidróxido de sódio, obtendo assim uma faixa de aplicação de dosagem. A concentração limite é a concentração de sílica presente na solução próximo a de precipitação na superfície da membrana (FILMETEC, 2003).

Fazem parte da entrada de dados à qualidade da água, dados de ensaios com NaOH e capacidade dos equipamentos. A qualidade da água é obtida por análises físico-químicas para obtenção das concentrações de sílica e dos demais componentes. Uma vez conhecida

estas quantidades, um tratamento com hidróxido permite obter as variações de remoção de sílica. Essas informações somadas as capacidades dos equipamentos como: volume de água a ser tratada, volume do tanque de decantação e dosagem de NaOH, permite-se obter a simulação 1, no qual se obtém a faixa de trabalho permitido para o sistema de dosagem de NaOH, ou seja, as concentrações de NaOH em que sistema poderá trabalhar para obtenção de remoção de sílica desejada.

A parte de simulação diz respeito à aplicação de balanços de massas com as devidas aplicações das condições termodinâmicas para soluções reais, a fim de obter as concentrações das espécies no tanque de decantação e dosagens para o pré-tratamento. As informações de entradas e de saídas são direcionadas para um banco de dados externo para processamentos futuros.

O conjunto de equações mostrado nas seções 2.3 e 2.4, em todos os processamentos são divididos em 3 etapas: obtenção da faixa de remoção de sílica; simulação e obtenção da dosagem de hidróxido de sódio; simulação e obtenção da dosagem de ácido clorídrico.

O Simulador 01 pode ser utilizado para a obtenção da faixa de remoção sílica. Com dados de entrada da variação de massa de magnésio, cálcio e sílica em função da dosagem de hidróxido de sódio, as curvas de remoções são geradas para visualização da faixa de remoção a ser aplicada no processo seguinte. Com essa faixa de remoção de sílica, permite avaliar o processo para diferentes remoções dos referentes constituintes. A etapa seguinte é a simulação para obtenção da vazão de hidróxido de sódio e qualidade da água após o processo de decantação

A vazão de dosagem de NaOH é função da vazão de alimentação da água a ser tratada e das concentrações de mistura e de dosagem, de acordo com a equação 2.29, como segue abaixo:

$$Q_{d,NaOH} = \frac{\left(C_{M,NaOH} / C_{d,NaOH}\right) Q_a}{\left(1 - C_{M,NaOH} / C_{d,NaOH}\right)}$$

Os termos de concentração são obtidos por diferentes condições. A concentração de dosagem de NaOH, $C_{d,NaOH}$, é definida pela equação 3.1, onde é resultante do produto da concentração molar e o peso molar do mesmo.

$$C_{d,NaOH(ppm)} = C_{d,NaOH(mol/L)} . PM_{NaOH,(mg/mol)} \tag{3.1}$$

A concentração de mistura $C_{M,NaOH}$ é definido pelo gráfico da etapa de simulação 01, onde é obtido a concentração requerida na corrente de mistura para a remoção de sílica.

Nessa etapa de simulação S-01, o grau de liberdade é igual a 2, onde se faz necessário definir apenas a concentração requerida na corrente de mistura e a vazão de alimentação. Assim podemos definir que $Q_{d,NaOH} = f(Q_a, C_{M,NaOH})$.

A simulação S-02 é realizada a fim de obter-se a vazão de dosagem de HCl que é função da vazão de alimentação da água a ser dessalinizada e das concentrações de mistura e de dosagem, de acordo com a equação 2.29, como segue abaixo:

$$Q_{d,HCl} = \frac{\left(C_{M,HCl} / C_{d,HCl}\right).Q_a}{\left(1 - C_{M,HCl} / C_{d,HCl}\right)}$$

As concentrações para a vazão citada são obtidas por diferentes condições. A concentração de dosagem de HCl, $C_{d,HCl}$, é definida pela equação 3.2, onde é resultante do produto da concentração molar e o peso molar do mesmo.

$$C_{d,HCl(ppm)} = C_{d,HCl(mol/L)}.PM_{HCl,(mg/mol)} \tag{3.2}$$

A concentração de mistura $C_{M,HCl}$ é definida por balanço de massa e equilíbrio termodinâmico, definido pela equação 3.3, na qual é obtido a concentração de ácido clorídrico necessário para deslocar o equilíbrio dos íons bicarbonato para ácido carbônico.

$$C_{M,HCl} = \frac{[H^+].[Ca^{2+}]}{K_{e,H_2CO_3} + [H^+]} \tag{3.3}$$

A concentração de H^+ presente na equação 3.3 é a concentração necessária para deslocar o equilíbrio carbonato para bicarbonato, que esta mostrada na Equação 3.4. A mesma é função da concentração de cálcio, bicarbonato, rejeição de sais (RS) da membrana de OI e condição de equilíbrio termodinâmico para não haver precipitação de carbonato de cálcio.

$$[H^+] = \frac{\left(RS_{(\%),Ca^{2+}}.10^{-2}\right)}{\left[1-\left(R_{(\%)}.10^{-2}\right)\right]}.[Ca^{2+}].\frac{\left(RS_{(\%),Ca^{2+}}.10^{-2}\right)}{\left[1-R_{(\%)}.10^{-2}\right]}.\frac{K_{e,HCO_3^-}[HCO_3^-]}{K_{e,CaCO_3}} \tag{3.4}$$

Por sua vez, as constantes de equilíbrio para o carbonato de cálcio e bicarbonato são obtidas de acordo com as equações seguintes:

$$K_{e,H_2CO_3} = K_{1,H_2CO_3} \cdot f_{H^+} \cdot f_{HCO_3^-} \tag{3.5}$$

$$K_{e,CaCO_3} = K_{PS,CaCO_3} \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot f_{CO_3^{2-}} \tag{3.6}$$

As constantes de equilíbrio são determinadas em função da presença dos demais componentes, onde suas concentrações corrigidas de acordo com a equação 3.7. A equação descreve a simples diluição e redução para os componentes removidos.

$$C_{M,i} = \frac{C_{a,i} + (Q_d / Q_a).C_d}{[1 + (Q_d / Q_a)]} - \frac{C_{a,i}.R_{(\%),i}}{100} \quad (3.7)$$

O grau de liberdade pode ser analisado pela dependência da determinação da concentração de mistura e da vazão de alimentação do sistema OI. Logo, sendo a dependência das constantes de equilíbrios para o cálculo da concentração de H^+ da equação 3.4 pode ser definida por $[H^+] = f([Ca^{2+}],[HCO_3^-], RS_1, RS_2, R_{(\%)}, K_{e,bicarb}, K_{e,CaCO3})$. Por sua vez a dependência das constantes de equilíbrio função da temperatura e das concentrações das espécies presentes na água inicial, tem-se então que $Ke,s = f(T,C_1,C_2,C_3,...,C_n)$. Com isso, a dependência funcional para a vazão de ácido clorídrico pode ser definida por $Q_{d,HCl} = f(T,Q_a,[Ca^{2+}],[HCO_3^-],[CO_3^{2-}],RS_1,RS_2, R_{(\%)}, C_i)$.

3.4.4. Ensaios em sistema piloto para avaliação da remoção de sílica

Foram realizados experimentos com águas de diferentes condições de concentrações de sílica e demais íons (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, Cl^-, HCO_3^{1-}, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}).

A primeira batelada foi realizada com uma solução sintética com concentração de sílica de 200 mg/L, dureza de 800 mg/L e razão equivalente grama de magnésio e cálcio igual a 4. A solução de alimentação foi transportada para o tanque de alimentação a uma vazão de 4,2 L/h, submetida à dosagem de NaOH a 1,25 mol/L de 1,8 L/h. Seguido ao tempo de decantação de 2 h, o sobrenadante foi alimentado ao sistema piloto a uma vazão de 5,1 L/min submetido à dosagem de HCl a pH = 1 de 1,8 L/h. As condições de operação do sistema de dessalinização serão fixadas para uma recuperação de 15 % da água de alimentação para permeado, e pressão de entrada ao módulo de membranas em uma faixa de 10 a 12 kgf/cm², essas condição foram definidas devida a baixa capacidade do equipamento..

Para as demais águas naturais estudadas, foram realizados os mesmos procedimentos descritos acima, modificando apenas as dosagem de NaOH e HCl, uma vez que foram realizados ensaios preliminares em etapa de bancada, para verificar a melhor dosagem dos reagentes e utilização do software para gerar informações de dosagens de pré-tratamento químico estudado.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Ensaios de bancada para dosagem de hidróxido de sódio

Os ensaios de bancada realizados, utilizando soluções sintéticas, geraram dados de comportamento da remoção de sílica em função da dosagem de hidróxido de sódio e presença de magnésio e cálcio. Os resultados obtidos dos experimentos estão descritos nos itens seguintes.

4.1.1. Remoção de sílica na presença de magnésio e cálcio

Os resultados obtidos nos ensaios de remoção de sílica, de magnésio como hidróxido de magnésio e de cálcio como carbonato de cálcio ambos em função da adição de NaOH, estão mostrados nas Figuras 4.1a a 4.1d., onde a concentração de sílica foi fixada em 50 mg/L. As mesmas mostram o comportamento da variação de remoção dos íons Mg^{2+}, Ca^{2+} e sílica em diferentes condições de concentrações.

A Figura 4.1a, mostra as condição inicial de concentração de sílica de 50 mg/L, com dureza de 50 mg/L, para concentração de íons magnésio de 4,05 mg/L e uma razão em equivalente grama entre magnésio e cálcio (R_{Eq_g}) de 0,5. Essa condição caracteriza uma água mole com sílica monomérica. A Figura 4.1b, seguindo a condição de dureza e tipo de sílica da situação anterior, mostra o mesmo tipo de classificação de água e sílica, porém temos a razão em equivalente grama entre magnésio e cálcio (R_{Eq_g}) de 2.

As Figuras 4.1c e 4.1d, apresenta águas muito duras, com dureza de 250 mg/L, razão em equivalente grama entre magnésio e cálcio de 0,5 e 2, respectivamente, e sílica do tipo metaestável, para ambas as situações.

De acordo com os gráficos, temos as remoções dos íons magnésio e cálcio em função da variação do pH, em situações de concentrações diferentes. Na Figura 4.1a, onde a dureza é de 50 mg/L, sendo a concentração de magnésio menor que a concentração de cálcio, 4,05 mg/L e 13,36 mg/L, respectivamente, observou-se uma remoção de sílica abaixo de 20 %. Com o aumento do pH, verificam-se oscilações na remoção de cálcio, que

pode ser explicado pelo complexo equilíbrio ar atmosférico e água, explicado no item 3.2 do presente trabalho.

O magnésio tem um comportamento de remoção com pequenas oscilações nos pontos concorrentes com a remoção de cálcio para pH acima de 12. Esse comportamento pode ser verificado aplicando-se a Equação 2.27, para concentração mínima de precipitação, que avalia o pH para inicio de precipitação para hidróxido de magnésio e de hidróxido de cálcio, onde está na mesma faixa de precipitação, havendo uma co-precipitação. Mesmo assim, observou-se que a remoção de magnésio próximo aos 100 % para pH maior igual a 12.

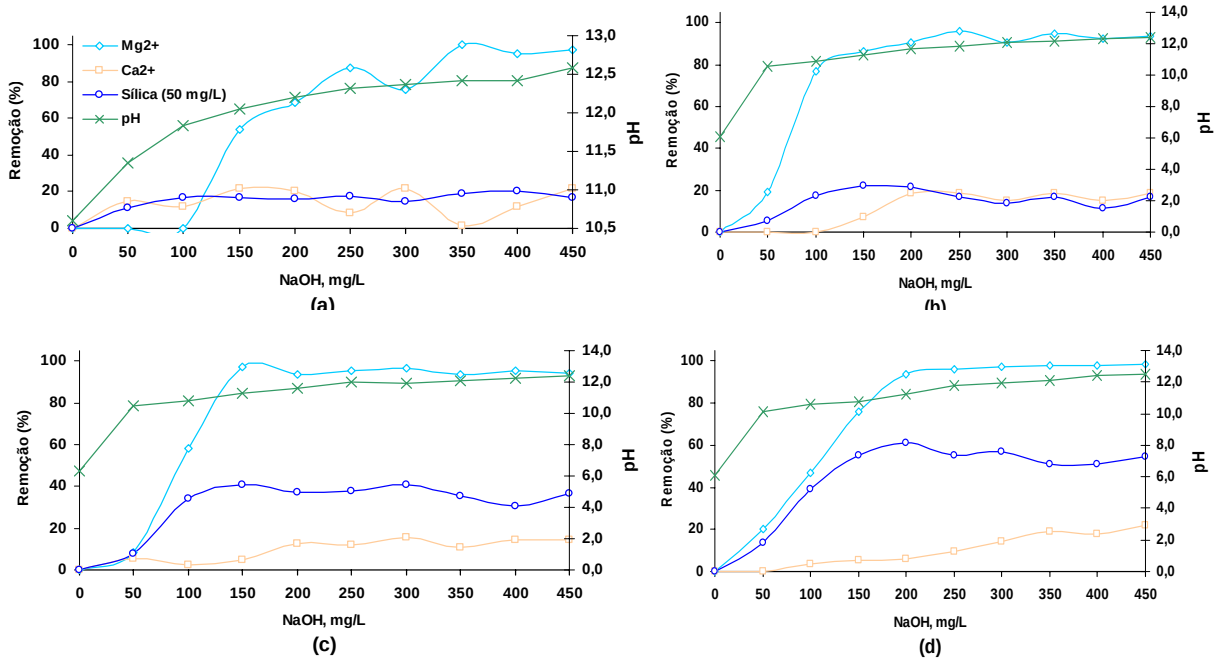

Figura 4.1 – Comportamento da variação de sílica a 50 mg/L em função da dosagem de NaOH para remoção de Mg^{2+} e Ca^{2+} dureza e razão equivalente diferentes: (a) Dureza a 50 mg/L, C_{Mg}^{2+} 4,05 mg/L, REq_g = 0,5; (b) Dureza a 50 mg/L, C_{Mg}^{2+} a 8,09 mg/L, R_{Eq_g} = 2; (c) Dureza a 250 mg/L, C_{Mg}^{2+} a 20,25 mg/L, R_{Eq_g} = 0,5; (d) Dureza a 250 mg/L, C_{Mg}^{2+} a 40,5 mg/L, R_{Eq_g} = 2

Das Figuras 4.1b, 4.1c e 4.1d, observaram-se um aumento considerável na remoção de sílica. Esse comportamento foi verificado inicialmente na Figura 4.1b, onde houve o aumento na concentração de magnésio para 8,09 mg/L e cálcio reduzido para 6,69 mg/L, correspondente à dureza de 50 mg/L. Na mesma, verificou-se também que a remoção de magnésio teve a sua remoção máxima próximo ao pH = 12, havendo um leve acréscimo da remoção de sílica , e seguida o acréscimo na remoção de cálcio.

A Figura 4.1c, mostra que com o aumento da dureza para 250 mg/L, com

concentração de magnésio de 20,25 mg/L e concentração de cálcio de 66,8 mg/L, há o aumento de remoção de sílica para 40 %, junto ao ponto máximo de remoção de magnésio, seguido ao longo da variação de pH um leve decréscimo, devido ao inicio da precipitação concorrente com o hidróxido de cálcio.

A Figura 4.1d, apresenta um comportamento semelhante ao da Figura anterior, onde a concentração de magnésio de 40,5 mg/L e de cálcio de 33,4 mg/L, onde a remoção de sílica foi de 60 %, junto ao ponto inicial de máxima remoção de magnésio para pH 11,3.

Os resultados obtidos nos ensaios de remoção de sílica, para concentrações de 350 mg/L e 200 mg/L, com as referentes remoções de magnésio como hidróxido de magnésio e de cálcio como carbonato de cálcio ambos em função da adição de NaOH, estão mostrados nas Figuras 4.2a a 4.2e. As mesmas mostram o comportamento da variação de remoção dos íons Mg^{2+}, Ca^{2+} e sílica em diferentes condições de concentração.

Na Figura 4.2a, tem-se a condição inicial de sílica de 350 mg/L, com dureza de 50 mg/L, para concentração de íons magnésio de 4,05 mg/L e uma razão em equivalente grama entre magnésio e cálcio (R_{Eq_g}) de 0,4. Essa condição caracteriza uma água mole e com sílica coloidal. Na Figura 4.2b, seguindo a condição de dureza e tipo de sílica da situação anterior, temos o mesmo tipo de classificação de água e sílica, porém temos a razão em equivalente grama entre magnésio e cálcio (R_{Eq_g}) de 2.

As Figuras 4.2c e 4.2d, onde as águas são muito duras, apresentam dureza de 250 mg/L, razão em equivalente grama entre magnésio e cálcio de 0,5 e 2, respectivamente, e sílica do tipo coloidal, para ambas as situações. Na Figura 4.2e, tem-se água dura, com dureza de 150 mg/L, razão em equivalente grama entre magnésio e cálcio de 1 e sílica do tipo metaestável.

Na Figura 4.2a, onde a dureza é de 50 mg/L, sendo a concentração de magnésio menor que a concentração de cálcio, 4,05 mg/L e 13,36 mg/L, respectivamente, observou-se uma remoção inicial de sílica abaixo de 30 %, pico esse que acompanha inicialmente a remoção de cálcio, porém não se observou com a variação seguinte de dosagem de NaOH. Com o aumento do pH, verificaram-se oscilações na remoção de cálcio, com decréscimo após aumento da remoção de magnésio, não havendo remoção de sílica.

Nas Figuras 4.2b, onde houve o aumento na concentração de magnésio para 8,09 mg/L e cálcio reduzido para 6,69 mg/L, correspondente à dureza de 50 mg/L, não se constatou remoção de sílica, mesmo havendo remoção de magnésio.

Nas Figuras 4.2c e 4.2d, com o aumento da dureza para 250 mg/L, com

concentração de magnésio de 20,25 mg/L e 40,5 mg/L, respectivamente, observou-se a remoção de sílica com a remoção de magnésio. Na Figura 4.2c, a máxima remoção de sílica, no aumento da remoção de magnésio, foi obtida no pH próximo de 11, havendo o decréscimo da remoção da mesma com o aumento do pH até 11,5, voltando a aumentar com a remoção de cálcio.

Na Figura 4.2d, a maior remoção de sílica foi observada junto à máxima remoção de magnésio ao pH aproximadamente 11, voltando a decrescer com a estabilização da remoção de magnésio e o aumento da remoção de cálcio. Esse comportamento tem semelhança com os dados anteriores da Figura 4.1d.

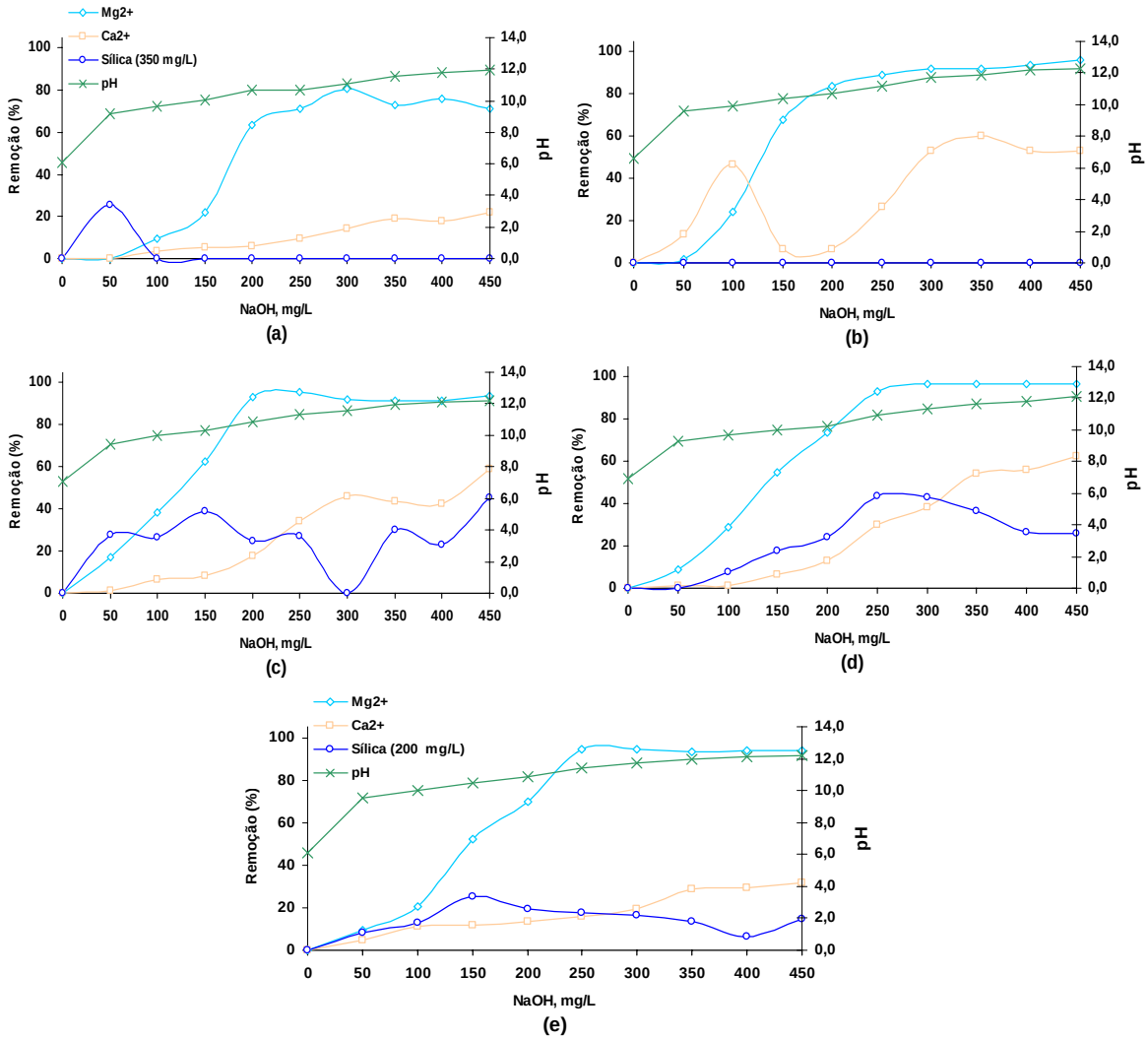

Figura 4.2 – Comportamento da variação de sílica a 350 mg/L em função da dosagem de NaOH para remoção de Mg^{2+} e Ca^{2+} dureza e razão molar diferentes: (a) Dureza a 50 mg/L, C_{Mg}^{2+} 4,05 mg/L, REq_g = 0,5; (b) Dureza a 50 mg/L, C_{Mg}^{2+} a 8,09 mg/L, R_{Eq_g} = 2; (c) Dureza a 250 mg/L, C_{Mg}^{2+} a 20,32 mg/L, R_{Eq_g} = 0,5; (b) Dureza a 250 mg/L, C_{Mg}^{2+} a 40,5 mg/L, R_{Eq_g} = 2; (e) sílica a 200 mg/L dureza a 150 mg/L, C_{Mg}^{2+} a 18,21 mg/L e R_{Eq_g} = 1

A Figura 4.2e, mostra uma situação intermediária quanto à dureza e tipo de sílica metaestável, o comportamento das remoções também foram intermediárias, seguindo o mesmo comportamento da Figura 4.2d.

4.1.2. Remoção de sílica na presença de magnésio

Os resultados para variação de remoção de sílica na presença de magnésio, não havendo presença de cálcio, estão mostrados nas Figuras 4.3a a 4.3e.

Para as situações de concentração de magnésio e de sílica, nas Figuras 4.3a e 4.3b, tem-se a concentração de sílica a 25 mg/L e concentração de magnésio de 50 e 150 mg/L, respectivamente. Nas Figura 4.3c e 4.3d, tem-se a concentração de sílica a 75 mg/L e concentração de magnésio de 50 e 150 mg/L, respectivamente. Na Figura 4.3e, tem-se uma situação intermediária, onde a concentração de sílica é de 50 mg/L e concentração de magnésio de 75 mg/L.

A Figura 4.3a, mostra um ponto máximo de remoção de 60 % de sílica, a um pH igual a 11, para uma remoção 80 % de magnésio. Já na Figura 4.3b, a remoção máxima de 90 % a um pH 10,5 e remoção de magnésio de 70 %. Comparando as situações das Figuras 4.3 a a 4.3e, observa-se que quanto maior a concentração de magnésio, maior, foi obtido remoção maior de sílica.

Na Figura 4.3c, apresentou um comportamento semelhante ao da Figura 4.3a, quando a remoção de magnésio ultrapassou os 90%, e a partir desse ponto houve o decréscimo da remoção de sílica, nesse momento a sílica começou a reagir com o meio, possivelmente havendo a reação com os heterogêneos envolvidos a sua estrutura, considerando uma das formas em que a mesma se encontra é como ácido monosilícico H_4SiO_4 (SHEIKHOLESLAMI et al., 1999).

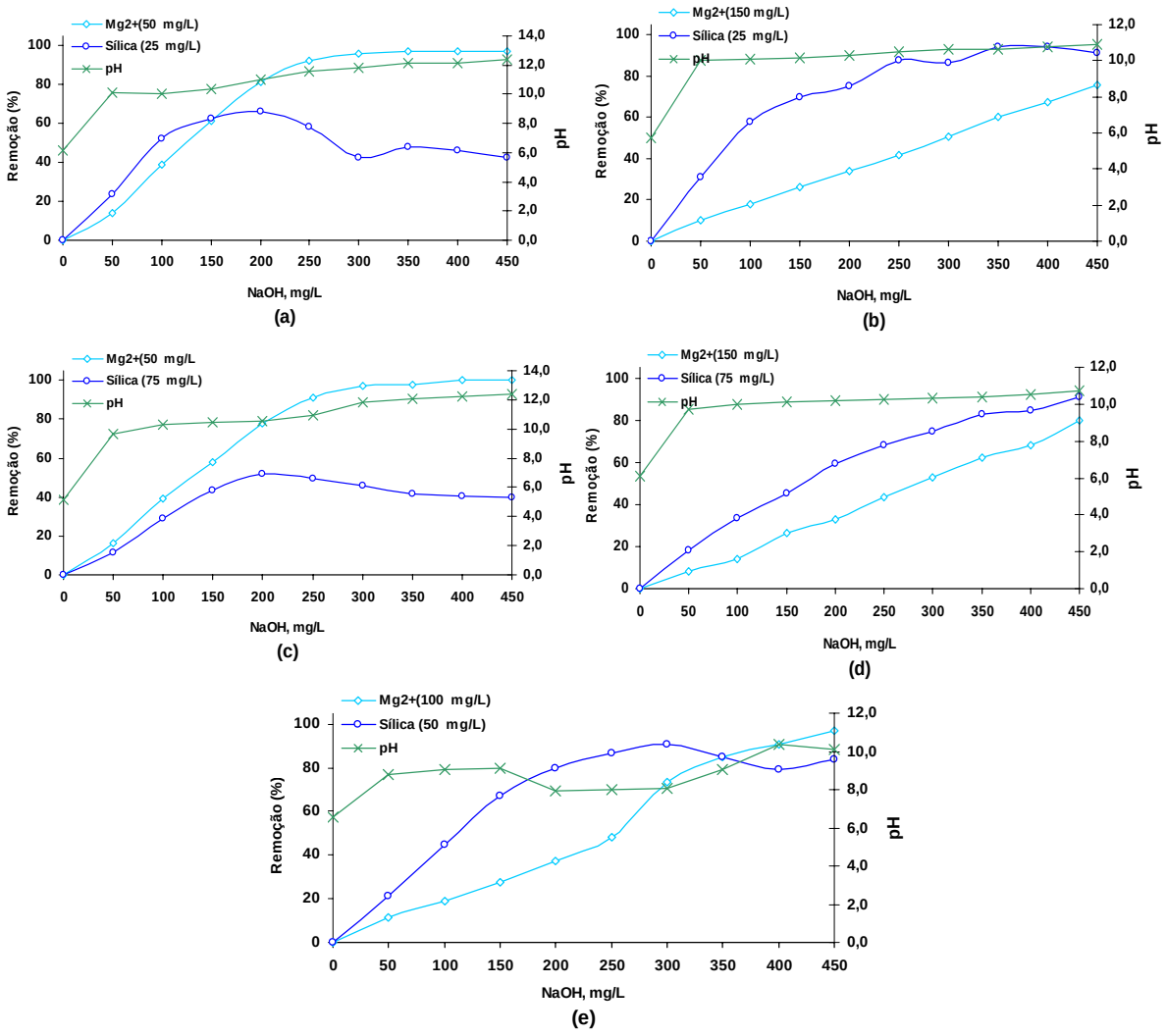

Figura 4.3 – Comportamento da variação de sílica a 25 e 75 mg/L em função da dosagem de NaOH para remoção de Mg^{2+}: (a, c) C_{Mg}^{2+} 50 mg/L; (b, d) C_{Mg}^{2+} 150 mg/L; (e) sílica a 50 mg/L e C_{Mg}^{2+} 100 mg/L

A Figura 4.3d, houve uma remoção crescente de sílica em função da remoção de magnésio. A remoção de sílica máxima foi de 92 %. Esse comportamento foi observado para a concentração de magnésio superior ao de sílica. Na Figura 4.3e, o comportamento intermediário aos demais do mesmo conjunto.

Nas situações de remoção de sílica na presença de magnésio, percebeu-se que a remoção de sílica atingiu seus maiores valores quando a concentração de magnésio foi superior a de sílica. Onde podem ser verificado esse comportamento das curvas nas Figuras 4.3b, 4.3d e 4.3e.

4.1.3 Remoção de sílica na presença de cálcio

Os resultados para variação de remoção de sílica à presença de cálcio, estão mostrados nas Figuras 4.4a a 4.4e. Para as situações de concentração de cálcio e de sílica, nas Figuras 4.4a e 4.4b, tem-se a concentração de sílica a 25 mg/L e concentração de cálcio de 50 e 150 mg/L, respectivamente.

As Figura 4.4c e 4.4d, tem-se a concentração de sílica a 75 mg/L e concentração de cálcio de 50 e 150 mg/L, respectivamente. Na Figura 4.4e, tem-se uma situação intermediária, onde a concentração de sílica é de 50 mg/L e concentração de cálcio de 100 mg/L.

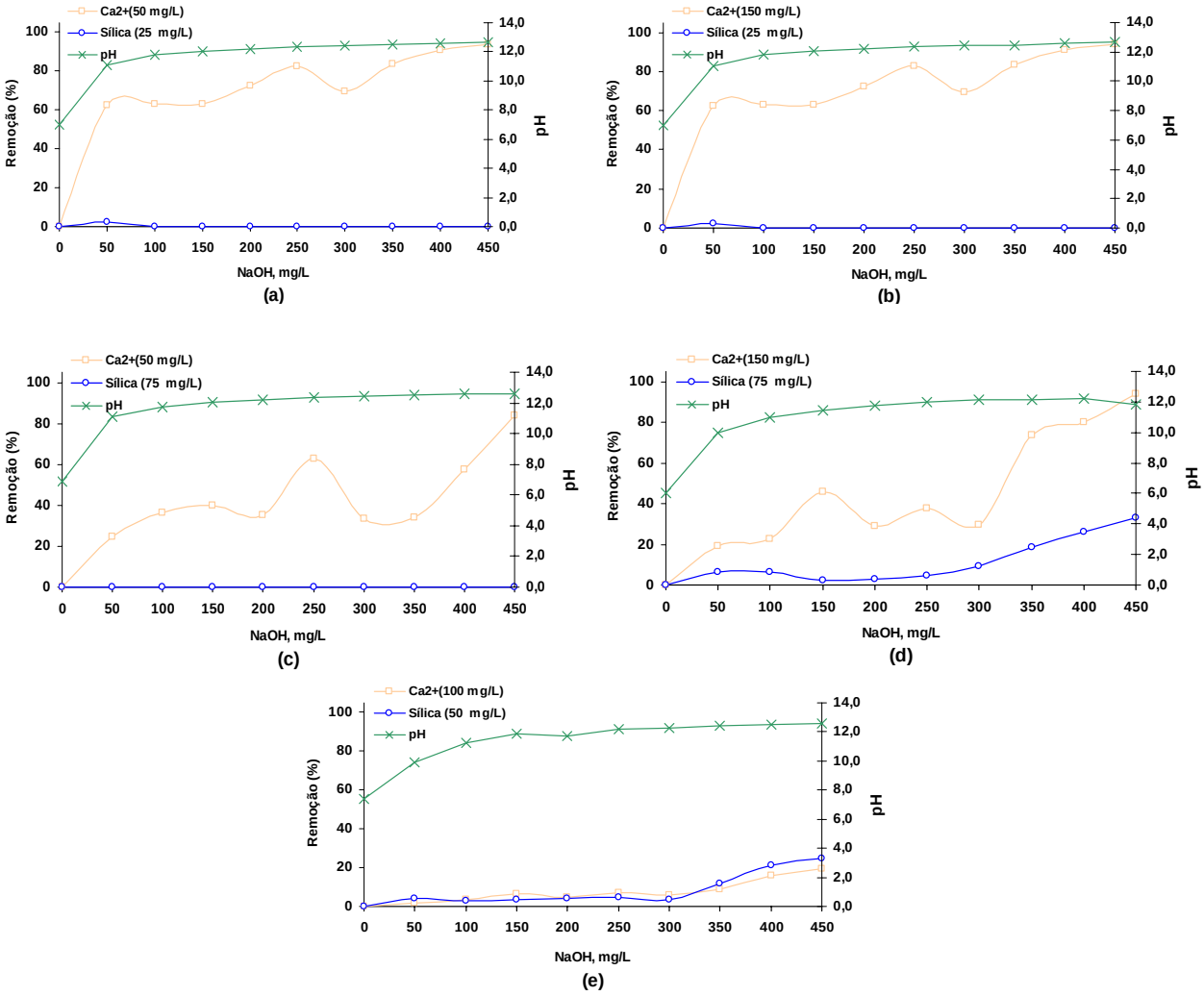

Figura 4.4 – Comportamento da variação de sílica a 25 e 75 mg/L em função da dosagem de NaOH para remoção de Ca^{2+}: (a,c) C_{Ca}^{2+} 50 mg/L; (b,d) C_{Ca}^{2+} 150 mg/L; (e) sílica a 50 mg/L em e C_{Ca}^{2+} a 100 mg/L

A Figura 4.4a, mostra a remoção de cálcio, porém não foi constatado remoção de sílica. Nas demais situações das Figuras 4.4b e 4.4c, também não foram observadas remoção de sílica, mesmo com a remoção de cálcio constatada. Na Figura 4.4d, verificou-se uma significante remoção de sílica que atingiu os 35 %, para uma remoção de cálcio próximo dos 95 %. Na Figura 4.4e, foi constatada a leve remoção de sílica com uma considerável remoção de cálcio.

Dos dados dos ensaios com remoção de sílica na presença de cálcio, foi observado a baixa eficiência de remoção com relação à presença de magnésio. Dessa forma, observa-se que a remoção se sílica é mais efetiva à presença de magnésio.

4.2. Modelo de dosagem de NaOH e HCl para o sistema piloto

A modelagem do sistema de pré-tratamento com hidróxido de sódio e ácido clorídrico foi desenvolvida utilizando as Equações de balanço e de equilíbrio descritas nos itens 2.3 e 2.4. Inicialmente, o sistema foi desenvolvido em planilha do *Microsoft Office Excel.*

4.2.1. Modelagem do sistema em planilhas Microsoft Office Excel 2003

A Figura 4.5 mostra o diagrama do modelo de dosagem de NaOH e HCl para o pré-tratamento químico da sílica dissolvida e reativa, utilizando as equações, conforme mostram os itens 2.3 e 2.4.

O sistema foi dividido em duas partes, aonde se tem o subsistema de dosagem de NaOH e o subsistema de dosagem de HCl. No subsistema de dosagem de hidróxido, foram consideradas como variáveis de entrada a concentração de hidróxido no tanque de dosagem, a vazão de saída do tanque de alimentação e a concentração de hidróxido desejado na linha de mistura.

O valor requerido na corrente de mistura é o valor correspondente a testes de bancada, onde se terá a dosagem de hidróxido correspondente a melhor remoção de sílica e de magnésio. Desse ensaio de bancada também serão necessários dados de remoção de cálcio, para a precipitação de carbonato de cálcio, remoção de carbonato e bicarbonato, que serão utilizados na etapa seguinte do subsistema de dosagem de ácido clorídrico.

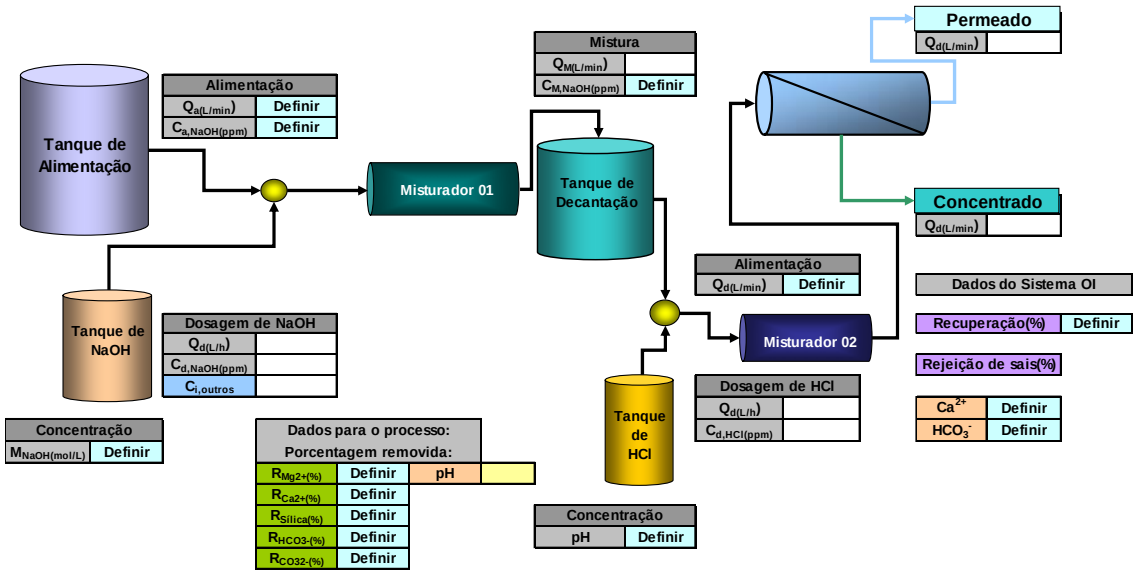

Figura 4.5 – Modelo do sistema de dosagem de NaOH e HCl com os principais equipamentos e campos de entrada e saída de dados

O sistema apresenta duas fases de dosagens:

- Fase I: hidróxido de sódio e
- Fase II: ácido clorídrico.

Para a Fase I as variáveis de medidas foram:

Q_a - vazão de saída do tanque de alimentação;

$Q_{d,\ NaOH}$ - vazão de saída do tanque de dosagem de NaOH;

$C_{M,NaOH}$ – concentração requerida de NaOH na linha de mistura;

$C_{d,\ NaOH}$ – concentração de NaOH no tanque de dosagem.

Com as informações de vazão de saída do tanque de alimentação, concentração de NaOH no tanque de dosagem e a concentração requerida na linha de mistura, pode-se determinar a vazão de dosagem de hidróxido, de acordo com a Equação 2.29 do item 2.3.

Para a Fase II as variáveis de medidas foram:

Q'_a - vazão de saída do tanque de decantação;

Q_d - vazão de saída do tanque de decantação;

$C_{M,HCl}$ – concentração requerida de HCl na linha de mistura;

$C_{d,\ HCl}$ – concentração de HCl no tanque de dosagem;

$R_{i\ (\%)}$ - valores de remoção de magnésio, cálcio, sílica, carbonato e bicarbonato;

R - recuperação do sistema;

$R_{S,i}$ - rejeição de sais da membrana para cálcio e bicarbonato.

O valor de ácido clorídrico desejado na corrente de mistura é avaliado em função do balanço para as espécies químicas após remoção e condição de equilíbrio para o carbonato e bicarbonato. A Equação aplicada à determinação da quantidade de ácido na corrente de mistura foi demonstrada no item 2.4, definindo a Equação 3.4.

Com as informações de vazão de saída do tanque de decantação, concentração de HCl no tanque de dosagem e a concentração requerida na linha de mistura podem-se determinar a vazão de dosagem de HCl, de acordo com a Equação 2.40 do item 2.4.

Com base nas condições obtidas em análise prévia da quantidade de hidróxido de sódio e as remoções de magnésio, cálcio, sílica, carbonato e bicarbonato, utilizando as Equações de balanço e de equilíbrio, determina-se as vazões de NaOH e HCl a serem dosados.

4.2.2. Resultados gerados pelo software

Inicialmente foi utilizada na aplicação do *software*, dados da análise físico-químicas da amostra de águas da localidade Uruçu, da Cidade de São João do Cariri. A mesma é oriunda de poço tubular. A Tabela 4.1, mostra os valores dos parâmetros físico-químicos resultante da análise.

Tabela 4.1 – Valores dos parâmetros físico-químicos para as amostra de água natural em estudo

Parâmetros	Uruçu
Condutividade elétrica, µmho/cm a 25ºC	14.170,0
Potencial Hidrogeniônico, pH	7,6
Dureza em Cálcio, mg/L Ca^{2+}	474,0
Dureza em Magnésio, mg/L Mg^{2+}	519,6
Dureza Total, mg/L $CaCO_3$	3.350,0
Sódio, mg/L Na	1.901,5
Potássio, mg/L K	7,1
Alcalinidade em Hidróxidos, mg/L $CaCO_3$	0,0
Alcalinidade em Carbonatos, mg/L $CaCO_3$	70,0
Alcalinidade em Bicarbonatos, mg/L $CaCO_3$	302,0
Alcalinidade Total, mg/L $CaCO_3$	372,0
Sulfato, mg/L SO_4	457,0
Cloreto, mg/L Cl	4.934,5
Nitrato, mg/L NO_3	0,22
Nitrito, mg/L NO_2	0,06
Sílica, mg/L SiO_2	87,5
Sólidos Totais Dissolvidos, mg/L	8.796,1

Dos valores dos parâmetros físico-químicos, é observado que a concentração de magnésio e de cálcio são superiores a concentração de sílica na amostras. As concentrações

de sódio e de cloreto são maiores em relação ao cálcio e magnésio. Suas concentrações aumentarão com a adição de hidróxido de sódio e de ácido clorídrico.

O valor da dosagem de hidróxido de sódio para a remoção de: magnésio, cálcio, sílica e carbonatos foram obtidos a partir da Figura 4.6, os quais estão apresentados na Tabela 4.2.

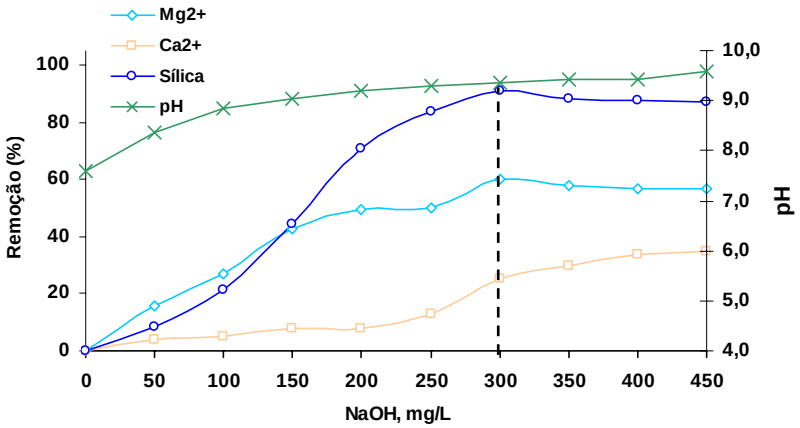

Figura 4.6 – Ponto de dosagem de NaOH

Tabela 4.2 – Valores dos dados de remoção e concentração requerida de NaOH

Amostra	$C_{d(NaOH)}$(mg/L)	$R_{Mg2+(\%)}$	$R_{Ca2+(\%)}$	$R_{Sílica(\%)}$	$R_{HCO3-(\%)}$	$R_{CO32-(\%)}$
Uruçu	300	60	25	90,5	87	88

Utilizando uma vazão de alimentação Q_a = 4,3 L/min, e definindo a concentração requerida na linha de mistura de 300 mg/L de NaOH, sua vazão foi de Q_d = 1,56 L/h. A Figura 4.7 mostra os dados implementados nas devidas entradas de dados.

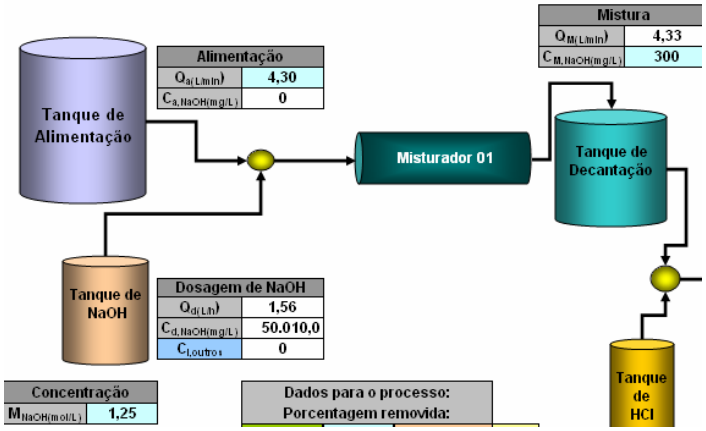

Figura 4.7 – Fase I - Dosagem de NaOH

No conjunto de equações que definem o sistema de dosagem de NaOH, as variáveis livres são: vazão de alimentação, concentração requerida na corrente de mistura, e a concentração de hidróxido no tanque de dosagem.

Com base nos dados dos testes de redução em escala de banca, fez-se a determinação das concentrações dos constituintes da água no tanque de decantação,

considerando as vazões de alimentação e de dosagem e a redução dos respectivos elementos analisados. Os resultados obtidos pelo balanço de massa (Equação 2.3), do item 2.3, se encontram na Tabela 4.3. Observou-se que ocorreu um aumento da concentração de sódio em relação ao valor apresentado na Tabela 4.1 de 13 %.

Tabela 4.3 – Valores dos parâmetros físico-químicos gerado pelo balanço

Parâmetros	Concentração
Dureza em Cálcio, mg/L Ca	352,66
Dureza em Magnésio, mg/L Mg	204,72
Dureza Total, mg/L CaCO3	1.734,65
Sódio, mg/L Na	2.190,12
Potássio, mg/L K	6,96
Alcalinidade em Hidróxidos,mg/L CaCO3	0,00
Alcalinidade em Carbonatos,mg/L CaCO3	17,34
Alcalinidade em Bicarbonatos, mg/L CaCO3	77,59
Alcalinidade Total, mg/L CaCO3	94,94
Sulfato, mg/L SO4	454,25
Cloreto, mg/L Cl	4.904,90
Nitrato, mg/L NO3	0,22
Nitrito, mg/L NO2	0,06
Sílica, mg/L SiO2	7,62

Seguido a etapa de dosagem de hidróxido de sódio, a dosagem de ácido clorídrico é determinada pela condição de equilíbrio para os carbonato e bicarbonatos, de acordo com as Equações 2.35 a 2.40, as que se encontram no programa. A recuperação considerada para o sistema de OI foi de 15 % da alimentação, e a rejeição de sais de 90 % para o cálcio e bicarbonato respectivamente.

Para uma vazão de alimentação do sistema de membranas de Q'_a = 4,6 L/min, a vazão de dosagem de HCl obtida foi de 0,16 L/h. A Figura 4.8 mostra o fluxograma da Fase II.

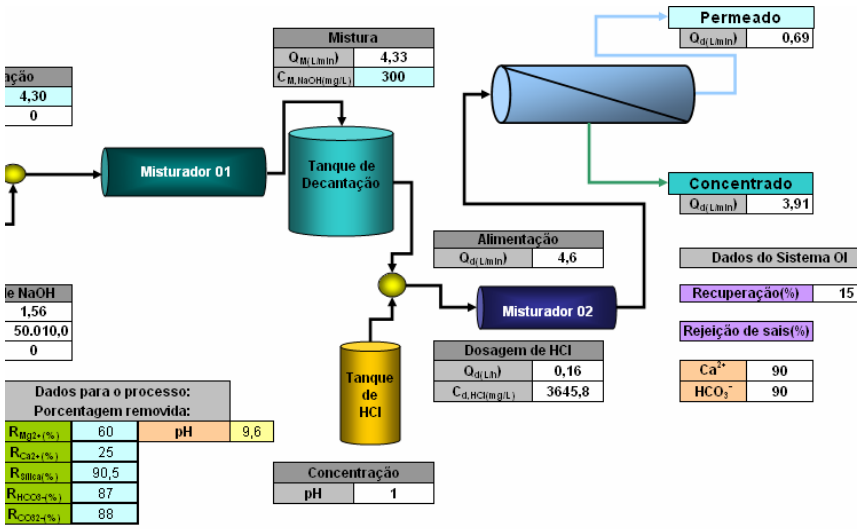

Figura 4.8 – Fase II - dosagem de HCl

4.3. Software para simulação de projeto de pré-tratamento químico

A versão teste do *software*, construído com a finalidade de auxiliar a obtenção de dados para projetos pré-tramento químico para a remoção de sílica, apresenta uma área de trabalho com uma representação dos equipamentos base do processo.

A Figura 4.9 mostra a tela principal resultante do *software*. A mesma é constituída por menus de acesso aos arquivos de projeto e um menu de avanço da simulação. Na parte inferior da tela foi disponibilizado um *menu pop-up* a fim de mostrar informações pertinentes à simulação, como: diretório do projeto, parâmetros de relação de concentração entre água de alimentação e do decantador, necessariamente o sobrenadante da solução.

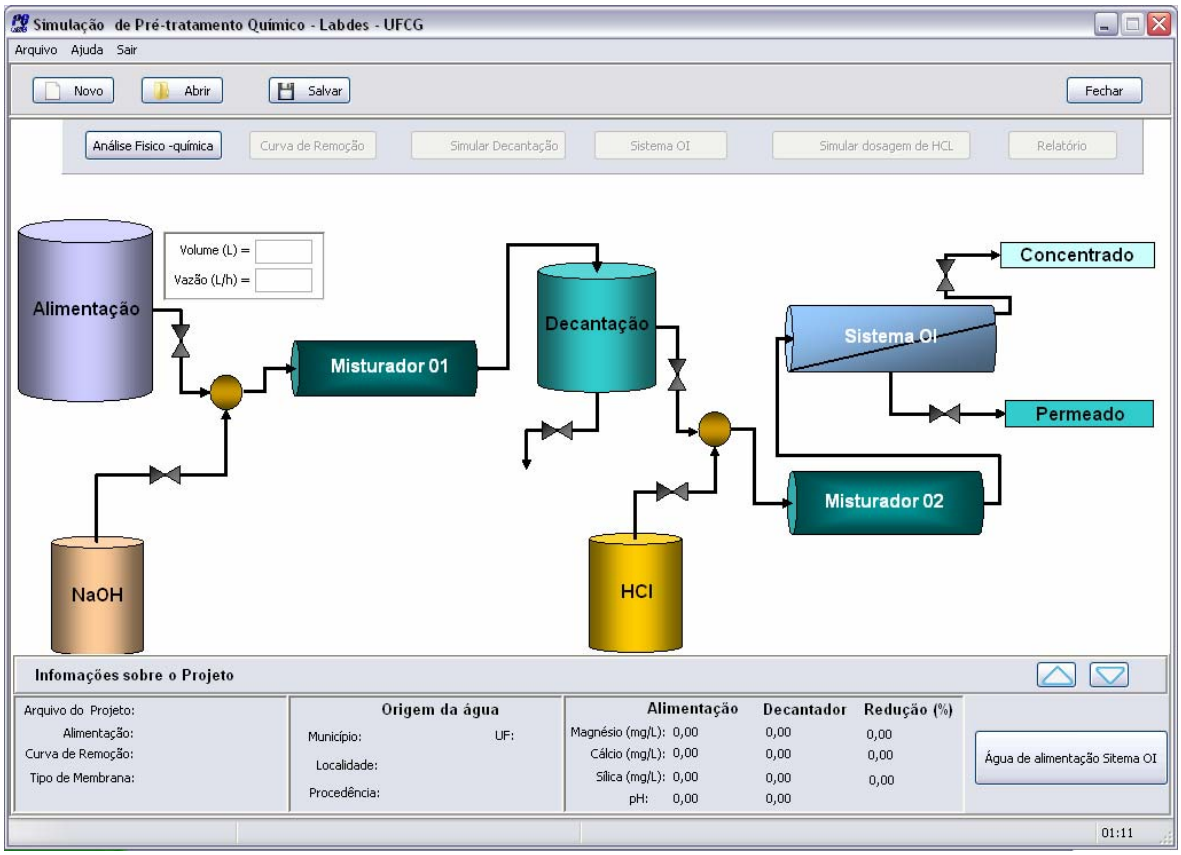

Figura 4.9 – Tela da interface principal do software

A barra de menu principal apresenta as opções de novo, salvar e abrir projetos. Para o mesmo foi criado um recurso de uso de arquivos com extensão *.pqp*, referente ao tema pré-tratamento químico e projeto. Um diagrama resultante de relação de arquivos utilizados durante a simulação esta mostrada na Figura 4.10.

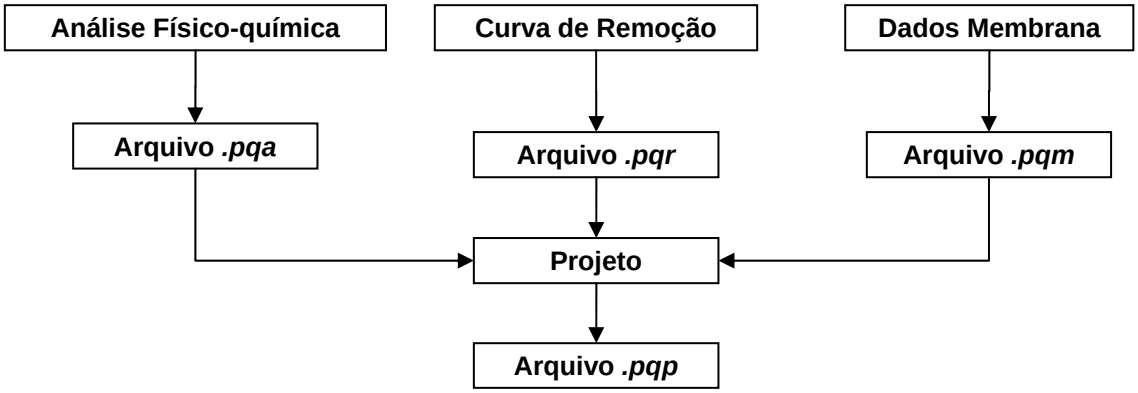

Figura 4.10 – Diagrama de relacionamento dos arquivos do simulador

Para cada uma das etapas de análise fisico-química, curva de remoção e dados de membrana foram disponibilizados a criação de arquivos específicos para compor o arquivo de projeto.

A fim de indicar os passos de procedência de simulação os botões de eventos foram construídos a fim de ser habilitado quando for necessária a sua utilização. Optou-se como botão de ação inicial do projeto o de análise fisico-química, nessa seção foram disponibilizadas seções para entradas das concentrações das espécies químicas a serem utilizadas no projeto. A Figura 4.11 mostra os campos de entradas de dados. Os mesmos são armazenados em arquivos com extensão *.pqa (análise)*, que também agrupam informações da origem da água em estudo.

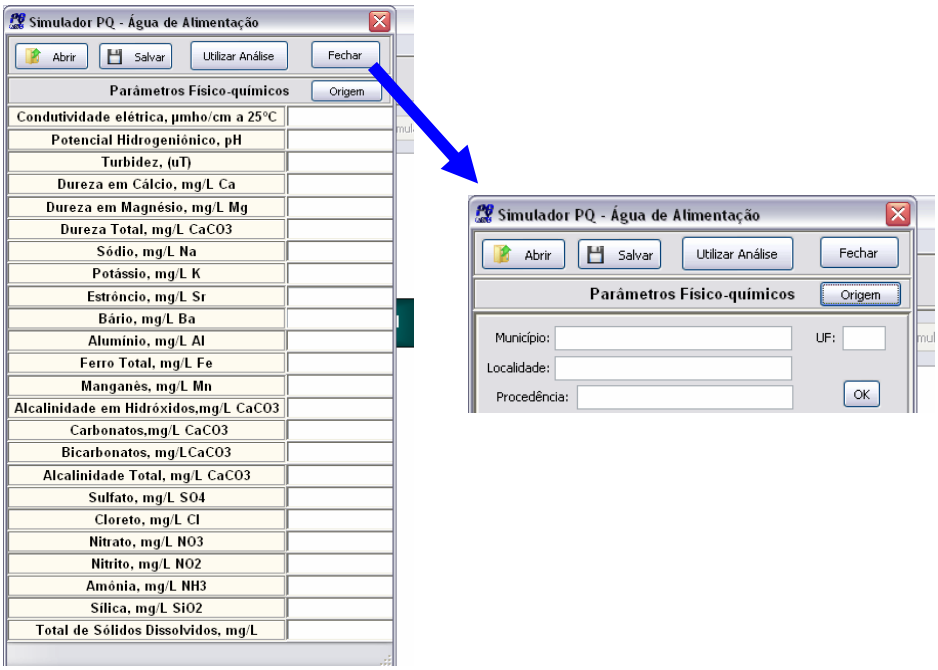

Figura 4.11 – Entrada de dados para análise Físico-química

Os dados das análises são armazenados em arquivo externo e ficam disponíveis na memória interna do programa para ser utilizado nas rotinas de cálculos seguintes. Ao acionar o evento *utilizar análise,* os dados são armazenados as referentes variáveis dos campos visualizados na janela de água de alimentação, e o evento seguinte na tela principal foi configurado para habilitar. Esse disponibiliza a seção para tratamento dos dados dos ensaios preliminares de bancada gerando a curva de remoção das espécies química magnésio, cálcio, sílica em função da dosagem de hidróxido de sódio. A Figura 4.12 traz a interface interativa com as funções de entrada de dados das variações das espécies citadas, opções de armazenamento das informações em arquivos *.pqr*.

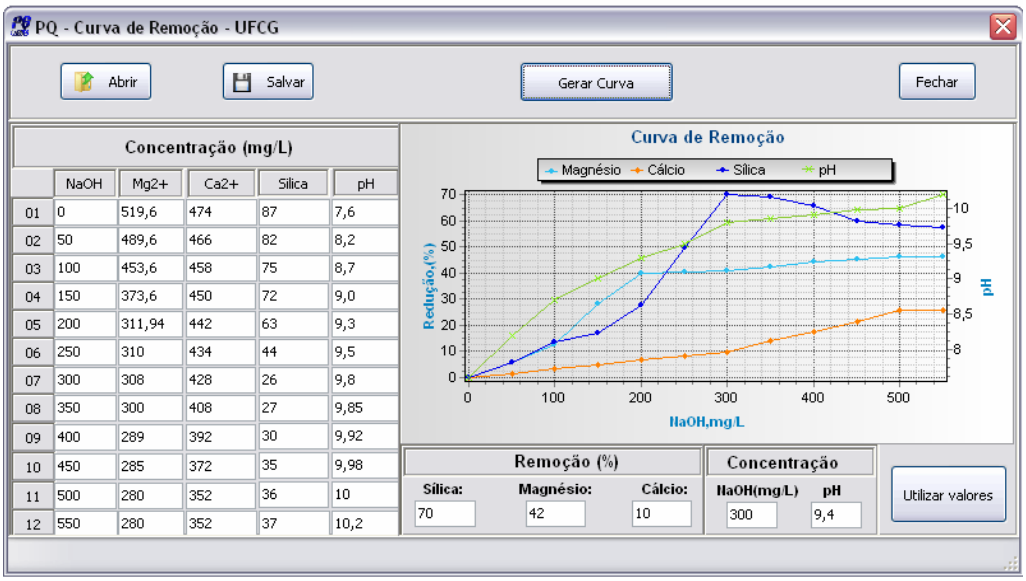

Figura 4.12 – Interface interativa de geração da curva de remoção

No evento gerar curva, o gráfico gerado traz as variações de remoção de magnésio, cálcio, sílica, pH e dosagem de hidróxido de sódio. Da curva gerada, disponibilizam-se os campos de armazenamento das informações pertinentes a faixa de remoção desejada ao estudo. Na última figura, percebeu-se que os dados de remoção e de dosagem utilizados são referentes à maior remoção de sílica, podendo a mesma ser outro valor correspondente ao gráfico.

Ao ser acionado, o evento utilizar valores foi habilitada à ação carregar as de remoção, concentração de NaOH e pH em variáveis correspondentes para cálculos seguintes.

Os códigos fontes para as etapas de análise fisico-química e geração da curva de remoção se encontram no apêndice 01 e 02, respectivamente.

Na etapa seguinte ao da curva de remoção, foi disponibilizada a primeira etapa de cálculos simulados que consistiram na determinação da qualidade da água do decantador em função da dosagem de hidróxido de sódio. A Figura 4.3 mostra os campos gerados após acionar o evento de simular decantação.

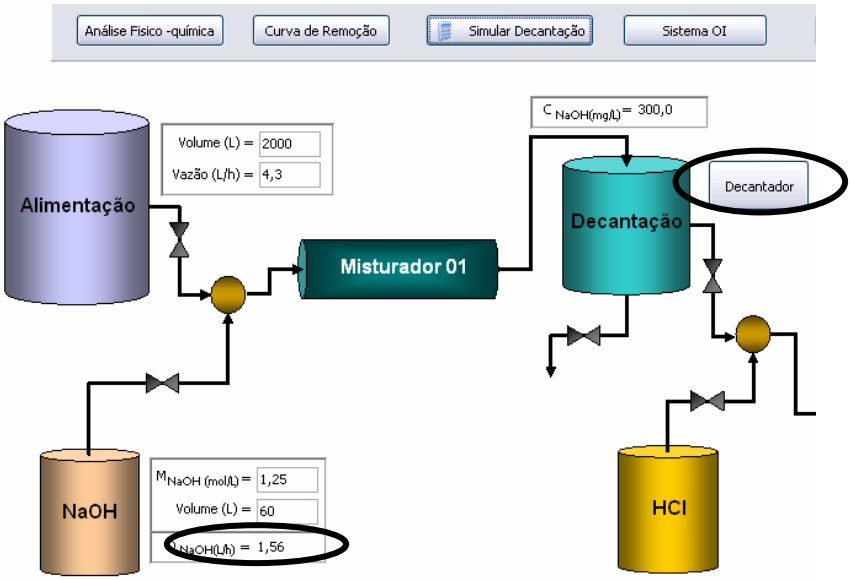

Figura 4.13 – Campos gerados após simulação de decantação

Os campos resultantes da simulação de decantação foram: vazão volumétrica de dosagem de NaOH e opção de visualização da análise fisico-química da água sobrenadante do decantador. O código fonte referente a essa etapa de simulação de decantação esta descrito no apêndice 03.

Seguida a etapa de simulação, foi disponibilizada a seção de entrada de dados para o tipo de membrana. Na mesma foram reservadas as opções de abrir, editar e salva em arquivo tipo *.pqm*. A Figura 4.14 mostra os campos disponíveis para o tipo de membrana a ser utilizada no projeto, a recuperação e produção do sistema, assim como informações de rejeição de sais para os íons cálcio e bicarbonato, uma vez que são fundamentais para a etapa seguinte de simulação.

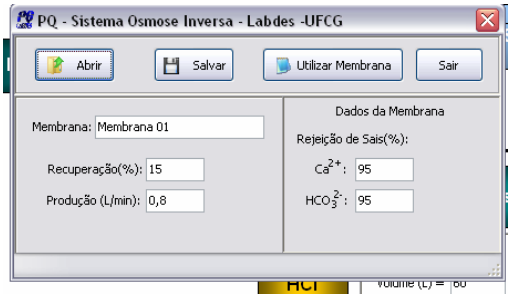

Figura 4.14 – Interface da etapa de definição básica da membrana

A etapa de simulação de dosagem de HCl foi desenvolvida com a finalidade de se obter a correção do pH da água tanque de decantação. Dessa forma o modelo de dosagem consistiu na determinação da quantidade de íons H^+ necessário para reagir com todo o carbonato resultante a fim de evitar a precipitação de carbonato de cálcio como demonstrado nas equações da seção 3.4.2. Escreveu-se uma rotina para a determinação da vazão de H^+ na corrente de alimentação do sistema de dessalinização, onde são requeridas a recuperação, produção de água permeada, e rejeição de sais para íons cálcio e bicarbonato. O código para essa etapa esta disponível no apêndice 04. A Figura 4.15 mostra a interface final após simulação com os resultados de dosagens de ácido clorídrico e hidróxido de sódio.

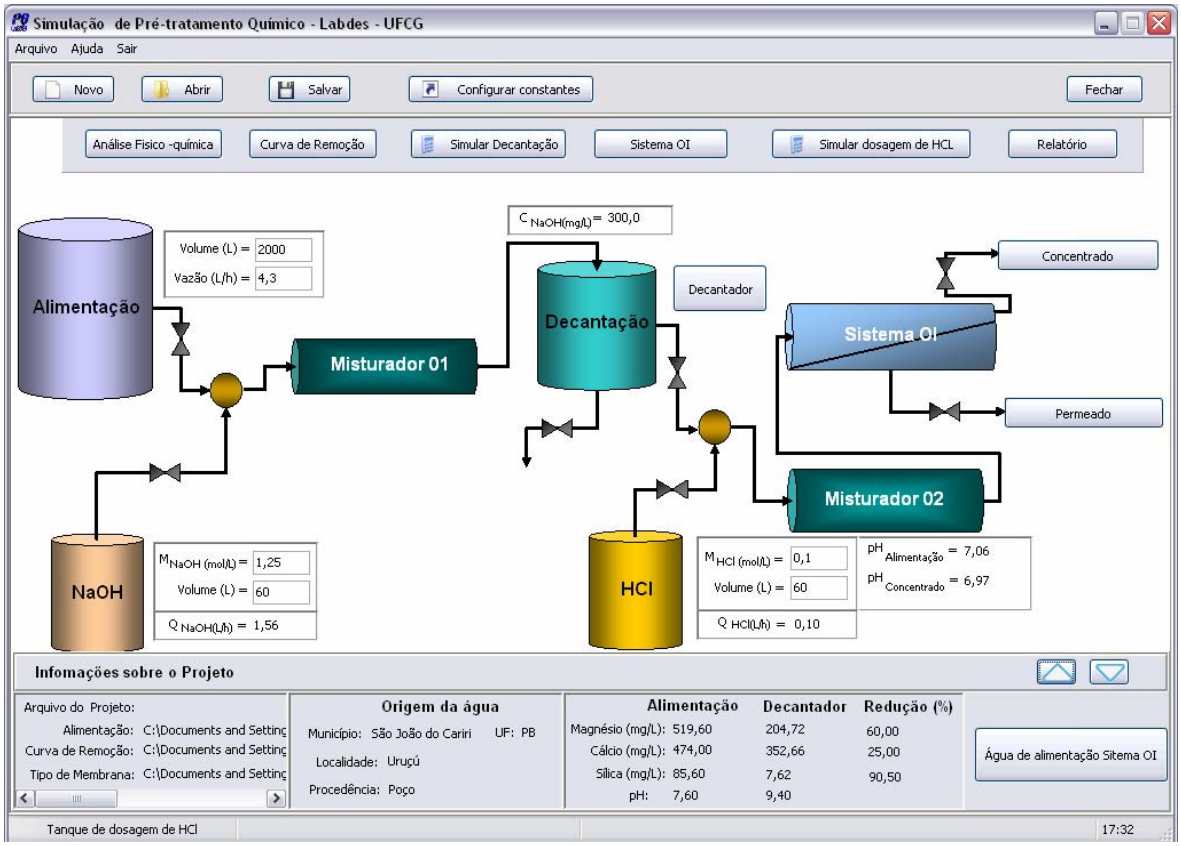

Figura 4.15 – Interface final após simulação completa

Seguida a simulação, os resultados da mesma pode ser visualizado nos eventos decantador, disponível ao lado do tanque de decantação, nos eventos seguido ao sistema OI e em um menu *pop up* na parte inferior da tela, onde são disponibilizados informações pertinentes ao projeto. Nesse último são mostrados localização dos arquivos, dados sobre a origem da água estudada, principais concentrações relevante ao estudo da remoção de

sílica.

As informações de projeto foram direcionadas a um único arquivo de projeto com extensão *.pqp*, onde são armazenados os dados de simulação de pré-tratamento químico realizada.

4.4. Análise dos dados comparativos

Os resultados das análises fisico-química da água sobrenadante do tanque de decantação, após a dosagem de hidróxido de sódio, realizadas com água da comunidade de Uruçu, possibilitou relacionar com dados obtidos com o software desenvolvido para fins comparativos. Os dados experimentais e simulados foram submetidos a normalização, aos quais os valores reais foram divididos por valores que resultariam em valores entre 0 e 1, simplificando a visualização dos parâmetros que apresentavam escalas diferentes.

A Figura 4.16 mostra os dados para as amostras de alimentação, da batelada realizada com água de poço e gerados pelo software.

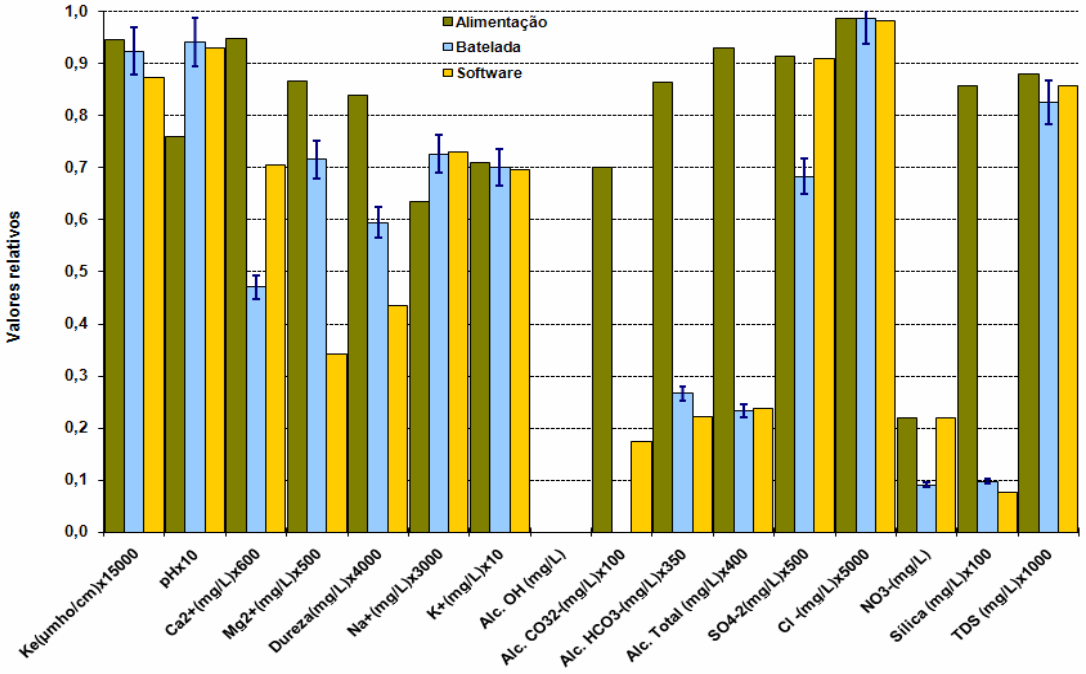

Figura 4.16 – Dada das análises fisico-química e por simulação

Os parâmetros físico-químicos, para o experimento em batelada, foram considerados em uma faixa de erro de 5%, erro esse acumulado em função dos procedimentos experimentais e analíticos das amostras.

A condutividade obtida pelo simulador apresentou um afastamento de 5,8 % do valor experimental. Os demais parâmetros pH, sódio, potássio, alcalinidade total e cloreto apresentaram um afastamento menor que 2 % comparadas com os valores experimentais.

A concentração de magnésio simulado foi menor que a obtida pelo experimento, apresentando um afastamento de 50 %. O mesmo afastamento pôde ser observado para a concentração do cálcio, a concentração de cálcio simulada foi maior do que o valor obtido pelo experimento. Essas divergências são justificadas com o efeito de mistura que não foi considerado, como também possíveis reações paralelas de formação de carbonatos e sulfatos.

A alcalinidade total apresentou valores próximos entre o obtido via simulação e experimental, com afastamento de aproximadamente 2 %. Para essa situação as equações de modelagem para determinar a alcalinidade apresentaram boas respostas comparadas com o valor experimental.

A respeito do comportamento das espécies nitrato, o valor menor na concentração do mesmo no experimento foi observado, isso está diretamente ligado à conversão de nitrato em nitrito, ou mesmo a formação de outra espécie química tendo como base o nitrogênio.

A simulação de dosagem de ácido clorídrico pode ser realizada utilizando a água resultante do decantador. A mesma foi utilizada para estimar a vazão de ácido clorídrico a ser adicionada a linha de alimentação do sistema OI. Foram calculadas os potencias hidrogeniônico da alimentação e do concentrado utilizando as equações da seção 3.4.2. A Figura 4.17 mostra a relação entre o pH obtido por simulação e por experimento.

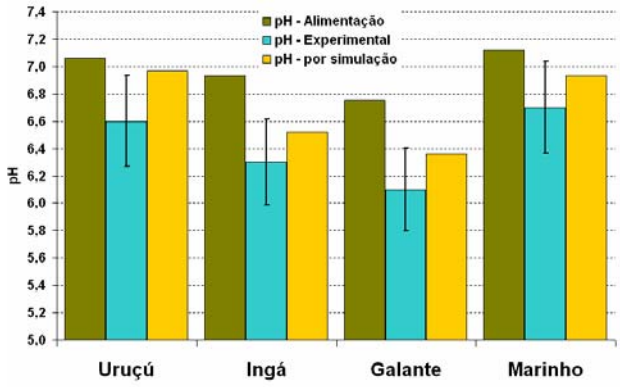

Figura 4.17 – Potenciais hidrogeniônico

Nos testes realizados com águas das localidades citadas, percebeu-se que o pH calculado a partir dos dados simulados são maiores, porém estão dentro da faixa dos 5 % dos valores experimentais devido aos erros de leitura dos equipamentos utilizados.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões:

a) A remoção de sílica foi possível com a precipitação conjunto de hidróxido de magnésio. Os maiores valores de remoção de sílica acima de 50 %, foram obtidos em função da remoção de magnésio nos experimentos onde a quantidade de magnésio era próxima a quantidade de sílica ou superior.

b) A precipitação de hidróxido de cálcio possibilitou a remoção de sílica, porém foram necessários quantidades de hidróxido de sódio elevadas para realização da remoção. Nos ensaios realizados, a precipitação de cálcio como hidróxido apresentou menor influência na remoção de sílica, em comparação ao magnésio.

c) As condições de equilíbrio junto aos balanços de massa possibilitaram a modelagem do processo para quantificar as dosagens de hidróxido de sódio e ácido clorídrico como pré-tratamento, para sistema de dessalinização via osmose inversa. A quantidade de ácido clorídrico a ser dosado, pode ser estimada a partir da condição de equilíbrio carbonato e bicarbonato e remoção de cálcio.

d) A utilização do *software* permitiu determinar as quantidades mínimas de dosagem para pré-tratamento de hidróxido de sódio e ácido clorídrico e simular as concentrações do decantador o potencial hidrogeniônico das correntes de alimentação do sistema de osmose e do concentrado.

5.2 Sugestões

a) Desenvolver modelos de precipitação de magnésio e de cálcio com a finalidade de ser utilizado como mecanismos bases na remoção de sílica;

b) Propor modelos para simulação da remoção de sílica em função da precipitação dos derivados de carbonatos, sulfatos e hidróxidos;

c) Estudar a influência do efeito de mistura no processo de precipitação para avaliar a eficiência de misturadores de formatos diferentes;

6. REFERÊNCIAS

ALEXANDER, G. B., HESTON, W. M. and ILER, J. The Solubility of Amorphous Silica in Water. Phys. Chem. 58 (1954)

ATKINS, P. W. Physical Chemistry, Oxford, 1994.

AWWA. *Water Quality and Treatment.* McGraw-Hill, 5ª edição, 1999, Cap. 10.

APHA, American Public Health Association. *Standard Methods for examination of water and wastewater.*20th, AWWA, WEF, Washington, D.C., 1998.

CANTÚ, M. Delphi 2007 Handbook: The guide to what's new in Delphi 2007 for Win32. 2007.

CHAPMAN-WILBERT, M. (1993) The Desalting and Water Treatment Membrane Manual. A Guide to Membranes for Municipal Water Treatment. Water Treatment Technology Program Report No. 1, US Department of the Interior, Nevada.

CLEVER, M., Jordt, F., Räbiger, N., Rüdebusch, M., Hilker-Scheibel, R.(2000) Process water roduction from river water by ultrafiltration and reverse osmosis. Desalination, 131, 325-336.

CHARLSON, R. J. Rhode. H.; Nature, 1982. 295, 683p.

COMB, L.F., Silica – Chemistry and Reverse Osmosis, *Ultrapure Water* 13, no. 13 (1996): 41—43.

COSTA, W.D.; Disponibilidades hídricas subterrâneas na região Nordeste do Brasil. São Paulo: Ciência & Tecnologia, 1997.

FILMTEC, Membranes. Basics of RO and NF: Principle of Reverse Osmosis and Nanofiltration. Form No. 609-02003-1004. 2003.

FRANÇA, Kepler B. Curso de Limpeza Química de Membranas de Sistemas de

Dessalinização via Osmose Inversa. Laboratório de Referência em Dessalinização – LABDES. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. 2005

FRANÇA, M. I. C. Avaliação da Redução de sílica em pré-tratamento de águas para sistema de pequeno porte por osmose inversa. Campina Grande, UFCG, 2009. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

IMHOFF, K., IMHOFF, K.R.- Manual de Tratamento de Águas Residuárias-26ª edição, Ed. Edgard Blücher, 2002.

LIBES, S. Introduction to Marine Biogeochemistry. John Wiley & Sons, USA, (1992) 734p.

RAUTENBACH, R., ALBRECHT, R. (1989) Membrane Processes. John Wiley e Sons, New York.

SJÖBERG, J. S. Non-crystalline Solids, 196 (1996) 51.
KRAUSKOPH, K. B. Geochim. Cosmochim. Acta, 10 (1956)1 .

SHEIKHOLESLAMI, R. and TAN, S. *Effects of water quality on silica fouling of desalination plants*. Desalination 126 (1999) 267–280

SHEIKHOLESLAMI, R. and TAN, S., *Desalination*, 126 (1999) 267-280.
Wilkes University. *Hard Water. Hardness Calcium Magnesium Water Corrosion Mineral Scale.* Disponível em: <http://www.water-research.net/hardness.htm>, acessado em 26 de novembro de 2008.

VROUWENVELDER, J. S., Kappelhof, J. W. N. M., Heijman, S. G. J., Schippers, J. C., Van der Kooij, D. (2003) Tools for fouling diagnosis of NF and RO membranes and assessment of the fouling potential of feed water. Desalination, 157, 361-365.
VAN NESS, H.C.; Abbott, M.M. Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions with Aplications to Phase Equilibria, McGraw-Hill, New York, 1982.

Anexos

Anexo 01 – Procedimentos para Criação do arquivo .pqa com as opções abrir, salvar e armazenar

```
// opção abrir arquivo
procedure TAnaFQForm.AbrirBtnClick(Sender: TObject);
var arquivo:Tinifile;
begin
try
  if OpenDialog1.Execute = True then
  arquivo:=TIniFile.Create(OpenDialog1.FileName);  // cria a conexão com o arquivo
 // Cria o campo Análise e as variáveis correspondentes
  MunEdit.Text:=arquivo.ReadString('ANALISE','Mun','')
  LocEdit.Text:=arquivo.ReadString('ANALISE','Loc','');
  ProcEdit.Text:=arquivo.ReadString('ANALISE','Proc','');
  UFEdit.Text:=arquivo.ReadString('ANALISE','UF','');
  AKeEdit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','Condutividade','');
  ApHEdit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','pH','');
  ATuEdit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','Turbidez','');
  ACaEdit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','Ca','');
  AMgEdit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','Mg','');
  ADuEdit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','Dureza','');
  ANaEdit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','Na','');
  AKEdit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','K','');
  ASrEdit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','Sr','');
  ABaEdit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','Ba','');
  AAlEdit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','Al','');
  AFeEdit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','Fe','');
  AMnEdit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','Mn','');
  AOHEdit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','OH','');
  ACO3Edit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','CO3','');
  AHCO3Edit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','HCO3','');
  AAtEdit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','AlcTotal','');
  ASO4Edit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','SO4','');
  AClEdit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','Cl','');
  ANO3Edit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','NO3','');
  ANO2Edit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','NO2','');
  ANH3Edit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','NH3','');
  ASiEdit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','Si','');
  ATDSEdit.text:=arquivo.ReadString('ANALISE','TDS','');
arquivo.Free; // Libera o arquivo da memória
  AliLab:=(OpenDialog1.FileName); // Salva o caminho da opção abrir na variável
  except// Caso ocorra algum erro, o processamento  é parado
    arquivo.free;
    messagedlg('O arquivo  não pode ser aberto!',mtInformation,[mbyes],0);
    exit;
 end;
end;
```

```
// opção salvar arquivo
procedure TAnaFQForm.SalvarBtnClick(Sender: TObject);
var arquivo:Tinifile;
begin
try
  if SaveDialog1.Execute = True then   // abrir opção de salvamento
  arquivo:=TIniFile.Create(SaveDialog1.FileName);  // cria a conexão com o arquivo
  arquivo.WriteString('ANALISE','Mun',MunEdit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','Loc',LocEdit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','Proc',ProcEdit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','UF',UFEdit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','Condutividade',AKeEdit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','pH',ApHEdit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','Turbidez',ATuEdit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','Ca',ACaEdit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','Mg',AMgEdit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','Dureza',ADuEdit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','Na',ANaEdit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','K',AKEdit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','Sr',ASrEdit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','Ba',ABaEdit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','Al',AAlEdit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','Fe',AFeEdit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','Mn',AMnEdit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','OH',AOHEdit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','CO3',ACO3Edit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','HCO3',AHCO3Edit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','AlcTotal',AAtEdit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','SO4',ASO4Edit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','Cl',AClEdit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','NO3',ANO3Edit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','NO2',ANO2Edit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','NH3',ANH3Edit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','Si',ASiEdit.text);
  arquivo.WriteString('ANALISE','TDS',ATDSEdit.text);
  AliLab:=(SaveDialog1.FileName);
  arquivo.Free;
   messagedlg('Os dados da análise foram salvos!',mtInformation,[mbyes],0);
  except
    arquivo.free;
     messagedlg('Ocorreu um erro durante a gravação!',mtInformation,[mbyes],0);
    exit;
end;
end;
```

```
// opção utilizar dados para os cálculos seguintes

procedure TAnaFQForm.UtilizarDadosBtnClick(Sender: TObject);
begin
// Armazenamento dos dados da análise fisico-química e origem da água

Mun:=(MunEdit.Text);
Loc:=(LocEdit.text);
Proc:=(ProcEdit.Text);
UF:=(UFEdit.Text);
AKe:=strtofloat(AKeEdit.Text);
ApH:=strtofloat(ApHEdit.Text);
ATu:=strtofloat(ATuEdit.Text);
ACa:=strtofloat(ACaEdit.Text);
AMg:=strtofloat(AMgEdit.Text);
ADu:=strtofloat(ADuEdit.Text);
ANa:=strtofloat(ANaEdit.Text);
AK:=strtofloat(AKEdit.Text);
ASr:=strtofloat(ASrEdit.Text);
ABa:=strtofloat(ABaEdit.Text);
AAl:=strtofloat(AAlEdit.Text);
AFe:=strtofloat(AFeEdit.Text);
AMn:=strtofloat(AMnEdit.Text);
ACO3:=strtofloat(ACO3Edit.Text);
AHCO3:=strtofloat(AHCO3Edit.Text);
AAt:=strtofloat(AATEdit.Text);
ASO4:=strtofloat(ASO4Edit.Text);
ACl:=strtofloat(AClEdit.Text);
ANO3:=strtofloat(ANO3Edit.Text);
ANO2:=strtofloat(ANO2Edit.Text);
ANH3:=strtofloat(ANH3Edit.Text);
ASi:=strtofloat(ASiEdit.Text);
ATDS:=strtofloat(ATDSEdit.Text);
close;
end;
```

Anexo 02 – Procedimentos para curva de remoção e seus respectivos eventos: abrir e salvar arquivo (em arquivo *.pqr*), gerar curva de remoção e armazenamento de dados

```
// Procedimento para gerar a curva de remoção
procedure TCurvaForm.GerarCurvatn1Click(Sender: TObject);
var i:Integer;
begin // Limpa as séries
 For i:=1 to 4 do
 Series[i].Clear;
 // Captura os valores de:  Variação da Concentração de hidróxido de sódio
   N[1]:=strtofloat(N01Edit.text);
   N[2]:=strtofloat(N02Edit.text);
   N[3]:=strtofloat(N03Edit.text);
   N[4]:=strtofloat(N04Edit.text);
   N[5]:=strtofloat(N05Edit.text);
   N[6]:=strtofloat(N06Edit.text);
   N[7]:=strtofloat(N07Edit.text);
   N[8]:=strtofloat(N08Edit.text);
   N[9]:=strtofloat(N09Edit.text);
   N[10]:=strtofloat(N10Edit.text);
   N[11]:=strtofloat(N11Edit.text);
   N[12]:=strtofloat(N12Edit.text);
// Variação da Concentração de magnésio
   Mg[1]:=strtofloat(Mg01Edit.text);
   Mg[2]:=strtofloat(Mg02Edit.text);
   Mg[3]:=strtofloat(Mg03Edit.text);
   Mg[4]:=strtofloat(Mg04Edit.text);
   Mg[5]:=strtofloat(Mg05Edit.text);
   Mg[6]:=strtofloat(Mg06Edit.text);
   Mg[7]:=strtofloat(Mg07Edit.text);
   Mg[8]:=strtofloat(Mg08Edit.text);
   Mg[9]:=strtofloat(Mg09Edit.text);
   Mg[10]:=strtofloat(Mg10Edit.text);
   Mg[11]:=strtofloat(Mg11Edit.text);
   Mg[12]:=strtofloat(Mg12Edit.text);
   // Variação da Concentração de cálcio
  Ca[1]:=strtofloat(Ca01Edit.text);
  Ca[2]:=strtofloat(Ca02Edit.text);
  Ca[3]:=strtofloat(Ca03Edit.text);
  Ca[4]:=strtofloat(Ca04Edit.text);
  Ca[5]:=strtofloat(Ca05Edit.text);
  Ca[6]:=strtofloat(Ca06Edit.text);
  Ca[7]:=strtofloat(Ca07Edit.text);
  Ca[8]:=strtofloat(Ca08Edit.text);
  Ca[9]:=strtofloat(Ca09Edit.text);
  Ca[10]:=strtofloat(Ca10Edit.text);
  Ca[11]:=strtofloat(Ca11Edit.text);
  Ca[12]:=strtofloat(Ca12Edit.text);
// Variação da Concentração de sílica
  Si[1]:=strtofloat(Si01Edit.text);
```

```
  Si[2]:=strtofloat(Si02Edit.text);
  Si[3]:=strtofloat(Si03Edit.text);
  Si[4]:=strtofloat(Si04Edit.text);
  Si[5]:=strtofloat(Si05Edit.text);
  Si[6]:=strtofloat(Si06Edit.text);
  Si[7]:=strtofloat(Si07Edit.text);
  Si[8]:=strtofloat(Si08Edit.text);
  Si[9]:=strtofloat(Si09Edit.text);
  Si[10]:=strtofloat(Si10Edit.text);
  Si[11]:=strtofloat(Si11Edit.text);
  Si[12]:=strtofloat(Si12Edit.text);
// Variação da Concentração de pH
  pH[1]:=strtofloat(pH01Edit.text);
  pH[2]:=strtofloat(pH02Edit.text);
  pH[3]:=strtofloat(pH03Edit.text);
  pH[4]:=strtofloat(pH04Edit.text);
  pH[5]:=strtofloat(pH05Edit.text);
  pH[6]:=strtofloat(pH06Edit.text);
  pH[7]:=strtofloat(pH07Edit.text);
  pH[8]:=strtofloat(pH08Edit.text);
  pH[9]:=strtofloat(pH09Edit.text);
  pH[10]:=strtofloat(pH10Edit.text);
  pH[11]:=strtofloat(pH11Edit.text);
  pH[12]:=strtofloat(pH12Edit.text);
//Cálculo das reduções
  begin
     for i:= 1 to 12 do   //Redução de magnésio
     RMg[i]:=((Mg[1]-Mg[i])/Mg[1])*100;
       for i:= 1 to 12 do //Redução de cálcio
     RCa[i]:=((Ca[1]-Ca[i])/Ca[1])*100;
       for i:= 1 to 12 do //Redução de sílica
     RSi[i]:=((Si[1]-Si[i])/Si[1])*100;
   begin//Plotando os gráficos de remoção
   for i:= 1 to 12 do
     chart1.Series[0].AddXY(N[i],RMg[i],");
   for i:= 1 to 12 do
     chart1.Series[1].AddXY(N[i],RCa[i],");
   for i:= 1 to 12 do
    chart1.Series[2].AddXY(N[i],RSi[i],");
   for i:= 1 to 12 do
    chart1.Series[3].AddXY(N[i],pH[i],");
   end;   end; End;
//Armazenando valores de remoção
procedure TCurvaForm.AplicarValoresdCurvaBtnClick(Sender: TObject);
begin
CRSi:=strtofloat(CRSiEdit.Text);
CRMg:=strtofloat(CRMgEdit.Text);
CRCa:=strtofloat(CRCaEdit.Text);
CRNaOH:=strtofloat(CRNaOHEdit.Text);
CRpH:=strtofloat(CRpHEdit.Text); end;
```

Anexo 03 – Procedimento de Simulação de decantação

```
procedure TFSimul.SimulDectBtnClick(Sender: TObject);
begin
// Definir as condições para os valores iniciais
begin  // Conversão para mol/L
  CCa:=ACa/40800.0; CMg:=AMg/24305; CNa:=ANa/22985.8;CK:=AK/39098.3;
  CSr:=ASr/87620; CBa:=ABa/137330; CAl:=AAl/29981.54;CFe:=AFe/55847;
CMn:=AMn/54958;COH:=AOH/17017.1;CCO3:=(ACO3*60.0092/50)/60009.2;
CHCO3:=(AHCO3*30/50)/61017.1;CSO4:=ASO4/96057;CCl:=ACl/35453;
CNO3:=ANO3/62004.9; CNO2:=ANO2/46005.5;
  CNH3:=ANH3/17034;
  // Entrada dos valores
  MNaOH:=strtofloat(MNaOHEdit.text);
  CMNaOH:= CRNaOH;
  Qa:=strtofloat(QaEdit.text);
  begin //Cálculo da força iônica
FIONS:=0.5*(CCa*(ZCA*ZCa)+CMg*(ZMg*ZMg)+CNa*ZNa+CK*ZK+CSr*(ZSr*Z
Sr)+CBa*(ZBa*ZBa)+CAl*(ZAl*ZAl*ZAl)+CMn*(ZMn*ZMn)+COH*ZOH+CCO3*(
ZCO3*ZCO3)+CHCO3*ZHCO3+CSO4*(ZSO4*ZSO4)+CCl*ZCl+CNO3*ZNO3+CN
O2*ZNO2+CNH3*ZNH3);
  //Cálculo da concentração de NaOH em mg/L
  CdNaOH:=MNaOH*40008.0;
      begin  //Cálculo da Vazão de dosagem de NaOH
       QdNaOH:=((CMNaOH/CdNaOH)/(1-CMNaOH/CdNaOH))*Qa*60;
        begin ///Editar a vazão de dosagem de NaOH
          QdNaOHEdit.text:=Formatfloat('0.00',QdNaOH);
          CMNaOHEdit.text:=FormatFloat('0.0',CRNaOH);
          begin //Balanço para o Decantador
           DpH:=CRpH;
           DCa:=((ACa)/(1+QdNaOH/(Qa*60)))-((ACa*CRCa)/100);
           DMg:=((AMg)/(1+QdNaOH/(Qa*60)))-((AMg*CRMg)/100);
           DNa:=((ANa+(QdNaOH/(Qa*60))*CdNaOH)/(1+QdNaOH/(Qa*60)));
           DK:=((AK)/(1+QdNaOH/(Qa*60)));
           DOH:=((AOH)/(1+QdNaOH/(Qa*60)));
           DSO4:=((ASO4)/(1+QdNaOH/(Qa*60)));
           DCl:=((ACl)/(1+QdNaOH/(Qa*60)));
           DNO3:=((ANO3)/(1+QdNaOH/(Qa*60)));
           DNO2:=((ANO2)/(1+QdNaOH/(Qa*60)));
           DNH3:=((ANH3)/(1+QdNaOH/(Qa*60)));
           DSi:=((ASi)/(1+QdNaOH/(Qa*60)))-((ASi*CRSi)/100);;
           DTDS:=((ATDS)/(1+QdNaOH/(Qa*60)));
        //Dados para a Alcalinidade
           CH3O:=1/(exp(ln(10)*CRpH));
           KA1:=4.3/exp(ln(10)*7);
           KA2:=5.6/exp(ln(10)*11);
           fHCO3:=1/(exp(ln(10)*((0.509*Abs(FIONS)/(1+0.98*abs(FIONS))))));
           fCO3:=1/(exp(ln(10)*((0.509*4*Abs(FIONS)/(1+0.98*abs(FIONS))))));
           begin
            DDu:=(DMg/12+DCa/20)*50;//Dureza em CaCO3
            //Cáculo da Concentração Formal FA e coeficientes de atividades
```

```
        FA:=CHCO3*fHCO3+(CCO3 - ((CRCa/100)*ACa)/40080)*fCO3;
          Begin  // Cálculo Alcallinidade em CaCO3
            alf1:=(KA1*CH3O)/((exp(Ln(CH3O)*2))+KA1*CH3O+KA1*KA2);
            alf2:=(KA1*KA2)/((exp(Ln(CH3O)*2))+KA1*CH3O+KA1*KA2);
              begin
                DHCO3:=FA*alf1*(50/61.0171)*61017.1;
                DCO3:=FA*alf2*(50/30)*60009.2;
                begin // Cálculo Alcalinidade e TDS
                  DAt:=DHCO3+DCO3;
                  DTDS:=ATDS+(DNa-ANa)+(DCa-ACa)+(DMg-AMg)+(DSi-ASi);
                   begin// Cálculo Condutividade
 //Concentração molar das espécies químicas no decantador
 DecCa:=DCa/40800.0;DecMg:=DMg/24305; DecNa:=DNa/22985.8;
DecK:=DK/39098.3; DecSr:=DSr/87620; DecBa:=DBa/137330;
DecAl:=DAl/29981.54; DecFe:=DFe/55847; DecMn:=DMn/54958;
DecOH:=DOH/17017.1; DecCO3:=(DCO3*60.0092/50)/60009.2;
DecHCO3:=(DecHCO3*30/50)/61017.1; DecSO4:=DSO4/96057; DecCl:=DCl/35453;
DecNO3:=DNO3/62004.9; DecNO2:=DNO2/46005.5;
DecNH3:=DNH3/17034;
 //Força iônican decantador
FIDec:=(1/2)*(DecCa*(ZCA*ZCa)+DecMg*(ZMg*ZMg)+DecNa*ZNa+DecK*ZK+D
ecSr*(ZSr*ZSr)+DecBa*(ZBa*ZBa)+DecAl*(ZAl*ZAl*ZAl)+DecMn*(ZMn*ZMn)+
DecOH*ZOH+DecCO3*(ZCO3*ZCO3)+DecHCO3*ZHCO3+DecSO4*(ZSO4*ZSO4)
+DecCl*ZCl+DecNO3*ZNO3+DecNO2*ZNO2+DecNH3*ZNH3);
//Condutividade ideal
K0:=1000*(CECa*DecCa+CEMg*DecMg+CENa*DecNa+CEK*DecK+CENH3*Dec
NH3+CEFe*DecFe)+1000*(CEOH*DecOH+CEHCO3*DecHCO3+CECO3*DecCO3+
CESO4*DecSO4+CECl*DecCl+CENO3*DecNO3);
//Parâmetro de relação para a condutividade equivalente e força iônica
Gama:=exp(ln(10)*(-0.5*(exp(ln(FIDec)*0.5)/(1+ exp(ln(FIDec)*0.5)) -0.3*FIDec)));
            // Condutividade teórica
              KeCalc:=K0*exp(ln(Gama)*2);
  end;  end; end; End; End; end; end; end;  end; end; end;
```

Anexo 04 – Procedimentos para simulação da dosagem de ácido clorídrico

```
// Procedimento
procedure TFSimul.SimulHClBtnClick(Sender: TObject);
begin
// Cálculo dos coeficientes de atividades
   fHCO3:=1/(exp(ln(10)*((0.509*Abs(FIONS)/(1+0.98*abs(FIONS))))));
   fCO3:=1/(exp(ln(10)*((0.509*4*Abs(FIONS)/(1+0.98*abs(FIONS))))));
   fCa:=1/(exp(ln(10)*((0.509*Abs(FIONS)/(1+0.98*abs(FIONS))))));
   fH:=1/(exp(ln(10)*((0.509*Abs(FIONS)/(1+0.98*abs(FIONS))))));
//  Cálculo da vazão de alimentação do sistema de OI
CdHCl:=strtofloat(MHClEdit.Text);
QaDS:=(1-Rec/100)/Prod;
//  Constante de solubilidade do Carbonato de cálcio  e a segunda dissociação do ácido cabônico 25 °C
 KCaCO3:=4.5/exp(ln(10)*9);
KA2:=5.000187/exp(ln(10)*11);
//  Cálculo das constantes de equilíbrio
begin
     KeHCO3:=KA2*fH*fCO3/fHCO3;
     KeCaCO3:=KCaCO3*fCa*fCO3;
     DSCa:=DCa/40800.0;
     DSHCO3:=(DHCO3*30/50)/61017.1;
     begin
     DSH:=((RSCa*0.01)/(1-Rec*0.01))*(DSCa)*((RSHCO3*0.01)/(1-Rec*0.01))*
KeHCO3*(DSHCO3/KeCaCO3);
     DSHAli:=(DSCa)*KeHCO3*(DSHCO3/KeCaCO3);
//  Cálculo dosagem de H+
  begin
       CMHCl:=(DSH*DSCa)/(KeHCO3+DSH);
       pHAli:=-Log10(DSH);
       pHCon:=-Log10(DSHAli);
        begin //  Cálculo da vazão de HCl
        QdHCl:=((CMHCl/CdHCl)*QaDS)/(1-CMHCl/CdHCl);
          begin// Resultados da vazão e dos pHs da água de alimentação e concentrado
           QdHClEdit.text:=FormatFloat('0.00',QdHCl);
           pHAliEdit.text:=FormatFloat('0.00',pHCon);
           pHConEdit.text:=FormatFloat('0.00',pHAli);
          end;
          end;
       end;
    end;
  end;
end;
```

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo