Flávia Marini Ronquim

**Remoção de bário de efluente aquoso industrial por precipitação
mediante dessupersaturação, adição de sulfato em excesso e
abrandamento: Estudo dos mecanismos, dos aspectos tecnológicos e da
ecoeffiência dos processos**

São Paulo

2019

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Tese de Doutorado

**Remoção de bário de efluente aquoso industrial por precipitação
mediante dessupersaturação, adição de sulfato em excesso e
abrandamento: Estudo dos mecanismos, dos aspectos tecnológicos e da
ecoeficiência dos processos**

Autora: Flávia Marini Ronquim

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Seckler

São Paulo

Fevereiro/2019

Flávia Marini Ronquim

**Remoção de bário de efluente aquoso industrial por precipitação
mediante dessupersaturação, adição de sulfato em excesso e
abrandamento: Estudo dos mecanismos, dos aspectos tecnológicos e da
ecoeficiência dos processos**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo referente à
obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Seckler

São Paulo
Escola Politécnica da USP

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Ronquim, Flávia

Remoção de bário de efluente aquoso industrial por precipitação mediante dessupersaturação, adição de sulfato em excesso e abrandamento: Estudo dos mecanismos, dos aspectos tecnológicos e da ecoeficiência dos processos / F. Ronquim -- versão corr. -- São Paulo, 2019.

191 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Cristalização industrial 2.Precipitação 3.Tratamento de águas residuárias I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Para os meus pais e para o Rafael

Agradecimentos

A Deus, por estar próximo em todos os momentos, e a intercessão de Santa Maria.

Ao Professor Marcelo Seckler pela confiança, orientação, paciência e por estar sempre pronto a ajudar, buscando tanto o desenvolvimento de projetos quanto o crescimento dos alunos.

À professora Marycel Cotrim, à Sabine Guillhen e ao Instituto de Pesquisas Nucleares pela gentileza em realizar as análises de ICP, com muito cuidado e profissionalismo.

Ao Hugo Sakamoto e ao professor Luis Kulay pela parceria nas modelagens de ACV.

Aos meus pais Leda e Roberto pelo incentivo e apoio.

Ao meu noivo Rafael, que acompanhou todo o processo, e ao meu irmão Renato.

Às amigas Gabi Valeriano e Jessica Mittzy pela amizade e incentivo.

Aos amigos que deixaram o laboratório mais divertido: Marina, Lígia, Yuri, Jefferson, Amanda, João, Adriano, Ramon, Kyriale, Lucas, Walter, Victor e Henry.

À Petrobrás e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo financiamento deste projeto.

Resumo

Em um cenário global de indisponibilidade hídrica, até regiões sem histórico de escassez de recursos hídricos vêm sendo impactadas pela ausência de chuvas e circunstâncias de adversidade climática. Com perspectivas cada vez menos favoráveis quanto ao abastecimento hídrico, têm-se difundido progressivamente, no Brasil e no mundo, alternativas de tratamento de efluentes aquosos industriais visando seu reúso na própria indústria, diminuindo a necessidade de captação de água em corpos hídricos. Os processos de separação com membrana (PSM's) têm tido destaque, sobretudo para reúso em caldeiras e torres de resfriamento.

Em um PSM, no entanto, os íons removidos da corrente de alimentação durante o processo de dessalinização concentram-se no compartimento de rejeito das membranas (concentrado). Consequentemente, os sais de baixa solubilidade comumente ultrapassam sua saturação e excedem seus limites metaestáveis, passando a oferecer risco de deposição sobre as membranas. As deposições salinas, chamadas incrustações (ou *scaling*) prejudicam o processo de dessalinização: reduzem a taxa de recuperação de água, aumentam o consumo energético e danificam membranas e tubulações.

Uma vez que o sulfato de bário (BaSO_4) é um dos sais com maior potencial incrustante em efluentes industriais, e cujas incrustações apresentam maiores resistências às práticas convencionais de limpeza, estudou-se métodos preventivos de incrustação de BaSO_4 por remoção de íons bário de fase líquida a montante de um PSM. A depleção de bário de solução foi analisada mediante: (i) precipitação de BaSO_4 por meio de dessupersaturação (com adição de sementes) e efeito do íon comum (excesso de sulfato) e (ii) precipitação de CaCO_3 por abrandamento com incorporação do íon Ba^{2+} no precipitado.

Desenvolveu-se, inicialmente, um estudo conceitual da precipitação de BaSO_4 por modelagem termodinâmica, aplicada ao tratamento de um efluente padrão de refinaria de petróleo supersaturado em BaSO_4 . As simulações termodinâmicas apontam que o pre-tratamento de efluentes por dessupersaturação, com opção de adicionar sulfato (via adição externa ou reciclo) são promissores para aumentar o rendimento de PSM's. Em estudos experimentais com efluente sintético de refinaria de petróleo, foi obtida a cinética de precipitação do BaSO_4 para o ajuste de um modelo de precipitação de BaSO_4 . Observou-se que o tempo de indução do BaSO_4 foi reduzido à medida que se aumentou o excesso de sulfato (em relação ao bário presente) ou à medida que se adicionou sementes de BaSO_4 . Após um período curto de precipitação (alguns minutos), a solução permanecia supersaturada

por longos períodos (horas), com razões de supersaturação residuais dentro da faixa de 1,1 a 3,0. Esses valores foram associados com uma dependência de quarta ordem da taxa de crescimento do cristal com a taxa de supersaturação. Verificou-se que a carga de sementes de BaSO_4 é diretamente proporcional à depleção de supersaturação, que sementes heterogêneas (CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) são ineficazes para a precipitação do BaSO_4 e que os íons cálcio inibem a precipitação de BaSO_4 .

A precipitação de CaCO_3 (em mix de vaterita e calcita) por abrandamento em efluente sintético foi eficaz para remover bário da solução. O mecanismo que controla o processo foi identificado como sendo a substituição isomórfica do íon cálcio pelo íon bário no retículo cristalino do carbonato de cálcio. Consequentemente, a remoção de bário da solução é favorecida quando se aumenta a quantidade de carbonato de cálcio precipitado e quando o coeficiente de distribuição aparente em vaterita e calcita (D_{Ba} , que indica a quantidade de bário incorporada ao sólido) é elevado. Valores altos de pH e de concentração de cálcio elevam a precipitação de CaCO_3 e, portanto, maximizam a remoção de bário. O coeficiente de distribuição aparente do bário mostra-se independente do pH inicial (na faixa de 9,5 a 11,7) e aumenta com a concentração de cálcio. Ele também aumenta com a quantidade de sementes de calcita, o que pode ser consequência de uma maior incorporação de bário em camadas que crescem sobre substratos puros de CaCO_3 ou ainda, pode ser devido à manifestação de mecanismos de adsorptivos com o aumento de lugares ativos disponíveis para incorporação de bário.

Em experimentos com efluente real, ao contrário do observado com soluções sintéticas, a remoção de bário por dessupersaturação foi realizada com eficiência mesmo em presença do íon cálcio, devido provavelmente a sua complexação com aditivos orgânicos. Em precipitação de calcita, fatores que aumentam a supersaturação inicial, como adição de carbonato e aumento do pH, elevaram a precipitação de CaCO_3 , o que maximizou a remoção de bário. Tais fatores, no entanto, reduziram valores de D_{Ba} em calcita, possivelmente devido à diminuição na sorção de íons que estimulam a incorporação do bário. Dosagens de sulfato (insuficientes para precipitar BaSO_4) reduziram a quantidade de calcita precipitada, diminuindo a remoção de bário e, inesperadamente, elevando D_{Ba} em calcita.

Por fim uma análise de ecoeficiência foi feita em um estudo de reúso de água com zero de descarte líquido em refinaria de petróleo aplicando as técnicas de precipitação estudadas. A implantação de etapas de precipitação e de unidades maiores de osmose inversa (OI) acarretaram em reduções no consumo de energia no tratamento térmico do concentrado da OI, diminuindo proporcionalmente a emissão de gases de efeito estufa, consumo de água e

degradação ecotoxicológica de água doce. Além disso, verificou-se redução de capital de investimento (dada à aquisição de equipamentos de evaporação menores) e redução nos custos energéticos operacionais.

Palavras-chave: Incrustação. Sais inorgânicos. Remoção de bário. Efluente industrial aquoso. Precipitação de sulfato de bário e de carbonato de cálcio. Análise de ecoeficiência.

Abstract

In a global scenario of water unavailability, even regions with no records of water scarcity have been impacted by the absence of rainfall and climatic adversity. With increasingly unfavorable perspectives on water supply, alternatives to water treatment for industrial reuse have been progressively diffused in Brazil and around the world, reducing the need for water withdraw in water bodies. The membrane separation processes (PSM) have been emphasized in the tertiary treatment of industrial effluents, providing improvement in water quality for reuse in boilers or cooling towers.

In a PSM, however, the salts removed from the feed stream during the desalination process are concentrated in the brine stream (concentrate). At this stage, the low solubility salts commonly exceed their saturation in the system, and surpasses their metastable limits, offering risk of deposition on the membranes. Salt deposits, called scaling, jeopardize the desalination process: they reduce the rate of water recovery, increase energy consumption and damage membranes and pipes.

Since BaSO_4 is one of the salts with the greatest scaling potential in the industry, and which the fouling presents the greatest resistance to conventional cleaning practices, preventive methods of BaSO_4 scaling were studied by removal of barium ions from the liquid phase upstream a PSM. The barium depletion from solution was analyzed during the processes of: (i) precipitation of BaSO_4 by means of desupersaturation (with addition of seeds) and common ion effect (excess of sulfate) and (ii) chemical precipitation of CaCO_3 (softening) with incorporation of the Ba^{2+} ion in the precipitated crystal.

A conceptual study of the BaSO_4 precipitation was first developed by thermodynamic modeling, applied to the treatment of a standard oil refinery effluent supersaturated in BaSO_4 . The thermodynamic simulations show that effluents pretreatment by desupersaturation, with the option of adding sulfate (via external addition or recycle), are promising to increase the yield of PSM's. In experimental studies with synthetic oil refinery effluent, BaSO_4 precipitation kinetics were obtained in order to adjust a BaSO_4 precipitation model. The BaSO_4 induction time was reduced as the excess sulfate (relative to the barium present) was increased and/or as BaSO_4 seeds were added. After a short period of precipitation (a few minutes), the solution remained supersaturated for long periods (hours), with residual supersaturation ratios within the range of 1.1 to 3.0. These values were associated with a fourth order dependence of the crystal growth rate with the supersaturation rate. It was found that BaSO_4 seed loading is directly proportional to the supersaturation depletion,

heterogeneous seeds (CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) are ineffective for BaSO_4 precipitation and that calcium ions inhibit BaSO_4 precipitation.

The precipitation of CaCO_3 (as a mix of vaterite and calcite) by softening in synthetic effluent was effective to remove barium from solution. Isomorphic substitution of calcium by barium ion in the crystalline lattice of calcium carbonate was identified as the controlling mechanism of sorption process. Consequently, removal of barium from the solution is favored when the amount of precipitated calcium carbonate is increased and when the apparent distribution coefficient (D_{Ba} , which indicates the amount of barium incorporated into the solid) is raised. High values of pH and calcium concentration raise the precipitation of CaCO_3 and, therefore, maximize the barium removal. The apparent barium distribution coefficient is independent of the initial pH (in the range of 9.5 to 11.7) and increases with calcium concentration. It also increases with the amount of calcite seeds, which may be consequence of higher barium incorporation in growing layers on CaCO_3 pure substrates, or may be due to manifestation of adsorption mechanisms by the increase on available active places for barium incorporation.

In experiments with real effluent, unlikely the synthetic solutions, the removal of barium by desupersaturation was performed efficiently even in the presence of calcium ion, probably due to its complexation with organic additives. In calcite precipitation, factors that increase initial supersaturation, such as carbonate addition and pH increase, elevates CaCO_3 precipitation, which maximized the barium removal. These factors, however, reduced D_{Ba} in calcite, possibly due to a decrease on sorption process of ions which may stimulate barium incorporation. Sulphate dosages (insoluble to precipitate BaSO_4) reduced the amount of precipitated calcite, decreasing barium removal and unrespectly reducing the D_{Ba} in calcite.

Finally, an eco-efficiency analysis was carried out in a water reuse study with zero liquid discharge in an oil refinery, applying the precipitation techniques studied. The implementation of precipitation stages and larger units of OI resulted in reductions in energy consumption in the thermal treatment of OI concentrate, reducing proportionally the emission of greenhouse gases, water consumption and ecotoxicological degradation of fresh water. In addition, there was reduction of investment costs (given the purchase of smaller evaporation equipment) and reduction in the operational energy costs.

Key words: Incrustation. Inorganic salts. Barium removal. Aqueous industrial effluent. Precipitation of barium sulfate and calcium carbonate. Eco-efficiency analysis.

Sumário

Resumo.....	7
Abstract	10
Lista de Figuras	15
Lista de Tabelas	18
1 Introdução.....	19
2 Objetivo.....	25
2.1 Objetivo Geral	25
2.2 Objetivos Específicos	25
3 Revisão Bibliográfica.....	27
3.1 Termodinâmica de precipitação do BaSO ₄	27
3.1.1 Potencial químico e supersaturação	27
3.1.2 Equação de Debye-Hückel.....	29
3.1.3 Equação de Davies.....	30
3.1.4 Especiação	30
3.2 Cinética de precipitação do BaSO ₄	32
3.2.1 Nucleação.....	32
3.2.2 Tempo de Indução	34
3.2.3 Crescimento do cristal	35
3.2.4 Tamanho de cristal e solubilidade.....	37
3.3 Presença de bário em águas naturais e em soluções de alimentação/ concentrado de PSM 38	
3.4 Dessalinização por PSM.....	39
3.4.1 Eletrodialise reversa (EDR) e as incrustações inorgânicas	39
3.4.2 Osmose inversa (OI) e nanofiltração (NF).....	41
3.5 Política de máxima recuperação de água e ZLD	44
3.6 Acidificação e adição de anti-incrustantes	46
3.7 Troca iônica.....	46
3.8 Precipitação por adição de sementes e adição de sulfato em excesso	47
3.8.1 A influência do íon Ca ²⁺ na precipitação do BaSO ₄	48
3.9 Precipitação química de CaCO ₃	49
3.9.1 Incorporação de bário em cristais de CaCO ₃	50
3.9.2 Mecanismos de incorporação de bário em cristais de CaCO ₃	51
3.10 Avaliação ambiental e econômica da implantação de etapas de pré-precipitação a montante de PSM.	55
4 Modelagem das rotas propostas para precipitação de BaSO ₄	57
4.1 Modelo matemático de equilíbrio para precipitação de BaSO ₄	57
4.1.1 Balanço de massa no precipitador.....	59

4.1.2	Balanco de massa na EDR	60
4.3	Resultados	62
4.4	Conclusões	66
5	Remoção de bário dissolvido por precipitação de BaSO_4	68
5.1	Modelo matemático para precipitação de BaSO_4	68
5.2	Metodologia	72
5.2.1	Equipamentos.....	72
5.2.2	Preparo dos reagentes	73
5.2.3	Procedimentos experimentais	73
5.2.4	Método Analítico	74
5.2.5	Teste do método analítico	74
5.2.6	Condições Experimentais.....	76
5.2.7	Caracterização das sementes.....	78
5.2.8	Sementes de carbonato de cálcio (CaCO_3) e de sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 80	
5.3	Resultados	82
5.3.1	Sulfato em excesso.....	82
5.3.2	Semeadura com BaSO_4	83
5.3.3	Força Iônica	85
5.3.4	Ca^{2+} ions.....	86
5.3.5	Semeadura com $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e CaCO_3	89
5.3.6	Modelagem do crescimento das sementes	91
5.4	Conclusões	94
6	Remoção de bário dissolvido por precipitação de carbonato de cálcio.....	96
6.1	Metodologia	97
6.1.1	Equipamentos e procedimento experimental	97
6.1.2	Condições experimentais	98
6.1.3	Caracterização das sementes.....	99
6.2	Resultados	100
6.2.1	Análise de sólido.....	100
6.2.2	pH	102
6.2.3	Alcalinidade	105
6.2.4	Sementes	107
6.3	Conclusões	110
7	Estudo de efluente real	112
7.1	Síntese	112
7.2	Metodologia	112

7.2.1	Caracterização de sementes	113
7.2.2	Dessupersaturação de BaSO_4	114
7.2.3	Precipitação de CaCO_3	115
7.2.4	Condições experimentais	116
7.3	Resultados	117
7.3.1	Dessupersaturação de BaSO_4	117
7.3.2	Precipitação de CaCO_3	119
7.4	Conclusões	130
8	Análise de Ciclo de vida.....	133
8.1	Metodologia	133
8.1.1	Cenários propostos.....	133
8.1.2	Caracterização do influente.....	136
8.1.3	Operação de dessupersaturação	137
8.1.4	Operação de Precipitação.....	138
8.1.5	Operação com membranas	140
8.1.6	Evaporador e cristalizador	143
8.1.7	Análise de ciclo de vida	146
8.1.8	Inventário do ciclo de vida.....	147
8.1.9	Análise de custos	148
8.2	Resultados	152
8.2.1	Análise ambiental	152
8.2.2	Análise econômica.....	156
8.2.3	Análise de ecoeficiência	158
8.3	Conclusões	159
9	Conclusões Gerais	161
10	Referências Bibliográficas.....	163
	Apêndice 1	180
	Apêndice 2.....	187

Lista de Figuras

Figura 1.1: Diagrama de tratamento convencional de esgoto e tratamento terciário para reuso de água.	20
Figura 3.1: Solubilidade e limite de zona metaestável para BaSO_4	34
Figura 3.2: Funcionamento da eletrodialise reversa	40
Figura 3.3: Processo natural de osmose e processo de osmose inversa	41
Figura 3.4: Construção de elemento de membrana em espiral	43
Figura 3.5: elemento composto por membrana fina oca.	44
Figura 4.1: Fluxograma do processo 1 de tratamento intermediário do efluente para EDR.	58
Figura 4.2: Fluxograma do processo 2 de pré-tratamento do efluente para alimentação da EDR	59
Figura 4.3: Correntes em torno do precipitador.	60
Figura 4.4: Correntes em torno da EDR.	61
Figura 4.5 - Conversão do bário do influente em precipitado (♦) (a) e em incrustado na EDR 1 (■) e na EDR 2 (●) (b) e adição de sulfato em $\text{mMNa}_2\text{SO}_4/\text{Kginfluente}$ (▲). Processo 1.	62
Figura 4.6 - Conversão do bário do influente em precipitado (♦) (a) e em incrustado (■) (b) e adição de sulfato em $\text{mMNa}_2\text{SO}_4/\text{Kginfluente}$ (▲). Processo 2.	63
Figura 4.7 - Conversão do bário do influente em precipitado (♦) e em incrustado na EDR (■) em função da recuperação da EDR. Processo 2.	65
Figura 4.8- Conversão do bário do influente em precipitado (♦) e em incrustado na EDR (■) em função do reciclo de concentrado. Processo 2.	66
Figura 5.1- Unidade experimental	72
Figura 5.2: Imagens por MEV de cristalinos de BaSO_4 utilizados como sementes em ampliações de: 2 000 vezes (esquerda superior); 10 000 vezes (direita superior e esquerda inferior) e 30 000 vezes (direita superior).	79
Figura 5.3: Distribuição de frequência relativa numérica e volumétrica das sementes de BaSO_4	80
Figura 5.4: Imagens por MEV de sementes de cristais de CaCO_3 com ampliações de: 2 500 vezes (direita) e 10 000 vezes (esquerda).	81
Figura 5.5: Imagens por MEV sementes de cristais de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com ampliações de: 500 vezes (esquerda) e 2 500 vezes (direita).	81
Figura 5.6: Concentração do íon bário (a) e razão de saturação (b) para excesso do íon sulfato de 1070 (▲) e 9716 (♦, x) mg/L. Precipitação sem sementes. Experimentos O (▲), N (♦) e M (x).	83
Figura 5.7: Concentração do íon bário (a) e razão de saturação (b) para 1g/L (●, x) e 10g/L (▲) de sementes de BaSO_4 . Experimentos A (●), B (x) e C (▲).	84
Figura 5.8: Concentração do íon bário (a) e razão de saturação (b) para variação de concentração nominal inicial de íon sulfato de 111 (●), 1072 (▲) e 9718 mg/L (♦) na presença de 1g/L de semente de BaSO_4 e 584 mg/L de NaCl adicionado. Experimentos A (●), F (▲) e I (♦).	85
Figura 5.9: Concentração do íon bário (a) e razão de saturação (b) para 584 (●, x) e 0 (♦) mg/L do eletrólito de fundo NaCl. Experimentos semeados com 1g/L de BaSO_4 . Experimentos A (●), B (x) e D (♦).	86
Figura 5.10: Concentração do íon bário (a) e razão de saturação (b) Para 70 (♦) e 215 (●) mg/L Ca^{2+} e na ausência de Ca^{2+} (▲). A concentração nominal inicial de sulfato foi de 1072. Experimentos semeados com 1g/L de BaSO_4 e força iônica fixa em $I=0,0416$ por variação de NaCl. Experimentos P (♦), Q (●) e F (▲).	87

- Figura 5.11: Concentração do íon bário (a) e razão de saturação (b) Para 70 mg/L Ca^{2+} . A concentração nominal inicial de sulfato foi de 1072 (♦) e 2374 mg/L (■). Experimentos semeados com 1g/L de BaSO_4 e adição de 409 (♦) e 584 (■) mg/L de NaCl. Experimentos P (♦) e R (■)..... 88
- Figura 5.12: Concentração do íon bário (a) e razão de saturação (b) para 215 mg/L Ca^{2+} . Experimentos semeados com 1g/L de BaSO_4 . A concentração inicial de sulfato foi de 1072 (●) e 9718 (▲) mg/L. Experimentos Q (●) e S (▲)..... 88
- Figura 5.13: Concentração do íon bário (a) e razão de saturação (b) para sementes de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (■), de CaCO_3 (♦) e em ausência de sementes (▲). Concentração inicial de sulfato de 1070 mg/L. Experimentos L (■), K (♦) e O (▲)..... 90
- Figura 5.14: Simulação da precipitação de bário por crescimento de sementes para concentração nominal inicial de sulfato de 111 (●), 1072 (▲) e 9718 (♦) mg/L. Concentração do íon bário (a) e razão de saturação (b) na presença de 1g/L de sementes de BaSO_4 e 584 mg/L de NaCl. As linhas são resultados das simulações e os pontos são valores referentes aos experimentos A (●), F (▲) e I (♦)..... 93
- Figura 5.15: Simulação da precipitação de bário por crescimento de sementes para adição de 1 (●, ♦) e 10g/L (▲) de sementes, e com 584 (●, ▲) e 0 (♦) mg/L de NaCl. Concentração do íon bário (a) e razão de saturação (b). A concentração nominal inicial de sulfato foi de 111 mg/L. As linhas são resultados das simulações e os pontos são valores referentes aos experimentos A (●), C (▲) e D (♦).94
- Figura 6.1: Microscopia eletrônica de varredura de sementes de calcita comercial (1ª linha) com aumento de 2500 x (esquerda) e 22000 x (direita) e de sementes de vaterita (2ª linha) com aumento de 500 x (esquerda) e 1500 x (direita)..... 101
- Figura 6.2: Microscopia eletrônica de varredura de vaterita e calcita precipitados com alcalinização prévia da solução de CaCl_2 (1ª linha) com aumento de 500 x (esquerda) e de 1000 x (direita). Precipitação de calcita sem alcalinização prévia (2ª linha) com aumento de 500 x (esquerda) e de 1500 x (direita) . Solução inicial contendo de 200,4 mg/L Ca e 1,9 mg/L Ba e pH inicial de 10,7. 102
- Figura 6.3: Remoção de íons cálcio (x) e bário (●) (a) e concentração iônica final (b) em função do pH inicial. Concentrações iniciais de 200,4 mg/L Ca e 1,9 mg/L Ba em ausência de sementes. 103
- Figura 6.4: Relação molar Ba/Ca na fase sólida versus relação na solução média. Experimentos não semeados com concentração inicial de cálcio 200,4 mg/L, concentração inicial de bário entre 0,27-3 mg/L, excesso de 5% de bicarbonato em relação à estequiometria de cálcio e pH de 9,5 (Δ), 10,1 (□), 10,7 (♦), 11,1 (○) e 11,7(◇)..... 104
- Figura 6.5: Remoção de íons cálcio (x) e bário (●) (a) e concentração iônica final (b) em função da concentração inicial de cálcio. Concentração de Ba inicial de 1,9 mg/L e pH inicial de 10,7 em ausência de sementes..... 105
- Figura 6.6: Relação molar Ba/Ca na fase sólida versus relação na solução inicial. Experimentos não-semeados com concentração inicial de cálcio 80,2 (■), 200,4 (♦) e 400,8 (▲) mg/L, concentração inicial de bário entre 0,2-3,0 mg/L e pH de 10,7..... 106
- Figura 6.7: Inter-relação entre a razão molar “Ba/Ca” em partículas sólidas e na solução final de precipitação apenas de cristais de calcita (-) e de vaterita e calcita (♦). Concentrações iniciais de 1,9 mg/L Ba e 200,4 mg/L Ca e pH inicial de 10,7, em ausência de sementes..... 107
- Figura 6.8: Remoção dos íons cálcio (a) e bário (b) e concentrações finais de Cálcio (c) e Bário (d) em função da carga de semeadura. Semeadura de calcita com pH inicial de 10,1 (▲) e 10,7 (■), ausência de semeadura com pH inicial 10,7 (♦) e semeadura de vaterita com pH inicial de 10,7 (●).109
- Figura 6.9: Coeficiente de partição em calcita, D_{Ba} , em função da supersaturação do CaCO_3 (b), com adição de sementes de 1 g/L de calcita. Concentração inicial de 200,4 mg/L Ca e 0,27-3,0 mg/L Ba com pH inicial de 10,7..... 110

Figura 7.1: Microscopia eletrônica de varredura de sementes de BaSO_4 (1ª linha) e CaCO_3 (2ª linha) com dois aumentos.....	114
Figura 7.2: Remoção dos íons bário (■) e cálcio (□) em matriz de alimentação da EDR com adição de 1 e 10 g/L de sementes de BaSO_4	118
Figura 7.3: Bateladas A e B em matriz de alimentação da EDR sob adição de sementes de BaSO_4 . Cálcio e bário dissolvidos em solução (a) e razão de saturação de BaSO_4 ao longo do tempo (b). Bário (●) e Cálcio (○) com 1g/L de semente. Bário (◆) Cálcio (◇) com 10 g/L de semente. Concentrações iniciais de 0,226 mg/L Ba e 64,00 mg/L Ca.	119
Figura 7.4: Precipitado da alimentação de EDR em pH=11,43 (1ª linha). Precipitado em concentrado de EDR com em pH=10,56 (2ª linha).	120
Figura 7.5: Sementes de CaCO_3 , (1ª linha), precipitado da alimentação de EDR em pH=11,43 (2ª linha), precipitado em concentrado de EDR em pH=10,56 (3ª linha).	121
Figura 7.6: Espectros de difração de raios-X em pó dos polimorfos puros como sintetizados de carbonato de cálcio. A análise dos dados dos espectros baseou-se nos picos a 25,0°, 29,5° e 45,9° 2 θ para vaterita, calcita e aragonita, respectivamente.	122
Figura 7.7: Bário dissolvido removido da solução em função do CaCO_3 precipitado.....	122
Figura 7.8: Remoção dos íons bário (■) e cálcio (□) em diferentes pH's (a) e coeficiente de partição, D_{Ba} , em função da supersaturação do CaCO_3 (b). Experimentos com pH inicial de 9,5 (x); 10,5 (▲) e 11,4 (✕) e adição de 1g/L de semente de CaCO_3 . Bateladas com alimentação da EDR...	123
Figura 7.9: Remoção dos íons bário (■) e cálcio (□) em base carbonatada e não-carbonatada. (a) e coeficiente de partição, D_{Ba} , em função da supersaturação do BaSO_4 (b). Experimentos sem (▲) e com adição 6 mM de carbonato (◆). Bateladas com alimentação da EDR em pH inicial de 10,6. ..	124
Figura 7.10: Remoção dos íons bário (■) e cálcio (□) em base carbonatada e não-carbonatada (a) e coeficiente de partição, D_{Ba} , em função da supersaturação do BaSO_4 (b). Experimentos sem (▲) e com adição 6 mM de carbonato (◆). Bateladas com concentrado da EDR, em pH inicial de 10,6. ..	125
Figura 7.11: Remoção dos íons bário (■) e cálcio (□) com e sem semente (a) e coeficiente de partição, D_{Ba} , em função da supersaturação do BaSO_4 (b). Experimentos sem semente (■) e com 1g/L de sementes de CaCO_3 (✕). Bateladas com alimentação da EDR em pH inicial de 11,4.	126
Figura 7.12: Remoção dos íons bário (■) e cálcio (□) em diferentes sementes. (a) e coeficiente de partição, D_{Ba} , em função da supersaturação do BaSO_4 (b). Experimentos com semente de 1g/L (▲) e de 10g/L (Δ) de calcita. Bateladas com alimentação da EDR, em pH inicial de 10,6.	127
Figura 7.13: Remoção dos íons bário (■) e cálcio (□) em diferentes sementes. (a) e coeficiente de partição, D_{Ba} , em função da supersaturação do BaSO_4 (b). Experimentos com semente de 1g/L (▲) e de 10g/L (Δ) de calcita. Bateladas com concentrado da EDR, em pH inicial de 10,6.	128
Figura 7.14: Remoção dos íons bário (■) e cálcio (□) (a) e coeficiente de partição, D_{Ba} , em função da supersaturação do BaSO_4 (b). Experimentos realizados sem (▲) e com adição de 10 mM de sulfato (◇). Os experimentos foram repetidos com semente de BaSO_4 . Bateladas com alimentação da EDR, 1g/L sementes de CaCO_3 e pH inicial de 10,6.	129
Figura 7.16: Remoção dos íons bário (■) e cálcio (□) (a) e coeficiente de partição, D_{Ba} , em função da supersaturação do BaSO_4 (b). Experimentos realizados sem (▲) e com adição de 10 mM de sulfato (◇). Os experimentos foram repetidos com semente de BaSO_4 . Bateladas com concentrado da EDR, 1g/L sementes de CaCO_3 e pH inicial de 10,6.....	130
Figura 8.1: Reúso industrial de água com zero de descarte líquido. Cenários SI (a), SII (b) e SIII (c).	135
Figura 8.2: Indicadores de ecoeficiência nos cenários SI (■), SII (▲), SIII (◆).	159

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Mecanismos de crescimento de cristal para o sistema $\text{BaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	36
Tabela 3.2: Informações de diferentes alimentações (A) ou concentrados, (C) de PSM's.....	38
Tabela 3.3: Condições experimentais de precipitação de $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3$	54
Tabela 5.1: Experimentos para análise de interferências físicas por efeito de matriz.....	75
Tabela 5.2: Condições iniciais de experimentos. As concentrações da solução desconsideram a contribuição da dissolução das sementes.	77
Tabela 5.3: Condições nominais iniciais. Concentrações de solução após a dissolução das sementes, após a adição dos reagentes e antes da precipitação.	77
Tabela 6.1: Condições iniciais da reação de precipitação.....	99
Tabela 7.1: Efluente real proveniente de alimentação e de concentrado de EDR	113
Tabela 7.2: Condições iniciais de batelada, com origem do efluente (alimentação, alm., ou concentrado, conc., de EDR); concentrações de sementes de BaSO_4 e CaCO_3 ; concentrações de álcalis, sulfato e carbonato e razões de supersaturação inicial / final para BaSO_4 e CaCO_3	117
Tabela 8.1: Características do influente.....	136
Tabela 8.2: Características da unidade de dessupersaturação em SII e SIII.	138
Tabela 8.3: Características da unidade de precipitação em SIII	140
Tabela 8.4: Supersaturações limites na corrente de concentrado de OI.....	142
Tabela 8.5: Características da operação de OI.....	143
Tabela 8.6: Características da operação de evaporação	145
Tabela 8.7: Características da operação de cristalização	146
Tabela 8.8: preços médios de equipamentos e elementos operacionais para 10 anos de uso.	149
Tabela 8.9: Cálculo de custos de investimento com base no custo de fornecimento de equipamentos.....	150
Tabela 8.10: Custos operacionais	152
Tabela 8.11: Perfil de impacto dos três cenários estudados.....	152
Tabela 8.12: Perfil de impacto dos três cenários estudados em termos de PED (MJ/FR).	153
Tabela 8.13: Custos de investimento e operação de dessalinização nos Cenários SI-SIII.....	157

1 Introdução

Com o crescente aumento da população mundial e da urbanização desordenada, a escassez de água vem se estendendo a regiões outrora distantes desse cenário. O uso racional da água vem ganhando espaço no Brasil e no mundo, não apenas pela necessidade cada vez mais eminente de preservação de recursos naturais, mas principalmente por legislações ambientais cada vez mais restritivas.

No Brasil, a concessão de outorgas para a captação e lançamento de água em um corpo hídrico, segundo a Lei Federal nº 9.433 (1997) fica à mercê de estudos do potencial de impacto ambiental destas atividades. Deste modo, indústrias que demandam alta quantidade de água para insumo de processo são particularmente desfavorecidas na obtenção ou conservação do direito de uso da água. Em circunstância de adversidade climática e ausência de chuvas, tais indústrias são, muitas vezes, propelidas a repensar suas políticas de gerenciamento de recursos hídricos.

A implantação industrial de regimes de reúso e até de descarte zero de líquido vem assegurando drástica redução no volume de captação de água e buscando supressão do lançamento de cargas hídricas em corpos receptores. Neste caso, a água a ser recirculada deve ter um tratamento compatível com a finalidade de reúso pretendida. Em geral, tal tratamento é mais rigoroso do que o convencional para descarte, cuja exigência de qualidade se restringe aos padrões de disposição final de efluentes da resolução CONAMA nº 430 (2011). A Figura 1 ilustra, com setas vazadas a sequência dos processos unitários no tratamento convencional de efluente para descarte em corpos receptores e, com setas preenchidas, o tratamento terciário com dessalinização por processo de separação com membrana (PSM) para reúso industrial com zero de descarte líquido.

Figura 1.1: Diagrama de tratamento convencional de esgoto e tratamento terciário para reuso de água.

Fonte: Própria autora (2019)

Para a obtenção de água suficientemente pura para reúso industrial, normalmente torna-se necessária uma etapa de dessalinização, a fim de se evitar possíveis danos relacionados a oxidações de equipamentos e/ou deposições salinas em linhas de operação. A dessalinização pode ser eficientemente realizada em um PSM, por meio de uma osmose inversa (OI) ou eletrodíálise reversa (EDR), onde a partir de uma corrente de alimentação (de solução a ser tratada), são formadas duas correntes de saída: a de água recuperada e a de concentrado salino. Quanto maior a taxa de recuperação de água, maior o fator de concentração dos íons no rejeito salino e, portanto, maior o risco dos sais pouco solúveis excederem seus limites metaestáveis de supersaturação e precipitarem. A deposição salina sobre as membranas e equipamentos cresce ao longo do tempo, formando as chamadas incrustações ou *scaling*. As incrustações, por sua vez, acarretam em danos funcionais ao equipamento, provocando obstruções das superfícies das membranas e, consequentemente, perda de eficiência na recuperação da água e maior gasto energético.

Considerando os sais potencialmente causadores de incrustação, o BaSO_4 é particularmente problemático, dado sua baixíssima solubilidade em água (cerca de 10^{-5} mol/L) aliada à resistência contra remoção de sua incrustação. Segundo Boerlage *et al.* (1999), a incrustação de BaSO_4 é normalmente detectada em estágios já avançados, estando o sal aderido a rígidas camadas, muitas vezes imune a reagentes convencionalmente usados em limpeza. Segundo Rahardianto *et al.* (2007), embora o uso de anti-incrustante seja uma prática recorrente em plantas de dessalinização, tais aditivos são eficientes até determinado ponto, aliviando apenas parcialmente a deposição salina. Além disso, os anti-incrustantes são caros e podem causar incrustações biológicas (*biofouling*) quando em excesso, em virtude de

regulamentações que os obrigam a serem biodegradáveis. O uso de tais aditivos é ainda mais indesejável em políticas de descarte ZLD, quando um estágio final de cristalização evaporativa é convenientemente aplicado para total separação de líquido do rejeito sólido (ver Figura 1), pois interfere negativamente neste estágio de cristalização. O método de prevenção de incrustação mais convenientemente adotado, nesse caso, seria a integração de uma pré-etape de precipitação ao PSM, visando remoção prévia de íons precursores de incrustações. Tais etapas podem ser realizados por precipitação de BaSO_4 com (i) dessupersaturação por adição de sementes e (ii) com o efeito do íon comum (adição de excesso de sulfato) e; (iii) por precipitação de CaCO_3 por abrandamento (com incorporação do íon Ba^{2+} no precipitado).

(i) A dessupersaturação de BaSO_4 mostrou-se eficiente para prevenções de incrustações de BaSO_4 em estudos de Bremere *et al.* (1998) e Bremere *et al.* (1999). Uma vez que águas residuárias apresentam-se comumente supersaturadas em relação ao sal BaSO_4 sem que haja, no entanto, precipitação, torna-se necessário adição de sementes de BaSO_4 (cujo crescimento é mais energeticamente favorável do que a nucleação espontânea) para dessupersaturação do sistema. Após a etapa de dessupersaturação, a água alimenta o PSM, permitindo maiores taxas de recuperação de água sem que haja riscos de incrustações por BaSO_4 na seção do concentrado salino. Metzger e Kind (2017) calcularam a depleção da supersaturação de uma abordagem de dinâmica de fluido computacional para a precipitação de BaSO_4 em um misturador de jato. Além disso, o processo de dessupersaturação do BaSO_4 foi reproduzido por Kügler, Beißert e Kind (2016) e Ronquim *et al.* (2018), com resultados satisfatórios. Rotas de precipitação de BaSO_4 integradas a uma EDR foram analisadas por modelagem termodinâmica no Capítulo 4 (RONQUIM *et al.*, 2014 e RONQUIM *et al.*, 2016).

(ii) O efeito de íon comum, por sua vez, ocorre ao se adicionar um contra-íon em excesso em um processo precipitativo. Com a entrada de sulfato em excesso no sistema, é favorecida a formação de $\text{BaSO}_{4(s)}$, como se pode observar na Equação 1.1. Desta forma, é possível diminuir a concentração de bário em solução além do que se consegue pela adição de sementes, fato explicado pelo efeito do íon comum, explorado inicialmente para remoção de bário de água residual por Ronquim *et al.* (2018).

(iii) Finalmente, o processo de precipitação de CaCO_3 aplicado para remoção de bário de fase líquida residual se dá mediante alcalinização do sistema, de modo que haja

precipitação de carbonatos (cujas solubilidades são dependentes do pH) e a remoção do bário por sorção nos cristais de CaCO_3 formados. Esta metodologia tem sido abordada empiricamente em alguns trabalhos que contemplam a remoção de bário e de diversos outros cátions precursores de incrustações antes da alimentação de PSM (RAHARDIANTO *et al.*, 2007; GABELICH *et al.*, 2007; GABELICH *et al.*, 2011; NING *et al.*, 2006; BOND; VEERAPANENI, 2008; OREN *et al.* 2010).

O processo de precipitação do sal BaSO_4 , como mostra a Equação 1, apesar de bastante conhecido e estudado em relação a aspectos fundamentais de cristalização, conta com baixa diversidade em estudos aplicados à tratamento de efluentes e suas peculiaridades, como a diferença estequiométrica usual de 1:1000 de Ba para SO_4 (também comum em águas naturais). Na literatura, a relação molar entre sulfato e bário raramente é maior que 10:1. Além disso, os artigos que abordam condições não estequiométricas de BaSO_4 centram-se em questões de interesses industriais químicos e farmacêuticos, tais como (i) distribuição de tamanho e/ ou morfologia do produto cristalino formado – conforme encontrado em Wong; Jaworski e Nienow (2001); Fischer e Rhinehammer (1953); Kucher, Babic e Kind (2006); Kucher, Beierlein e Kind (2008); Steyer e Sundmacher (2009) – e (ii) cinética de precipitação – principalmente investigada por Aoun *et al.* (1996); Nancollas e Purdie (1963); Steyer, Mangold e Sundmacher (2010); Kügler; Doyle e Kind (2015); Bracco, Gooijer e Higgins (2016). Dentre as poucas contribuições de precipitação do BaSO_4 intrínsecas a tratamento de efluentes (com as devidas proporções de Ba: SO_4), destacam-se os estudos de Boerlage *et al.* (1999) sobre a solubilidade do sal em solução e as análises de Boerlage *et al.* (2000) sobre a cinética de nucleação e crescimento do cristal, assim como da concentração residual final de bário em solução. Pouca atenção, no entanto, foi dada a questões de elevada importância no que tange o pré-tratamento para PSM, como: supersaturação residual do BaSO_4 após tratamentos precipitativos – citado apenas por Bremere *et al.* (1988) e Bremere *et al.* (1999) – uso de semente heterogênea para dessupersaturação do BaSO_4 – no qual Kügler, Beibert e Kind (2016) empregaram sementes de sílica – e influência de íons estranhos na precipitação do BaSO_4 – no qual Jones *et al.* (2004b) analisaram a influência do Ca^{2+} em condições específicas. Tais questões puderam ser aprofundadas no Capítulo 5 desta tese e publicadas em Ronquim *et al.* (2018).

Quando considerado o processo de remoção de bário de meio líquido por incorporação em CaCO_3 , a literatura foca sobretudo em um cenário de equilíbrio químico (sem crescimento significativo do cristal de CaCO_3), a fim de se reproduzir processos geológicos em águas naturais e paleoáguas – conforme encontrado em trabalhos de Tesoriero e Pankow (1996);

Reeder (1996); Astilleros *et al.* (2006); Tunusoğlu, Shahwan e Eroğlu (2007) e Yoshida, Yoshikawa e Nakanishi (2008). Tal panorama, porém, não é representativo para o processo de precipitação química por abrandamento, que ocorre sob elevada supersaturação de CaCO_3 e expressiva precipitação do mesmo, proporcionando maior remoção de bário por incorporação no cristal novo precipitado, conforme exposto por Yoshida, Yoshikawa, Nakanishi (2008). Quando considerado o processo de precipitação química, abordagens primordialmente empíricas são encontradas na literatura, conforme se pode observar em trabalhos de Rahardianto *et al.* (2007); Gabelich *et al.* (2007); Gabelich *et al.* (2011); Ning *et al.* (2006); Bond; Veerapaneni (2008) e Oren *et al.* (2010). Neste contexto, o percentual de remoção de bário e outros íons são analisados a partir de soluções salinas específicas, cuja concentração de íons apresenta caráter flutuante conforme a qualidade da solução adotada. Pouca atenção, porém, foi dada até o momento aos mecanismos de incorporação de bário em CaCO_3 em função de condições genéricas de abrandamento, considerando variações no pH inicial, na adição de sementes e na composição inicial da solução (alcalinidade e a razão molar de Ba^{2+} para Ca^{2+}), parâmetros que puderam ser pormenorizados nos Capítulos 6 e, aplicados ao estudo de um efluente real (juntamente com o processo de dessupersaturação) no Capítulo 7.

Quanto aos aspectos econômicos da integração de etapas de precipitação a montante de um PSM, apesar dos resultados satisfatórios, pouco foi abordado até o momento. Juby *et al.* (2008) estimaram os custos associados à precipitação química, obtendo substancial variação no custo do processo a partir da natureza das soluções a serem tratadas e consequentemente, dos produtos químicos aplicados (como soda cáustica e cal). Sanciolo *et al.* (2012) relataram a conveniência econômica da pré-etapa de precipitação em situações em que o concentrado de PSM é descartado em lagoas de evaporação; enquanto McCool *et al.* (2013) constataram viabilidade econômica na aplicação de uma etapa de precipitação química para recuperação de cerca de 83% de água em PSM. Aspectos ambientais relacionados a processos de precipitação também foram pouco estudados. Sobhani *et al.* (2012) desenvolveram uma análise de pegada de energia em sistema de reúso de água com ZLD, obtendo menor consumo energético em um tratamento de águas salobras com aplicação de pré-estágios de precipitação do que na dessalinização convencional da água do mar. Sakamoto *et al.* (2018) e Sakamoto *et al.* (2019), através de uma abordagem de análise de ciclo de vida (ACV), obtiveram maior desempenho ambiental com a adoção de processo de pré-tratamento por precipitação integrados a uma OI, diminuindo assim o consumo de gás natural no tratamento térmico do concentrado. Até agora, porém, nenhum estudo abordou simultaneamente a análise de custo e os efeitos ambientais da integração de etapas de pré-tratamentos a PSM. O presente estudo

visa cobrir essa lacuna por meio de uma análise de ecoeficiência, modelada no Capítulo 8. Utilizando uma qualidade de água padrão de um efluente de refinaria de petróleo, três cenários comparativos foram propostos para tratamento terciário (com aplicação de pré-etapas de dessupersaturação e precipitação química). Uma abordagem de reutilização industrial de água com ZLD foi considerada para permitir o abastecimento de água industrial em regiões afetadas pela escassez de água.

2 Objetivo

2.1 Objetivo Geral

Avaliação da remoção de bário de efluentes aquosos sintéticos e reais de refinaria de petróleo, mediante processos de precipitação de BaSO_4 por (i) dessupersaturação (adição de sementes) e (ii) efeito do íon comum (excesso de sulfato) e, mediante (iii) precipitação química de CaCO_3 (abrandamento), com incorporação do íon Ba^{2+} no precipitado.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudo conceitual da precipitação de BaSO_4 por modelagem termodinâmica com aplicação de uma rota inovadora de reciclo de sulfato em excesso. Análise de diferentes rotas de integração da etapa de precipitação e de separação por membrana, considerando variação na adição de sulfato, na taxa de recuperação de água e no volume de concentrado a ser recirculado;
- Avaliação da remoção de bário de efluente aquoso sintético e da supersaturação residual após reação semicontínua de precipitação do BaSO_4 . Simulação da remoção de bário pelo crescimento de sementes de BaSO_4 , com ajuste pela cinética de crescimento dos cristais. Investigação experimental e teórica da remoção de bário sob o efeito de: íon comum (excesso de sulfato), força iônica e sementeira de BaSO_4 . Investigação experimental de sementeira de CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e presença de íon estranho Ca^{2+} ;
- Análise da remoção de bário de efluente sintético e do seu coeficiente aparente de distribuição em mix de cristais de vaterita e calcita em processo de precipitação química por bateladas. Investigação dos efeitos de adição de sementes de calcita, alcalinidade inicial, variações no pH e proporção estequiométrica de Ba/Ca em solução;
- Estudo de remoção de bário de efluente real por precipitação de BaSO_4 e de CaCO_3 . Análise da eficiência de remoção de bário e cálcio, assim como do coeficiente de distribuição de bário em calcita sob variação de pH, sementeira de calcita e BaSO_4 , adição de base carbonatada e de sulfato e

- Avaliação de três cenários virtuais, propostos e testados experimentalmente, para reutilização de água com ZLD em refinaria de petróleo e análise de ecoeficiência da implantação de pré-tratamentos por precipitação integrados à OI.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Termodinâmica de precipitação do BaSO₄

3.1.1 Potencial químico e supersaturação

As correlações caracterizadoras de cinética de formação de partículas são usualmente expressas em termos de uma diferença de potencial químico entre o estado supersaturado e de equilíbrio. O potencial químico da espécie i em uma mistura é definido pela equação 3.1.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_{\pm,i}^v \quad (3.1)$$

Em que:

μ_i^0 = Potencial químico da espécie i no estado padrão [J.mol⁻¹]

R = Constante universal dos gases [8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹]

T = Temperatura [K]

$v = v_+ + v_-$ = número de íons em que a molécula se dissocia

$a_{\pm,i}$ = Atividade média iônica da espécie i (descrita na Eq. 3.3)

A diferença de potencial químico entre o estado supersaturado, μ_{ss} , e o de equilíbrio, μ_{eq} , (expressa através da supersaturação) é a força motriz do processo de cristalização. Tal diferença de potencial, segundo Van Leeuwen (1998), pode ser expressa por:

$$\frac{\Phi}{RT} = \frac{\mu_{ss} - \mu_{eq}}{RT} = v \ln \frac{a_{\pm,i,ss}}{a_{\pm,i,eq}} = v \ln S \quad (3.2)$$

Em que:

$\Phi = -\Delta\mu$ = Afinidade de reação

S = Razão de saturação

$a_{\pm,i,ss}$ = Atividade da espécie i no estado supersaturado

$a_{\pm,i,eq}$ = Atividade da espécie i no estado de equilíbrio

A atividade iônica de um sal em solução é dada pela equação 3.3:

$$a_{\pm,i} = \gamma_{\pm} \sqrt{v} ([i_+^{v+}] [i_-^{v-}]) \quad (3.3)$$

Em que

$\gamma_{\pm}$ = Coeficiente de atividade (descrita na eq. 3.4)

$[i_{\pm}]$ = Concentração molal do íon i [Mol. Kg⁻¹]

Por simplicidade, é comum se empregar a razão de saturação no lugar da afinidade de reação, como a força propulsora do processo de precipitação. Em uma solução contendo BaSO₄, a razão de saturação é calculada a partir das Equações (3.2 e 3.3), conforme expresso pela Equação 3.4. O produto da concentração dos íons bário e sulfato e seus coeficientes de atividade levam em conta possíveis associações de íons em solução. Esse produto, no caso de uma solução saturada, é o próprio produto de solubilidade termodinâmica K_{ps} (BOERLAGE *et al.*, 2000).

$$S = \sqrt{\frac{[Ba^{2+}] [SO_4^{2-}]}{[Ba^{2+}]_{eq} [SO_4^{2-}]_{eq}}} \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm,eq}} = \sqrt{\frac{\gamma_{+} [Ba^{2+}] \gamma_{-} [SO_4^{2-}]}{K_{ps}}} = \sqrt{\frac{a_{Ba^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{Ba^{2+},eq} a_{SO_4^{2-},eq}}} \quad (3.4)$$

Sendo que:

$[Ba^{2+}]$ = Concentração de bário em uma solução supersaturada [mol.L⁻¹]

$[SO_4^{2-}]$ = Concentração de sulfato em uma solução supersaturada [mol.L⁻¹]

$[Ba^{2+}]_{eq}$ = Concentração de bário no equilíbrio termodinâmico [mol.L⁻¹]

$[SO_4^{2-}]_{eq}$ = Concentração de sulfato no equilíbrio termodinâmico [mol.L⁻¹]

$\gamma_{\pm}$ = coeficiente de atividade em uma solução supersaturada

$\gamma_{\pm,eq}$ = coeficiente de atividade no equilíbrio termodinâmico

K_{ps} = produto de solubilidade do BaSO₄ [1,047.10⁻¹⁰ mol.L⁻¹]²

$a_{Ba^{2+}}$ = Atividade iônica do bário em solução

$a_{SO_4^{2-}}$ = Atividade iônica do sulfato em solução

$a_{Ba^{2+},eq}$ = Atividade iônica do bário em solução no equilíbrio

$a_{SO_4^{2-},eq}$ = Atividade iônica do sulfato em solução no equilíbrio

O coeficiente de atividade iônica é um fator que relaciona a atividade de um íon (em solução) à sua concentração, conforme expresso na Equação 3.3. A correção proporcionada pelo coeficiente de atividade é necessária a soluções que não apresentam diluição tendendo ao infinito, cuja interação entre os íons resultam em uma força iônica $I \neq 0$.

Apesar de o coeficiente de atividade γ_i ser referente a uma espécie iônica i , normalmente, se calcula o coeficiente de atividade iônica médio, $\gamma_{\pm}$, utilizando a equação de Debye-Hückel descrita abaixo ou uma de suas extensões. Neste trabalho, utilizaram-se valores constantes do coeficiente de atividade ($\gamma_{\pm}$), calculados por meio da extensão de Davies.

3.1.2 Equação de Debye-Hückel

Na década de 1920, Debye e Hückel desenvolveram uma equação fundamental para o coeficiente de atividade de um íon em solução, que foi bem sucedida em expor as propriedades de soluções diluídas de eletrólitos fortes. O primeiro termo ($A z_{\pm}^2$) da equação de Debye - Hückel (Eq. 3.5) representa a interação de longo alcance de íons de acordo com a força de Coulomb entre íons contrários carregados. Já o segundo termo ($\sqrt{I}$), usado para interações de curto alcance, é de particular importância a altas concentrações (DEMOPOULOS; KONDOS; PAPANGELAKIS, 1987).

$$\log \gamma_{\pm} = A z_{\pm,i}^2 \sqrt{I} \quad (3.5)$$

Em que:

A = Constante de Debye-Hückel = $-0,5079$ a 25°C (*CHEAQS Pro*®, 2013)

$z_{\pm,i}$ = número de carga da espécie iônica i presente em solução

I = Força iônica [mol.L^{-1}] (expressa na Eq. 3.6)

A força iônica, I , de uma solução é função da concentração de todos os íons presentes em solução, conforme expresso na Equação 3.6.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n [i] z_i^2 \quad (3.6)$$

Em que:

$[i]$ = Concentração do íon i presente em solução [mol.L^{-1}]

Uma vez que a equação de Debye - Hückel é válida somente até força iônica de 0,01 M, foram propostas muitas correções empíricas e semiempíricas do modelo, visando alcançar, validamente, regiões de maior força iônica (DEMOPOULOS; KONDOS; PAPANGELAKIS, 1987; VICUM; MAZZOTTI; BALDYGA, 2003).

3.1.3 Equação de Davies

A Correção da Atividade, neste trabalho, é caracterizada pela adição de um termo simples (linear em relação à força iônica), no final da Equação 3.7. Este termo melhora o ajuste empírico para maior força iônica, mas não tem qualquer justificativa teórica (MURRAY, 2004).

$$\log \gamma_{\pm} = A z_{\pm}^2 \left[\left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) - 0,3 I \right] \quad (3.7)$$

Conforme visto em *CHEAQS Pro*® (2013), a equação de Davies é frequentemente empregada para soluções com força iônica até valores de $I = 0,5$ M, garantindo resultados precisos. Outros autores como Murray (2004); Oncul, Sundmacher e Thevenin (2005); Lalleman *et al.* (2012) asseguram acurácia para equação de Davies até $I = 0,6$. Dyrssen *et al.* apud *CHEAQS Pro*® (2013), contudo, sugeriu que a Equação de Davies pode ser utilizada para valores de força iônica até $I = 1$ M.

3.1.4 Especiação

Em adição ao modelo de correção da atividade iônica, deve-se considerar, conforme lembra Vicum, Mazzotti e Baldyga (2003), que o BaSO_4 não se comporta como um eletrólito forte. Quando em meio aquoso, o BaSO_4 não se dissocia completamente na água, mas origina íons complexos. Deste modo, soluções aquosas saturadas de BaSO_4 , além de originar os íons livres Ba^{2+} e SO_4^{2-} , também formam $\text{BaSO}_{4(\text{aq})}$.

Na precipitação de BaSO_4 realizada pela mistura de soluções aquosas de Na_2SO_4 e BaCl_2 há ainda formação de complexos como: NaSO_4^- , BaCl^+ e $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$, além do $\text{BaSO}_{4(\text{aq})}$. Conforme a força iônica do sistema aumenta, com a adição de NaCl , por exemplo, há maior formação dos complexos contendo bário e sulfato. Vicum, Mazzotti e Baldyga (2003)

também identificaram maior formação de complexos em condições não estequiométricas e em condições próximas à estequiometria com altos níveis de supersaturação.

A formação de complexos pode ser acompanhada segundo uma reação genérica de equilíbrio químico mostrada na Equação 3.8:

Em que A, B e C representam as espécies químicas envolvidas e x, y e z os seus respectivos coeficientes estequiométricos. A fórmula que descreve a proporção no equilíbrio entre as espécies envolvidas é apresentada na Equação 3.9:

$$K_C = \frac{\gamma_C [C]^z}{\gamma_+ [A]^x \gamma_- [B]^y} \quad (3.9)$$

Em que os valores entre colchetes representam a concentração molar do componente; γ faz referência ao coeficiente de atividade representativo a cada íon ou molécula e K_C é a constante de equilíbrio da formação do composto C.

Por exemplo, para formação do complexo $\text{BaSO}_{4(aq)}$, tem-se a Equação 3.10:

O correspondente equilíbrio do $\text{BaSO}_{4(aq)}$ é calculado pela seguinte Equação 3.11:

$$K_{\text{BaSO}_{4(aq)}} = \frac{\gamma_{\text{BaSO}_{4(aq)}} [\text{BaSO}_{4(aq)}]}{\gamma_+ [\text{Ba}^{2+}] \gamma_- [\text{SO}_4^{2-}]} \quad (3.11)$$

Sendo que a constante de formação do $\text{BaSO}_{4(aq)}$ é $\log K_{\text{BaSO}_{4(aq)}} = 2,13$, enquanto que as constantes dos demais sais formados (NaSO_4^- , BaCl^+ e $\text{NaCl}_{(aq)}$) são respectivamente $\log K_{\text{NaSO}_4^-} = 0,74$, $\log K_{\text{BaCl}^+} = -0,03$ e $\log K_{\text{NaCl}_{(aq)}} = -0,3$, segundo NIST 46.7 apud Visual MINTEQ® (2014).

3.2 Cinética de precipitação do BaSO₄

A precipitação, ou a chamada cristalização reativa, se distingue de demais formas de cristalização por características peculiares como: rapidez, reatividade, alta supersaturação e partículas bastante pequenas. Na precipitação, assim como predominantemente, nas outras formas de cristalização, um conjunto de processos ocorre, tais como nucleação e crescimento dos cristais. Há também a possibilidade de processos secundários ocorrerem, como aglomeração, envelhecimento e transição de fases, sendo estes mecanismos secundários menos importantes neste trabalho, cujo objetivo não se detém na caracterização de partículas, mas na remoção do bário (VAN LEEUWEN, 1998).

3.2.1 Nucleação

O processo de nucleação primária refere-se à formação de uma nova fase a partir de uma solução homogênea, o núcleo cristalino. Em uma solução supersaturada, os íons associam-se em aglomerados por um mecanismo de adição contínua até que o tamanho crítico seja atingido. Abaixo do tamanho crítico a probabilidade de que o aglomerado sobreviva é limitada, por conseguinte, estes aglomerados tipicamente se redissolvem. Aglomerados acima do tamanho crítico crescem dando lugar a estáveis "núcleos" (MULLIN, 1961; BOERLAGE, 2001; DAVEY; GARSIDE, 2000).

Podem ser identificados dois tipos de nucleação primária: i) nucleação homogênea (espontânea) em que a formação de núcleos ocorre a partir de uma solução límpida (não é provocada pela presença de nenhuma fase sólida) e ii) nucleação heterogênea em que a formação de cristais é catalisada pela presença de fase sólida externa ao sistema (como impurezas ou poeira). Já a nucleação secundária é o mecanismo no qual a formação de cristais é iniciada pela presença de fase sólida do próprio material a ser cristalizado, sendo esta menos importante para processos de precipitação (SÖHNEL; GARSIDE, 1992).

A taxa de nucleação primária, B , em $\#s^{-1}m^{-3}$, fornece o número de núcleos formados por unidade de tempo por volume de solução, e pode ser expressa conforme a Eq. 3.12, descrita por Nielsen e Söhnell (1971) e Mullin (1961):

$$B = \frac{2D}{d^5} \exp \frac{-\Delta G^*}{kT} \quad (3.12)$$

Em que:

D = Coeficiente de difusão [$10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$];

$d = v^{\frac{1}{3}} = \text{Dimâmetro médio dos íons}$ [$10^{-9,5} \text{ m}$];

k = Constante de Boltzmann [$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$];

T = Temperatura [K] e

ΔG^* = Energia de Gibbs de formação de núcleo do cristal [A energia livre total dada pela Eq. 3.13] (LEWIS *et al.*, 2015).

Conforme Van Leeuwen (1998), a energia de formação do núcleo do cristal, ΔG^* , representa a mudança da energia de Gibbs quando um núcleo é formado. Tal energia é dada pela Equação 3.13 em termos do grau de saturação do sistema. Segundo Mullin (1961), a energia crítica de formação de núcleo ($\Delta G^*_{\text{crítica}}$) associada à nucleação primária homogênea deverá ser maior que a correspondente energia crítica associada à nucleação heterogênea.

$$\Delta G^* = \frac{\beta \gamma^3 \vartheta^2}{(RT \ln S^2)^2} \quad (3.13)$$

Em que:

S = Razão de saturação (definido pela Eq 3.4)

ϑ = Volume iônico médio [$10^{-28,5} \text{ m}^3$]

γ = Tensão interfacial [calculada a partir de dados de nucleação assumindo um núcleo cúbico]

β = fator geométrico definido por $\beta = \frac{4k_a^3}{27k_v^2}$.

Em que:

k_a = Fator de forma de área [6 para um cubo]

k_v = Fator de forma de volume [1 para um cubo]

A taxa de nucleação, B , é criticamente dependente da supersaturação, S , do sistema como mostram as Equações 3.12 e 3.13. Conforme a supersaturação se eleva, diminui-se o tamanho crítico do cluster e, portanto, aumenta-se a probabilidade de que os clusters sobrevivam para formar núcleos. Em baixa supersaturação, porém, a nucleação primária pode ser descrita como um fenômeno aleatório imprevisível com baixa probabilidade. Portanto, embora a nucleação primária seja termodinamicamente viável em qualquer supersaturação,

um nível crítico de supersaturação é necessário para que a cristalização ocorra espontaneamente dentro de uma escala de tempo especificada. Para bário e sulfato em proporções estequiométricas na água, um S de 10,2 é estimado a partir de dados de Cobbett e French (1954). Esse nível crítico pode ser representado pelo limite metaestável no diagrama de fases, conforme mostrado na linha cheia da Figura 3.1. A região do diagrama de fases localizado entre essa linha e a linha de solubilidade é conhecida como zona metaestável. Nesta região, a nucleação primária é improvável; ocorre apenas o crescimento de cristais e, às vezes, nucleação secundária. Na região acima do limite da zona metaestável, chamada de zona lábil, ocorre a nucleação primária espontânea (LEWIS *et al.*, 2015).

Figura 3.1: Solubilidade e limite de zona metaestável para BaSO_4 .

Fonte: Própria autora (2019). A linha limite metaestável foi desenhada considerando $(a_{\text{Ba}^{2+}})(a_{\text{SO}_4^{2-}}) = 115.2 K_{ps}$. Essa equação vem da equação proposta por Cobbett e French (1954): $[\text{SO}_4^{2-}][\text{Ba}^{2+}] = 160 K_{ps}$, onde a concentração foi convertida em atividade usando o software Visual MINTEQ®, com $K_{ps} = 1,047 \times 10^{-10} \text{ M}^2$.

A cinética lenta de nucleação do BaSO_4 foi notificada experimentalmente por Cobbett e French (1954), sendo afirmado que a razão de saturação do BaSO_4 (Equação 3.4) deve ser excedida 12,6 vezes para a formação espontânea de núcleos a 25°C .

3.2.2 Tempo de Indução

O tempo de indução, frequentemente utilizado para estimar o período de nucleação, é definido como o tempo decorrido entre a criação de supersaturação e o aparecimento da

primeira fase sólida cristalina (idealmente núcleos com as dimensões de tamanho do cluster crítico). No entanto, como o tempo de indução é determinado experimentalmente, pode-se também incluir o crescimento do núcleo até tamanho detectável, considerando que o tempo de tal crescimento é substancialmente menor do que o tempo de surgimento de núcleos. Deste modo, o tempo de indução é inversamente proporcional à taxa de nucleação (BOERLAGE *et al.*, 2002).

Há uma extensa sucessão de trabalhos com análise do período de indução do BaSO₄, em virtude da cinética lenta de nucleação do sal e da consequente difícil previsão da formação espontânea de sólidos. Boerlage *et al.* (2000) e Boerlage *et al.* (1999) não presenciaram formação de núcleos (dentro de um período de 200 horas) em um sistema com S= 3,11 a 25 °C e em um sistema cuja supersaturação ultrapassou 27 vezes a solubilidade a 5°C, respectivamente, podendo concluir que a zona metaestável do BaSO₄ é bastante larga, necessitando de altos índices de saturação para se atingir a zona lábil e, conseqüentemente, haver formação de núcleos (SYMEOPOULOS; KOUTSOUKOS, 1992).

3.2.3 Crescimento do cristal

Sais pouco solúveis, tais como BaSO₄, crescem principalmente por mecanismos de crescimento em espiral a baixas supersaturações. Conforme a supersaturação aumenta, crescimentos mediados por nucleação 2D se tornam dominantes. Para valores ainda maiores de supersaturação, a difusão se torna o mecanismo de controle de crescimento de cristal. As relações entre a taxa de crescimento linear G_{lin} (em m/s) e a razão de saturação S para estes mecanismos é dada pelas Equações 3.14 e 3.15, em que L é o tamanho do cristal; k_g é a taxa de crescimento constante, que é independente de S e diretamente relacionada à solubilidade; g é ordem de crescimento e B_{2D} é a taxa de nucleação de superfície (NIELSEN, 1984).

$$G_{lin} = \frac{dL}{dt} = k_g(S - 1)^g \quad (3.14)$$

$$G_{lin} = k_g (S - 1)^{\frac{2}{3}} S^{\frac{1}{3}} \exp \frac{-B_{2D}}{\ln S} \quad (3.15)$$

A Equação 3.14 com g = 2 representa o crescimento em espiral, enquanto g = 1 é aplicável ao crescimento controlado por difusão. A Equação 3.15 é aplicada ao crescimento mediado por nucleação 2D. Por simplicidade, a taxa de crescimento por nucleação 2D pode ser representada também pela Equação 3.14, considerando g como uma "ordem efetiva" do

processo de crescimento, em que geralmente $g > 2$. Deste modo, todos os mecanismos de crescimento do BaSO_4 podem ser expressos pela Equação 3.14. A Tabela 3.1 mostra os mecanismos de crescimento de cristal para o sistema $\text{BaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ que prevalecem para as faixas de S e da área superficial das sementes, A_{seed} (m^2/L), ou concentração de sementes, C_{seed} (mg/L).

Tabela 3.1: Mecanismos de crescimento de cristal para o sistema $\text{BaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Mecanismos de crescimento	Sulfato de bário		
	S	g	Referências
Crescimento em espiral	$S=1.86$ para $C_{\text{seed}} > 285 \text{ mg/L}^*$	2	(NANCOLLAS; PURDIE, 1963)
	$3.11 \leq S \leq 4.94$	2	(BOERLAGE <i>et al.</i> , 2000)
	$S < 6$	2	(VAN LEEUWEN, 1998)
	$S < 6.18$ para $A_{\text{seed}} > 0.430 \text{ m}^2/\text{L}^{**}$	2	(LIU; NANCOLLAS; GASIECKI, 1976)
Crescimento mediado por nucleação 2D	$S = 1.86$ para $C_{\text{seed}}=28 \text{ mg/L}$	20	(NANCOLLAS; PURDIE, 1963)
	$S=3.74$	3	(DOREMUS, 1970)
	$4.54 \leq S \leq 11.04$	3-6	(VAN der LEEDEN; KASHCHIEV; VAN ROSMALEN, 1992)
	$S \geq 6.18$ para $A_{\text{seed}} < 0.430 \text{ m}^2/\text{L}^{**}$	3-4	(LIU; NANCOLLAS; GASIECKI, 1976)
	$17.11 \leq S \leq 46.9^{***}$	3	(GUNN e MURTHY, 1972)
Crescimento controlado por difusão	$S < 32.5^{****}$	4	(NIELSEN, 1959)
	$S > 6$	1	(VAN LEEUWEN, 1998)
	$S > 32.5^{****}$	1	(NIELSEN, 1959)

Fonte: Própria autora (2019)

*S de 1,86 foi calculado a partir da concentração de BaSO_4 de $2,018 \times 10^{-5} \text{ M}$ (NANCOLLAS; PURDIE, 1963).

**S de 6,18 foi calculado a partir das concentrações de BaCl_2 e K_2SO_4 de $7,02 \times 10^{-5} \text{ M}$ (LIU; NANCOLLAS; GASIECKI, 1976).

***S de 17,11 e 46,95 foram calculados a partir de concentrações de BaSO_4 de 2×10^{-4} e $6 \times 10^{-4} \text{ M}$, respectivamente (NIELSEN, 1959).

****S de 32,52 foi calculado a partir da concentração de BaSO_4 de $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ (NIELSEN, 1959).

A atividade iônica foi considerada em todos os cálculos

Para valores relativamente baixos de razão de saturação (geralmente $S < 6$), van Leeuwen (1998) precipitou BaSO_4 por crescimento em espiral, obtendo $g = 2$ e $k_g = 2,8 \times 10^{-10}$. Boerlage *et al.* (2000), com concentrações não estequiométricas (razão molar $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ba}^{2+}$ de cerca de 1000), encontrou $g = 2$, mas uma menor constante de crescimento de $k_g = 4,9 \times 10^{-14}$. À medida que a razão de saturação aumenta (tipicamente $4 < S < 32$), pode-se observar na literatura o predomínio do mecanismo de crescimento mediado por nucleação 2D, com uma

variedade de ordens de crescimento de reação ($3 \leq g \leq 6$). Para Nancollas e Purdie (1963) e Liu, Nancollas e Gasiecki (1976), entretanto, além da supersaturação, a adição de baixa quantidade de sementes ($A_{seed} < 0,430 \text{ m}^2/\text{L}$) leva a um mecanismo de nucleação de superfície. Liu, Nancollas e Gasiecki (1976) observaram, para $S > 6,18$, um intervalo inicial de 5 minutos com crescimento rápido de cristais. Durante este período, a ordem de crescimento efetiva g é entre 3 e 4, como seria de esperar para um processo de crescimento mediado por nucleação 2D. Depois disso, sob baixa supersaturação, prevalece um mecanismo de crescimento em espiral ($g = 2$). Nielsen (1959) relatou uma ordem de reação de $g = 4$ para S até 32,5, enquanto para $S > 32,5$ o mecanismo de controle é a difusão volumétrica. Para razões de supersaturação até um limite de $S = 6$, van Leeuwen (1998) considerou o mecanismo espiral, mas acima desse limite o mecanismo muda diretamente para o controle por difusão com $g = 1$ e $k_g = 1,4 \times 10^{-9}$.

3.2.4 Tamanho de cristal e solubilidade

Moléculas na superfície de um cristal não têm interações intermoleculares completas e homogeneamente satisfeitas, então pode-se dizer que elas estão em um estado de tensão. Considerando a pressão no cristal e na fase líquida como p^c e p^f , respectivamente, quando o raio do cristal (r) diminui, p^c aumenta, aumentando também a energia da superfície do cristal (σ_{sl}). Consequentemente, pequenos cristais são mais solúveis do que os grandes. Este efeito, que é significativo para os cristais na faixa de tamanho submícron, é expresso pela equação de Ostwald-Freundlich (Eq 3.16):

$$\frac{x_{eq}(r)}{x_{eq}(\infty)} = \exp \frac{2\sigma_{sl} v_c}{rRT} \quad (3.16)$$

Em que:

R = Constante de gás [$\text{kg m}^2/(\text{mol K s}^2)$]

T = Temperatura absoluta [K]

$v_c = \rho_{BaSO_4}/M_{BaSO_4}$ = Volume molar do cristal [m^3/mol].

$x_{eq}(r)$ = Solubilidade referente a um raio “ r ” de partícula [atividade]

$x_{eq}(\infty)$ = Equilíbrio de solubilidade [atividade]

3.3 Presença de bário em águas naturais e em soluções de alimentação/ concentrado de PSM

Segundo a US EPA (2014), os íons bário e sulfato são naturalmente encontrados em águas superficiais, salobras ou subterrâneas em decorrência de erosões de depósitos minerais naturais. Pela Tabela 3.2, podem-se ver exemplos das concentrações de bário e sulfato, pH, força iônica (I) e razão de saturação do BaSO_4 em diferentes qualidades de água, seja em corpos hídricos ou na alimentação/concentrado de PSM. Caso as informações sejam dos concentrados de osmose inversa (OI), nanofiltração (NF) ou eletrodíálise reversa (EDR), as taxas de recuperação do sistema são indicadas.

Tabela 3.2: Informações de diferentes alimentações (A) ou concentrados, (C) de PSM's

Fonte de água	Concentrado (% de recuperação)	Bário ($\mu\text{g/L}$)	Sulfato (mg/L)	$S_{(\text{BaSO}_4)}$	pH	I (M)	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Ba}^{2+}$ (M)
AWS ¹ (C) OI	80-85	350-450	350-470	~3,2	6,7	~0,05	1430-1493
PWN ² (C) OI	80-85	180	680	~3,2	7,5	~0,05	5401
PWN ² (C) OI	72	125-135	---	---	7,1	---	---
WSO ³ (C) NF 1	70	344	169	2,9	7,4	~0,06	702
WSO ³ (C) NF 2	70	215	156	2,0	7,3	~0,06	1037
CR ⁴ (A) OI		100	322	2,7	8,0	---	4603
CR ⁴ (C) OI	90	910	2800	11,0	7,8	---	4399
AWS ⁵ (C) OI	80	~320	---	3,11	---	---	1000
AWS ⁵ (C) OI	90	~750	---	4,94	---	---	1000
SW ⁶ (A) OI		16	154	---	---	---	13759
GW ⁷ (A) OI		24	0,13	---	---	---	8
El Paso ⁸ (A) OI		130	76	---	8,0	---	836
El Paso (C) OI ⁸	85	900	507	---	8,8	---	805
Biscayne (A) NF ⁹		36	15	---	7,2	$1,6 \cdot 10^{-5}$	596
Biscayne (C) NF ⁹	80-85	102	75	---	7,8	$1,6 \cdot 10^{-5}$	1051
Floridan (A) OI ⁹		30	35	---	6,8	$1,6 \cdot 10^{-5}$	1668
Floridan (C) OI ⁹	80	127	179	---	7,8	$1,6 \cdot 10^{-5}$	2015
REGAP ¹⁰ (A) EDR		310	110	---	7,24	---	507

Fonte: Própria autora (2019)

¹ Amsterdam Water Supply (BREMERE *et al.*, 1999)

² Provincial Waters of North-Holland (BREMERE *et al.*, 1999)

³ Water Supply Overijssel (BREMERE *et al.*, 1999)

⁴ Colorado River (RAHARDIANTO *et al.*, 2007)

⁵ Amsterdam Water Supply (BOERLAGE *et al.*, 2000)

⁶ Surface Water (HEIJMAN *et al.*, 2009)

⁷ Groundwater (HEIJMAN *et al.*, 2009)

⁸ El Paso Aquifer – Texas (NING *et al.*, 2006)

⁹ Biscayne e Floridan Aquifer (COMSTOCK; BOYER; GRAF, 2011)

¹⁰ Água a ser tratada e recirculada na Refinaria de Petróleo Gabriel Passos

3.4 Dessalinização por PSM

A dessalinização por meio de PSM é usada para reduzir a concentração de sal dissolvido em águas salina ou salobras, a fim de que tais águas atinjam um nível de salinidade utilizável. Em países cuja disponibilidade de água potável já é afetada, há algum tempo, pela crise hídrica, há recorrentes aplicações de PSM para produção de água potável para consumo humano e de animais, água de abastecimento de processos industriais e água de irrigação em campos de agricultura. Da mesma forma, na reciclagem e reutilização de água, a tecnologia de membrana está desempenhando um papel que aumenta em importância ano a ano (BOERLAGE *et al.*, 1999; MEGANCK; RAST; RODGERS, 2015).

Segundo Greenlee *et al.* (2009), são três os processos de membrana disponíveis para dessalinização: osmose inversa (OI), nanofiltração (NF), e eletrodialise (ED) ou eletrodialise reversa (EDR). Conforme a MEGANCK, RAST e RODGERS (2015), os processos de dessalinização envolvem três correntes líquidas: i) a água de alimentação (solução salina ou salobra a ser tratada); ii) água de baixa salinidade (água “pura” recuperada do sistema) e iii) concentrado salino (salmoura ou água de rejeito contendo o sal removido da água recuperada do sistema).

O processo de ED ou EDR é tipicamente utilizado para dessalinização de águas salobras ou *brackish water*, isto é, água ligeiramente salgada, como nos estuários de rios. Enquanto a NF tem sido empregada com sucesso no tratamento de água de alimentação levemente salobra, podendo ser usada no tratamento de água do mar quando combinada com a OI. Já o processo de OI, anteriormente aplicados apenas à dessalinização de água salobra e água do mar, hoje em dia, é cada vez mais considerada para o tratamento das fontes de água de superfície e subterrâneas (BOERLAGE *et al.*, 1998; GREENLEE *et al.*, 2009; OXFORD, 2015; MURRAY, 2016).

3.4.1 Eletrodialise reversa (EDR) e as incrustações inorgânicas

A eletrodialise (ED) é um processo de separação eletroquímica de íons presente em solução. Quando uma corrente direta é aplicada à solução, os íons positivos migram para o eletrodo negativo, ou cátodo. Já os íons negativos migram para o eletrodo positivo ou ânodo. Este transporte de íons é obtido através das membranas, dada suas capacidades semipermeáveis (para determinados tipos de íons). As membranas da ED possuem cargas

elétricas fixas, o que proporciona a seletividade iônica nas mesmas, permitindo a passagem de determinados íons e bloqueando o transporte de outros.

A ED possui dois tipos de membrana: (1) membranas trocadoras de cátion (negativamente carregadas) e (2) membranas trocadoras de ânions (positivamente carregadas). Nas membranas trocadoras de cátion, a carga negativa fixa da membrana fica em equilíbrio elétrico com os cátions móveis presentes na matriz aquosa. Na matriz também há ânions móveis, que são repelidos pelas cargas fixas, sendo afastados da estrutura da membrana. Ocorre processo análogo com as membranas trocadoras de ânions, mas com cargas de sinais opostos. Tal processo de migração iônica permite: i) a formação de água com excesso de íons na seção do concentrado salino e, ii) permite a formação de água com íons diluídos, no compartimento de água recuperada, como se pode observar na Figura 3.2. A ED não remove matéria coloidal, matéria que não esteja ionizada ou bactérias (GALUCHI, 2010).

Figura 3.2: Funcionamento da eletrodialise reversa

Fonte: Própria autora (2019)

A eletrodialise consiste na justaposição de uma membrana trocadora de cátions, um espaçador da alimentação, uma membrana trocadora de ânions e um espaçador de água. Os espaçadores de água e alimentação mantêm a distância entre as membranas, o que permite que as soluções circulem no interior do empilhamento. No equipamento da ED os pares de célula são colocados um após o outro, formando uma pilha, ou *stack*. Nas extremidades do empilhamento são colocados eletrodos, sendo inserida neste compartimento uma solução salina chamada de eletrólito, que não se mistura com as soluções de concentrado nem de água recuperada. O objetivo do empilhamento é de fornecer suficiente área de membrana e tempo

de retenção para remoção de uma fração especificada de sal do fluxo desmineralizado (GALUCHI, 2010; WATSON; MORIN JR; HENTH, 2003).

O problema de precipitação de sais pouco solúveis na superfície das membranas (no compartimento do concentrado) consegue ser reduzido no processo de eletrodialise reversa (EDR), em que ocorre reversão periódica da polaridade dos eletrodos a cada 15 ou 20 minutos de operação. Com a reversão de polaridade, são acionadas simultaneamente válvulas para o redirecionamento do fluxo de água nos canais, pois após a reversão de polaridade, os canais de água tratada se tornam canais de concentrado e vice-versa (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

3.4.2 Osmose inversa (OI) e nanofiltração (NF)

A osmose é um processo natural no qual a água passa através de uma membrana semipermeável, de uma solução com maior potencial químico (solução salina menos concentrada) para outra de menor potencial químico (solução salina mais concentrada). A força motriz para essa passagem de água (diferença de potencial químico) é conhecida como pressão osmótica. Esta, por sua vez, depende da diferença nas concentrações de sal entre as duas soluções. Se uma pressão maior do que a pressão osmótica da solução é aplicada à solução concentrada, ocorre passagem seletiva de água pura da solução concentrada através da membrana semipermeável, enquanto os sais dissolvidos ficam retidos. Sendo assim, os processos de OI e NF usam a pressão hidráulica para forçar a passagem de água pura através de uma membrana semipermeável, a partir da alimentação por uma solução salina. A Figura 3.3 mostra como funciona a osmose e o processo de OI.

Figura 3.3: Processo natural de osmose e processo de osmose inversa

Fonte: Azeredo (2014).

Como as membranas semipermeáveis não são ideais, alguma passagem de sal acompanha a passagem da água. A taxa na qual a água passa através de uma área unitária da membrana é chamada de vazão, e é medida em L/m^2 . Já a passagem de sal, é uma porcentagem que relaciona a qualidade da água desmineralizada para um íon específico ou TDS em relação à qualidade da água de alimentação. O Fluxo e a passagem de sal são os dois principais parâmetros que afetam o desempenho da membrana de OI e NF. Ambos os parâmetros dependem das condições de operação, enquanto os coeficientes de transporte devem ser qualidades intrínsecas da membrana (WATSON; MORIN JR; HENTH, 2003).

As membranas usadas nos processos de OI e NF são geralmente feitas de poliamidas ou de fontes de celulose. Enquanto as membranas de NF possuem poros com tamanho de 1 - 5 nm, as membranas de OI são densas e isentas de poros. Ambas, no entanto, formam uma barreira para matéria coloidal, bactéria, vírus e íons polivalentes. A rejeição de cloreto de sódio (íon monovalente), porém, é maior que 95% em membranas de OI, enquanto que as membranas de NF são menos seletivas para íons monovalentes. Duas configurações de membranas dominam o mercado para a dessalinização de água salobra e marinha por OI e para a dessalinização por NF: espiral e fibra fina oca (PENTAIR, 2018).

3.4.2.1 Membrana espiral

Elementos de membrana em espiral são construídos a partir de membranas de folha plana. Estas, por sua vez, consistem em um material de apoio para fornecer resistência mecânica, uma camada ativa densa e fina, e uma camada esponjosa porosa para suportar a camada ativa. O material de membrana pode ser celulósico (membrana de acetato de celulose) ou não celulósico (membrana composta). No desenho da membrana em espiral, a membrana é formada em um envelope que é selado em três lados. Uma grade de suporte, chamada de transportador de água do produto, está no lado de dentro. O envelope é enrolado em torno deste tubo coletor central, com o lado aberto selado em relação ao tubo. Os envelopes, ou folhas, estão anexados a um material espaçador (vazado), onde passam os fluxos de alimentação/ concentrado, conforme mostra a Figura 3.4.

Figura 3.4: Construção de elemento de membrana em espiral

Fonte: Adaptado de Ace Water Treatment (2019).

As folhas são enroladas ao redor do tubo de água do produto, formando espirais, se vistas em seção transversal. Cada extremidade da unidade é terminada com uma moldagem de plástico e, todo o conjunto é envolto em uma fina camada de fibra de vidro. A água de alimentação flui através da espiral, entrando pelos espaçadores e percorrendo as superfícies da membrana, aproximadamente paralela ao tubo de água do produto. A água do produto flui em um caminho espiral dentro do envelope para o tubo central de água do produto. Um anel em torno da parte externa do revestimento de fibra de vidro força a água de alimentação a fluir através do elemento (WATSON; MORIN JR; HENTH, 2003).

3.4.2.2 Membrana fina oca

Um grande número de membranas de fibra oca é colocado em um vaso de pressão (Figura 3.5). O material de fibra oca pode ser um poliaramida ou uma mistura de acetatos de celulose. As membranas têm um diâmetro externo de cerca de 100 a 300 μm e um diâmetro interno entre 50 e 150 μm . Normalmente, as fibras são enroladas em forma de U, de modo que ambas as extremidades são encaixadas em um tubo de plástico. A água salina pressurizada é introduzida no recipiente ao longo do exterior das fibras ocas. Sob pressão, a água dessalinizada passa pelas paredes da fibra e flui pelo interior das fibras para coleta (WATSON; MORIN JR; HENTH, 2003).

Figura 3.5: elemento composto por membrana fina oca.

Fonte: Pentair (2018)

3.5 Política de máxima recuperação de água e ZLD

Embora plantas de PSM localizadas em zonas costeiras normalmente descartem a corrente do concentrado salino em águas oceânicas, estudos têm apontados danos ambientais decorrentes de tais práticas, conforme trabalhos de Voutchkov (2011) e Watereuse Association (2012). De acordo com Mansour *et al.* (2018), com o intuito de se preservar espécies oceânicas sensíveis à salinidade excessiva, as regulamentações referentes a despejos de efluentes tendem a se tornar mais restritivas. Conforme Tsai *et al.* (2017), em plantas de dessalinização localizadas em áreas interioranas, o descarte de concentrado fica ainda mais problemático, já que o transporte de concentrado até o oceano é economicamente proibitivo. Nestas regiões, outras opções de disposição final de concentrado podem ser convenientemente adotadas, como a utilização de lagoas de evaporação, injeção em poços mais profundos que o lençol freático ou utilização como irrigação em campos de agricultura. Cada uma destas medidas, porém envolve perda de água, altos custos com transporte de concentrado, além de aspectos negativos individualmente referentes a cada método, como riscos de salinização e contaminação de solos e corpos hídricos (GREENLEE *et al.*, 2007).

Considerando os aspectos contraproducentes dos métodos de descarte de concentrado, atualmente encoraja-se que o mesmo seja parcial ou totalmente tratado, para ser, posteriormente, convertido em água de reúso. Segundo Subramani e Jacangelo (2014), o tratamento de concentrado normalmente é feito por processos de evaporação, onde o vapor de água gerado é condensado e destinado ao reúso, diminuindo desta forma o volume de subproduto a ser descartado. Cingolani, Eusebi e Battistioni (2017), dado o alto custo de

descarte da salmoura, identificaram rentabilidade econômica na prática de dessalinização de lixiviado para reúso industrial quando a recuperação de água é superior a 90%. Além disso, de acordo com Gripp (2014), em plantas onde as práticas de dessalinização não são financeiramente viáveis, os ganhos ambientais associados à escassez de água podem compensar os custos de energia, especialmente em regiões áridas ou semiáridas, onde as águas superficiais disponíveis são frequentemente insuficientes para a oferta industrial. Nesses casos, a conversão completa de concentrado em água pura (e resíduo sólido) pelo chamado processo de “descarga zero de líquido” (ZLD) é necessária e/ ou fortemente encorajada. Para tanto, são utilizados principalmente tratamentos térmicos, como processos de cristalização e/ou evaporação (BOND; VEERAPANENI, 2008; ALNOURI; LINKE; EL-HALWAGI, 2018).

Em processos de dessalinização por PSM, procura-se prioritariamente aumentar a taxa de recuperação de água, de modo a se reduzir o volume de concentrado gerado, diminuindo gastos energéticos referentes à disposição e/ ou ao tratamento do mesmo. Quanto maior a taxa de recuperação (ou purificação) de água, porém, mais reduzida será a corrente do concentrado salino e, portanto, mais concentrada em íons. Neste processo, os sais de baixa solubilidade, como BaSO_4 , CaCO_3 , CaSO_4 , SrSO_4 e SiO_2 podem ultrapassar seus limites metaestáveis e depositar sobre membranas e equipamento, formando as chamadas incrustações (ou *scaling*). As incrustações prejudicam a recuperação de água e podem danificar membranas, bombas e tubulações.

Para se atingir altos índices de recuperações em PSM, foram desenvolvidas diversas técnicas para evitar incrustações de sais poucos solúveis, já que este é o principal fator limitante no processo de dessalinização. A prevenção de incrustação pode ser feita com base em estudos da solubilidade do sal potencialmente incrustante e na adição planejada de ácidos ou anti-incrustante. Os métodos de prevenção de incrustação de BaSO_4 encontram-se a seguir, detalhados nos tópicos 3.6 -3.9. Os métodos mais aceitos para este sal, no entanto, ocorrem pelo controle da supersaturação na alimentação e no concentrado do sistema por remoção prévia de bário: i) por troca iônica; ii) por precipitação de BaSO_4 (com adição de sementes e/ou de sulfato em excesso) ou iii) por precipitação química de CaCO_3 (com incorporação de Ba^{2+} nos cristais precipitados).

3.6 Acidificação e adição de anti-incrustantes

Embora a adição de reagentes ácidos na alimentação de um PSM seja eficaz na prevenção e/ ou remoção de incrustações alcalinas, como de CaCO_3 e Mg(OH)_2 , esta técnica não é indicada contra incrustações de sulfato, tais como de BaSO_4 , SrSO_4 e CaSO_4 , cujas solubilidades em água são praticamente independentes do pH. Para se prevenir tais incrustações, a aplicação de reagentes anti-incrustantes na alimentação do PSM torna-se recorrente, de modo que os íons livres formadores de sais pouco-solúveis (como por exemplo: Ba^{2+} e SO_4^{2-}) sejam complexados, formando outros compostos químicos mais solúveis.

O uso de reagentes anti-incrustantes, no entanto, é capaz de controlar o problema de deposição salina até determinado ponto. Na prevenção de incrustações de BaSO_4 , a adição de anti-incrustantes não é recomendável em sistemas onde a razão de saturação deste sal (definida pela Eq. 3.4) está acima de 7,74 segundo Rahardianto *et al.* (2007) ou de 9,94 segundo Antony *et al.* (2011). O uso de anti-incrustante também pode acarretar dois problemas relevantes no tratamento com membrana: i) prejudicar a aplicação da cristalização no tratamento de concentrado salino, dificultando a total separação sólido-líquido e, ii) quando em excesso, provocar incrustação biológica (*biofouling*), em razão de sua natureza biodegradável.

3.7 Troca iônica

Com o intuito de evitar incrustações de sais de sulfatos, como BaSO_4 , CaSO_4 e SrSO_4 , Apell e Boyer (2010) e Comstock, Boyer e Graf (2011) realizaram, a montante de um PSM, uma etapa de troca iônica com resina para remoção de ânions. Apell e Boyer (2010) obtiveram resultados positivos, atingido índices de remoção de sulfato de cerca de 80%. No entanto, Comstock, Boyer e Graf (2011) evidenciam que a remoção de sulfato pode sofrer ampla variação em função da sua concentração em solução e da dose de resina aplicada. Doses de resina MIEX-Cl (0,52 meq/mL) de 5, 10 e 20 mL/L têm capacidade de troca iônica para remover aproximadamente 125, 250 e 500 mg/L de sulfato, respectivamente. Deste modo, tal tratamento não é indicado para todos os tipos de água/efluente, mas para os que possuem menor concentração de sulfato e de matéria orgânica (BOYER; SINGER, 2008).

A remoção de cátions (presentes em concentrações consideravelmente menores em efluente) se mostra mais comum em tratamentos de troca iônica. Heijman *et al.* (2009), com a finalidade de reduzir o volume de concentrados de NF e OI em políticas de ZLD,

desenvolveram dois conceitos de pré-tratamento para alimentação do PSM, sendo o primeiro conceito indicado para água superficial e o segundo para subterrânea. O tratamento de água superficial foi marcado por uma etapa inicial de troca iônica com resina para remoção de cátions divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}), seguindo de ultrafiltração e nanofiltração com uma recuperação final de 97%. Já para tratamento de água subterrânea, foi desenvolvida uma precipitação por aumento do pH, sedimentação, troca de cátion com ácido fraco (para remoção de cátions divalentes remanescentes) e nanofiltração, alcançando 99% de recuperação.

Apesar de eficiente, o processo de troca iônica demanda alto consumo de produtos químicos como resinas e ácidos fracos, além de reagentes para regeneração das resinas. A combinação de dois processos para remoção de cátions, utilizada por Heijman *et al.* (2009) para águas subterrâneas (precipitação química + troca iônica), é vantajosa no que tange a redução no consumo de produtos químicos e a geração de resíduos. Alguns autores, porém, aplicaram apenas o processo de precipitação com sementes de BaSO_4 , como Bremere *et al.* (1998) e Bremere *et al.* (1999), ou aplicam apenas a precipitação química de CaCO_3 , como Rahardianto *et al.* (2007) e Gabelich *et al.* (2007), obtendo grande eficiência (na remoção do bário) sem geração de resíduos líquidos e com consumo de reagentes relativamente baixo.

3.8 Precipitação por adição de sementes e adição de sulfato em excesso

Boerlage *et al.* (1999) e Boerlage *et al.* (2000) investigaram, respectivamente, a solubilidade e a cinética de precipitação (nucleação e crescimento do BaSO_4) em bateladas com concentrados sintético e real de OI. Mesmo com a solubilidade do BaSO_4 sendo ultrapassada em 14 vezes (no concentrado de OI), Boerlage *et al.* (1999) conseguiu recuperação de água de 80%, sem evidenciar formação de incrustações. Este longo tempo de indução, observado no retardo da formação de incrustações, deu-se em razão da cinética lenta de precipitação do BaSO_4 (e não por influência de matéria orgânica ou de erros preditivos). Ao se elevar a taxa de recuperação de água da OI para 88-90%, a solubilidade do BaSO_4 foi ultrapassada em 27 vezes, havendo nucleação de BaSO_4 nas membranas e consequente formações de incrustações. Neste caso, como a solução de alimentação da OI já se apresentava supersaturada em relação ao BaSO_4 , uma etapa de dessupersaturação a montante da OI seria eficiente no controle de incrustação de BaSO_4 .

Neste contexto, a depleção da supersaturação de BaSO_4 por crescimento de cristais começou a ser estudada mediante a inserção de sementes cristalinas de BaSO_4 na alimentação

de PSM. Bremere *et al.* (1998) e Bremere *et al.* (1999) utilizaram leite fixo com sementes de BaSO_4 como unidade de dessupersaturação de sulfato de bário antes dos últimos estágios de OI e NF. Ao tratarem o concentrado de OI com recuperação de 80-85%, alcançaram uma rápida dessupersaturação do mesmo, sendo que sua razão de saturação inicial, $S = 3,2$, diminuiu para até $S = 1,2$ em 8 minutos. Kügler, Beißert e Kind (2016) relacionaram a depleção de supersaturação do BaSO_4 com a área superficial fornecida pelas sementes, contudo, apenas a batelada com maior concentração de sementes foi analisada até o equilíbrio químico. Além disso, em seus experimentos, a concentração de Ba para SO_4 eram estequiométricas.

Os processos de dessupersaturação e precipitação mencionado acima garantem a remoção de íons formadores de sais pouco solúveis apenas até a saturação dos mesmos. Visando aumentar a remoção de íons, alterando as concentrações de saturação dos mesmos, desenvolveu-se como estratégia inovadora a adição de reagentes em excesso, como o sulfato (Na_2SO_4), para promover maior depuração do cátion Ba^{2+} na forma de BaSO_4 , pelo efeito do íon comum. Após este processo, a concentração residual de bário chega a ser inferior a 5 ppb ($\mu\text{g/L}$) (RONQUIM *et al.*, 2018).

3.8.1 A influência do íon Ca^{2+} na precipitação do BaSO_4

Segundo Neues Jahrbuch (1920) *apud* Hennessy e Graham (2002), o sulfato de bário pode suportar até 6% de substituição de cálcio por íons bário na sua estrutura cristalina. Hennessy e Graham (2002), no entanto, verificaram que em presença de anti-incrustantes, a quantidade de cálcio incorporada foi elevada em até 12%. Em presença também de magnésio, esta quantidade foi ainda maior. Tal incorporação de íon cálcio durante a cocrystalização do Ca^{2+} e do BaSO_4 deixaria a barita mais solúvel em solução.

Segundo anunciado por Jones *et al.* (2004b) e reforçado por Kelland (2011), a presença do íon cálcio (em ausência de aditivos químicos) inibe a precipitação de BaSO_4 . Segundo Jones *et al.* (2004b), em sistemas com concentração de cálcio de até $2,5 \cdot 10^{-4}$ M, há retardo na formação do sulfato de bário predominantemente em consequência do efeito da força iônica, havendo aumento da solubilidade de BaSO_4 e diminuição da sua supersaturação no sistema. Acima de $1,25 \cdot 10^{-3}$ M de cálcio e em condições estequiométricas com o bário, porém, o efeito da inibição de cristalização vai além do observado puramente com aumento da força iônica. Neste caso, ocorre incorporação do cálcio na estrutura cristalina do BaSO_4

provocando aumento da energia interna do cristal (deixando-o mais instável e solúvel) e/ ou proporcionando envenenamento da superfície de crescimento do BaSO_4 .

Redfern e Parker (1998) constataram, por simulação atomística, que os efeitos das deformidades provocadas pelo cálcio e estrôncio da estrutura cristalina do BaSO_4 tiveram, respectivamente, alta e baixa repercussão sobre as energias relativas de superfície. Deste modo, o crescimento de CaSO_4 em BaSO_4 mostrou que os átomos de cálcio entraram na estrutura cristalina do sulfato de bário, levando o cristal a uma desestabilização.

3.9 Precipitação química de CaCO_3

No processo de precipitação química (abrandamento), a solução a ser tratada é alcalinizada, a fim de se precipitar os compostos cujas solubilidades são fortemente dependentes do pH, como Mg(OH)_2 , silicatos de magnésio e CaCO_3 . Posteriormente, o precipitado é retido em processo de filtração e descartado, enquanto o sobrenadante é acidificado (a $\text{pH} < 8$). A solução, então alimenta o PSM, possibilitando maiores taxas de recuperação de água com riscos reduzidos de incrustação por deposição salina.

A sílica (SiO_2), por ser um composto potencialmente incrustante largamente presente em efluentes naturais e industriais, é também, indesejada em sistemas de separação por membrana. Segundo Gabelich *et al.* (2007), em pH alto (> 10), a remoção de Si está associada à presença de magnésio, pela sorção de SiO_2 em flocos de Mg(OH)_2 ou pela formação de silicatos de magnésio. Ayoub *et al.* (2014) alcançaram a eliminação completa de silício a partir da solução em pH de 10,5 e temperatura de 20 °C, pela formação de compostos MgSi . Gabelich *et al.* (2007) e Latour, Miranda e Blanco (2016) encontraram que remoção de Si é maximizada sob pH acima de 11, enquanto Ning *et al.* (2006) relataram remoção total de Si na em pH de 12,5 e 96% de remoção em pH de 12, enfatizando que a remoção de silício foi melhorada pelo efeito coagulante do Mg(OH)_2 precipitado durante o tratamento químico.

De modo parecido, a precipitação de carbonato de cálcio, é normalmente conduzida em pH acima de 10, sendo que em $\text{pH} \geq 10,5$, Rahardianto *et al.* (2007) e Gabelich *et al.* (2007) relataram remoções de Ca superiores a 90%. No processo de precipitação de CaCO_3 , a adição de reagentes alcalinos promove uma súbita depleção de íons H^+ , o que leva à desprotonação rápida de espécies de ácido carbônico (H_2CO_3) e bicarbonato (HCO_3^-), formando íons carbonato. Deste modo, a Equação química 3.17 desloca-se para a direita e a elevada concentração de carbonato livre (CO_3^{2-}) torna a solução supersaturada em relação ao CaCO_3 , que precipita. O íon Ca^{2+} , largamente encontrado nas águas residuais e na água

superficial, pode ser então removido da água, promovendo o seu abrandamento (RAHARDIANTO *et al.*, 2007).

As bases mais utilizadas em tratamento de efluentes industriais são: a soda cáustica (NaOH), a cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e a barrilha (Na_2CO_3). O NaOH e o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, baseado no processo de ajuste do pH (Eq. 3.17), removem apenas a dureza temporária, isto é, a dureza associada ao íon bicarbonato (HCO_3^-). Como exemplo da remoção da dureza temporária de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ por adição de NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, tem-se as Equações 3.18 e 3.19, respectivamente.

O Na_2CO_3 , no entanto, além de proporcionar aumento no pH, é uma fonte extra de CO_3^{2-} e pode, portanto, remover também a dureza permanente, como se pode observar na Equação 3.20.

Além dos íons Ca^{2+} , na precipitação química também podem ser removidas de solução outras impurezas, tais como os íons metálicos bivalentes Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} e Cd^{2+} , por incorporação no CaCO_3 precipitante. Neste contexto, estudos vêm sendo desenvolvidos aplicando CaCO_3 , entre outros minerais inorgânicos, na imobilização e/ ou limpeza de metais pesados e poluentes em água residual e, também, em resíduos nucleares. Dentre a grande variedade de íons que vem sendo estudada, o bário aparece com frequência, dado o alto potencial incrustante do sal BaSO_4 (BUKUAGHANGIN *et al.*, 2016; EL-KORASHY, 2003).

3.9.1 Incorporação de bário em cristais de CaCO_3

Contribuições que lidam com a remoção de bário por precipitação química geralmente compreendem uma abordagem empírica para a remoção percentual de bário, devido ao estudo

de precipitação de CaCO_3 em uma qualidade de água específica. Bond e Veerapaneni (2008), utilizando hidróxido de sódio (NaOH) ou cal $\text{Ca}(\text{OH})_2$, obtiveram ampla variação na remoção de bário dependendo da fonte de água utilizada, aproximando da porcentagem de 95% Ba nos melhores casos. Rahardianto *et al.* (2007) e Gabelich *et al.* (2007) dosaram NaOH na presença de sementes de CaCO_3 , atingindo remoções superiores a 90% de Ca^{2+} e 95% de Ba^{2+} . Ning *et al.* (2006) alcançaram remoções de até 50% Ba^{2+} com adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, enquanto Parks e Edwards (2006) relataram concentrações finais de bário abaixo do limite de detecção com a dosagem de Na_2CO_3 . Parks e Edwards (2006) desenvolveram um modelo empírico para estimar a remoção de Bário e outros elementos-traço iônicos, conseguindo, no entanto, uma pobre caracterização da remoção de Ba, uma vez que a coprecipitação de outros sais contendo bário (como BaCO_3) também ocorreu. Alguns autores tentaram explicar mecanisticamente seus resultados. Bond e Veerapaneni (2008) relataram que a eficiência de remoção de Ba aumenta com a relação bário-cálcio e teorizou que o bário substitui os íons de cálcio na estrutura da rede de CaCO_3 . Gabelich *et al.* (2011) modelaram a remoção de íons bário por precipitação química usando uma função logarítmica para substituição isomórfica. A alta correlação entre a remoção de íons Ba^{2+} e Ca^{2+} sugere que a remoção de Ba^{2+} foi de fato governada pelas variáveis operacionais que afetam a remoção de Ca^{2+} , como alcalinidade e pH. No entanto, pouca atenção foi dada até agora às condições variáveis de reações no processo de precipitação química (estequiometria $\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, sementeira, alcalinidade e pH), assim como a detalhes mecânicos da absorção de Ba^{2+} pela calcita.

3.9.2 Mecanismos de incorporação de bário em cristais de CaCO_3

Segundo Astilleros *et al.* (2006), os minerais de carbonato, em particular o carbonato de cálcio (CaCO_3), estão entre os mais eficazes minerais que capturam metais em ambientes aquosos. Em geral, o mecanismo de incorporação de um elemento traço pelo carbonato de cálcio é fortemente dependente do pH e, pode ocorrer através de vários processos: (i) adsorção nas superfícies do cristal, (ii) substituição isomórfica do Ca^{2+} na rede cristalina superficial e, (iii) se ocorre crescimento cristalino, substituição isomórfica com emaranhamento (absorção) nas camadas recém-formadas. A incorporação de íon metálico Ba^{2+} em CaCO_3 é primordialmente abordada como processo de substituição isomórfica de íons Ca por íons Ba na estrutura cristalina superficial de CaCO_3 e nas camadas recém-formadas durante o crescimento do cristal, formando uma solução sólida $\text{Ca}(\text{Ba})\text{CO}_3$. Como o tamanho do íon Ba^{2+} (1,36 Å) excede consideravelmente o do Ca^{2+} (0,99 Å), é esperado que a

contribuição da troca iônica de Ba^{2+} por Ca^{2+} seja pequena. Desta forma, os coeficientes de partição para $CaCO_3$ são também reduzidos para o Ba^{2+} em comparação com os íons de tamanho semelhante ao Ca^{2+} , como por exemplo o Mg^{2+} (ASTILLEROS *et al.*, 2006; MCNEILL; EDWARDS, 1997; TUNUSOĞLU; SHAHWAN; EROĞLU, 2007).

Conforme Astilleros *et al.* (2006), o comportamento da incorporação de íons estranhos depende fortemente da composição inicial da solução aquosa (incluindo proporção entre íons Ca e íons incorporados) e da supersaturação das soluções em relação ao sólido formando na superfície. É possível calcular a incorporação de elementos traços em um mineral de carbonato, definindo a solução aquosa inicial. Neste cálculo, porém, o sistema é assumido em estado de equilíbrio. Isto admite que todas as fases do sistema estão completamente equilibradas umas com as outras, resultando numa distribuição uniforme do elemento traço no cristal de carbonato (RIMSTIDT; BALOG; WEBB, 1998).

Neste contexto, todos os estudos de incorporação de Ba^{2+} em $CaCO_3$ encontrados na presente pesquisa bibliográfica apresentam como foco o processo natural geológico, buscando reproduzir a precipitação do carbonato de cálcio em águas superficiais ou subterrâneas em terrenos sedimentares constituídos, sobretudo por calcita (forma polimorfa do $CaCO_3$). Nestes ambientes, a dissolução e precipitação da calcita ocorrem bastante lentamente, possibilitando a migração de íons metálicos divalentes em condições, muitas vezes de equilíbrio químico (saturação) da calcita no meio aquoso. Desta forma, tais trabalhos priorizaram a obtenção do coeficiente de partição D para baixíssima taxa de precipitação R, diferentemente do que ocorre no processo de precipitação química, onde as taxas de supersaturação e de crescimento de cristais são expressivas. O coeficiente de partição (D) de um metal iônico divalente Me^{2+} em uma solução aquosa contendo calcita pode ser calculado pela Equação 3.21:

$$D = \frac{X_{MeCO_3(s)} / X_{CaCO_3(calcita)}}{[Me] / [Ca]} \quad (3.21)$$

Onde $X_{MeCO_3(s)}$ e $X_{CaCO_3(calcita)}$ são as frações molares sólidas de $MeCO_3(s)$ e $CaCO_3$ (calcita) obtidos pela precipitação com substituição isomórfica e $[Me]$ e $[Ca]$ são concentrações iônicas de Me^{2+} e Ca^{2+} em solução, respectivamente.

Segundo Tesoriero e Pankow (1995), este coeficiente de partição, D, se torna constante em baixas taxas de precipitação (R) da calcita; já em taxas de precipitação intermediárias e altas, o valor de D é fortemente dependente de R, sendo o mesmo definido como a quantidade de calcita precipitada por unidade de peso de semente de cristal e tempo

($\text{nmol mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Esta taxa pode ser convertida em uma unidade à base de área da superfície específica das sementes de cristais ($\mu\text{mol m}^2 \text{ h}^{-1}$). Conforme afirma Yoshida, Yoshikawa e Nakanishi (2008), alguns trabalhos, ainda que estudem o coeficiente de partição em supersaturações de CaCO_3 bastante baixas, não encontraram convincente tendência de linearidade para o coeficiente de partição D em função da taxa de precipitação R . Segundo Lorens (1981), os valores do coeficiente de distribuição de CaCO_3 para íons maiores que Ca^{2+} , como Ba^{2+} e Sr^{2+} , aumentam com o aumento da taxa de precipitação. Kinsman e Holland (1969) e Lorens (1981) explicam que uma superfície de cristal contém vários locais para fixação de cátions, onde o grau de coordenação para o cátion é diferente em cada local; isso resulta em um coeficiente de distribuição diferente para um cátion em cada tipo de fase cristalina. Durante o crescimento do cristal, a coordenação de cada cátion com o carbonato aumenta até que seja totalmente coordenada e parte da rede cristalina. Em taxas de crescimento lento, observadas em experimentos com soluções sólidas, pode haver tempo suficiente para se equilibrar com a solução em cada grau de coordenação. Em taxas de crescimento mais rápidas, o D observado é então maior do que o coeficiente de distribuição de equilíbrio.

Yoshida, Yoshikawa e Nakanishi (2008) na tentativa de evitar efeitos de absorção no sistema e, assim, encontrar valores constantes para D , buscaram uma técnica para reduzir a supersaturação ainda mais, deixando a taxa de precipitação do CaCO_3 praticamente equivalente à do estado de equilíbrio químico, igualando a taxa de dissolução com a de recristalização. No entanto, mesmo nestas condições, não houve restrita constância em D . Tais resultados, mostram a não influência da absorção de Ba^{2+} em calcita recém formada, sendo interessante lembrar que o raio atômico do bário é bastante maior que o do estrôncio.

Os experimentos conduzidos por Tesoriero e Pankow (1996), Terakado e Taniguchi (2006) e Yoshida, Yoshikawa e Nakanishi (2008), utilizaram-se de metodologias de cristalização direcionadas a se obter uma lenta taxa de precipitação da calcita, como adição contínua de reagentes por seringas, evaporação e degaseificação (remoção de $\text{CO}_{2(\text{g})}$), respectivamente (Tabela 3.3). Desta forma, tais trabalhos buscaram a inserção de elementos traço de bário apenas quando a precipitação da calcita estivesse ocorrendo em composição e supersaturação constantes de CaCO_3 , compensando a perda de alcalinidade do sistema por precipitação com a elevação da alcalinidade elevação por adição de reagentes, evaporação ou degaseificação. Mantendo, desta forma, constante a taxa de precipitação, esperava-se o equilíbrio de particionamento de Me ocorrer, com um equilíbrio entre a dissolução e precipitação do CaCO_3 . Estando a solução de interesse subsaturada em relação ao BaCO_3 , a

precipitação ocorreu sob a forma de *solução sólida de calcita* ((Ba, Ca)CO₃), e não como puro BaCO₃.

Tabela 3.3: Condições experimentais de precipitação de (Ba,Ca)CO₃

Autor	Estudo da formação de (Ba,Ca)CO ₃	Cálcio (mg/L)	Bário (mg/L)	pH	S _{calcita}	S _{CaCO₃}	D _{Ba2+ em calcita}	R* (μmol m ⁻² h ⁻¹)
TUNUSOĞLU; SHAHWAN; EROĞLU, 2007	Calcita em equilíbrio com solução de Ba ²⁺	0	10 - 500	9,19 - 9,66	0	< 0	0,02- 0,17	
TUNUSOĞLU; SHAHWAN; EROĞLU	Calcita em equilíbrio com solução de Ba ²⁺	0	1000 - 10000	8,74 - 9,16	0	> 0		
YOSHIDA, YOSHIKAWA e NAKANISHI, 2008	<i>Free drift method</i>	367-322	0,1-35,3	8,23 - 2,45	0,09 a 0,13	< 0	0,0058 e 0,035	1333 e 8800
YOSHIDA, YOSHIKAWA e NAKANISHI, 2008	<i>Continuous Addition Method</i>	413-1102	0,9 - 1,2		0,16 a 0,49	< 0	0,016	< 1200
TESORIERO e PANKOW, 1996	<i>Continuous Addition Method</i>	493 - 976	9,5 - 21	6,01 - 6,28	> 0	< 0	0,012 e 0,053	< 4000 266900
TERAKADO e TANIGUCHI, 2006	evaporation method	37 - 75	2,21 - 3,30	8,08	1,15	< 0	0,0302 e 0,0275	152 e 499

Fonte: Própria autora (2019)

*Os valores de R para Yoshida, Yoshikawa e Nakanishi (2008) e Tesoriero e Pankow (1996) foram convertidos, de nmol mg⁻¹ min⁻¹, utilizando os volumes de sementes de CaCO₃ de, respectivamente, 0,45 e 0,6 m²g⁻¹.

Bancroft, Brown e Fyfe (1977) e Tunusoğlu, Shahwan e Eroğlu (2007) analisaram inicialmente a absorção de bário pelo CaCO₃ usando o modelo de isoterma, no qual o processo de sorção segue melhor as equações de Langmuir e Freundlich, respectivamente. Em ambos os estudos, alíquotas de uma solução contendo bário foram misturadas com pó de calcita por minutos a semanas e nenhuma alteração artificial na taxa de supersaturação foi realizada durante a reação. Como esperado para um processo de sorção, a concentração final de Ba²⁺ em solução foi dependente da concentração inicial de Ba²⁺ e da quantidade de calcita em solução. Segundo Bancroft, Brown e Fyfe (1977), uma grande concentração inicial de bário (que foi equivalente ao aumento da concentração de Ca²⁺ ao final da reação), permitiu identificar claramente o mecanismo principal de sorção como processo de troca por substituição iônica. Além disso, a aragonita (polimorfo do carbonato de cálcio) apresentou maior capacidade de remoção de Ba²⁺ e cinética de captação mais rápida do que a calcita (TUNUSOĞLU; SHAHWAN; EROĞLU, 2008).

Ao considerar o procedimento de precipitação química de CaCO_3 , à medida que o pH aumenta em condições criticamente altas, nenhuma associação referente à incorporação de bário no CaCO_3 pôde ser realizada com segurança com os dados da literatura. Além disso, as soluções submetidas à precipitação não são comparáveis com soluções sólidas da literatura, uma vez que o íon bário encontrado em água natural ou água residual está na ordem de ppb ou ppm, enquanto as concentrações da literatura são dez ou milhares vezes maiores. Desta forma, buscou-se no Capítulo 5 um maior aprofundamento no estudo de incorporação de Ba em CaCO_3 no processo de precipitação química.

3.10 Avaliação ambiental e econômica da implantação de etapas de pré-precipitação a montante de PSM.

Vários autores conseguiram consideráveis aumentos na taxa de recuperação de água em PSM, adotando uma pré-etapa de precipitação de sais pouco-solúveis. Com uma unidade de dessupersaturação de BaSO_4 integrada a um módulo de OI, Bremere *et al.* (1999) alcançou o limite de conversão de água do equipamento (90%) em tratamento de água superficial. Combinando uma etapa de precipitação química com uma unidade de dessupersaturação de CaSO_4 , Rahardianto *et al.* (2010) obteve um aumento na recuperação geral de água de 63% para 87%, sendo a solução de alimentação de OI uma solução sintética imitando um concentrado de OI proveniente de drenagem agrícola. Com apenas uma precipitação química intermediária, Gabelich *et al.* (2011) relataram um aumento de 85% para 95% na recuperação de água da OI, enquanto Rahardianto *et al.* 2007 alcançou uma melhoria de 90% para 98% na dessalinização da água superficial. Ainda usando um processo de precipitação intermediária, uma recuperação global de água foi elevada de: (i) 80 para 97% na dessalinização de água subterrânea municipal no trabalho de Rioyo *et al.* (2018); (ii) de 60% a 90% em águas subterrâneas contaminadas por mineração, em publicação de Subramani *et al.* (2012), e (iii) de 90 a 97% em água de poços no deserto no trabalho de Ning *et al.* (2006). Poucos autores, no entanto, dedicaram seus estudos a aspectos econômicos desse processo de precipitação antes da OI. Juby *et al.* (2008) estimaram os custos associados a precipitação química, obtendo substancial impacto econômico pelos produtos químicos aplicados (como cal e carbonato de sódio). Sanciolo *et al.* (2012) relataram a conveniência econômica da pré-etapa de precipitação em localidades interioranas, onde as restrições ao descarte de concentrado tornam necessário um tratamento de precipitação para reduzir o descarte de volume na lagoa de evaporação. McCool *et al.* (2013) sugeriram que um passo de precipitação química

integrada à OI é uma técnica economicamente viável para uma recuperação de dessalinização de 83%.

Aspectos ambientais relacionados a processos por precipitação também foram pouco estudados. Sobhani *et al.* (2012) desenvolveu uma análise de pegada de energia considerando a dessalinização com o estágio pré e intermediário de precipitação química em uma abordagem de ZLD. Tratando águas subterrâneas salobras no processo selecionado, eles relataram menor consumo de energia, custos de operação e desperdício de energia em comparação com a dessalinização convencional da água do mar. Sakamoto *et al.* (2018) e Sakamoto *et al.* (2019), através de uma abordagem de análise de ciclo de vida (ACV), avaliaram o desempenho ambiental do processo de precipitação integrada à OI. Eles obtiveram um melhor desempenho adotando uma etapa de dessupersaturação e diminuindo assim o consumo de gás natural no tratamento térmico do concentrado.

Até agora, nenhum estudo foi encontrado abordando a análise de custos e os efeitos ambientais dos pré-tratamentos de precipitação anteriores ao MSP. O Capítulo 8 do presente estudo tem como objetivo atuar sobre essa lacuna desenvolvendo primeiramente três cenários virtuais para o reuso de água do ZLD em uma refinaria de petróleo, avaliando a influência dos pré-tratamentos de precipitação anteriores ao MSP. Em segundo lugar, este estudo visa criar uma avaliação de ecoeficiência dos cenários projetados.

4 Modelagem das rotas propostas para precipitação de BaSO_4

Utilizando informações reais do processo de tratamento de efluente da Refinaria de Petróleo Gabriel Passos (Regap), em Minas Gerais, analisaram-se estratégias de tratamento terciário de água para reúso em torres de resfriamento. Neste contexto, buscou-se diminuir problemas relacionados à perda de desempenho no processo de dessalinização por eletrodialise reversa (EDR), com o intuito de se obter taxas elevadas de recuperação de água, sem que o sistema fosse comprometido por incrustações de sais inorgânicos. Propôs-se, então, a implementação de um processo de precipitação do sal pouco solúvel BaSO_4 na presença de sementes. Objetivou-se, comparar a efetividade do processo de precipitação aplicado em dois momentos diferentes: i) no tratamento intermediário do concentrado de EDR para posterior alimentação de um novo sistema de EDR (chamado processo 1) e ii) no pré-tratamento da corrente de alimentação de EDR com reciclo de concentrado (chamado processo 2). Cabe salientar que o processo 1 é amplamente encontrado na literatura, enquanto que o processo 2, com reciclo de concentrado rico em sulfato é inovador, sendo primeiramente apresentado neste trabalho.

4.1 Modelo matemático de equilíbrio para precipitação de BaSO_4

Na simulação proposta, a corrente a ser tratada possui vazão de 10 kg/s, sendo representada por um efluente aquoso de refinaria de petróleo após tratamento biológico e clarificação química, contendo 0,31 mg/L de Ba^{2+} e 109,71 mg/L de SO_4^{2-} , além de outros íons que não contribuem para incrustações (Na e Cl). A presença de óleos ou graxas foi desconsiderada.

Quando a solução entra na eletrodialise reversa, os íons são atraídos pelas membranas de troca iônicas, formando uma solução concentrada entre os sítios funcionais eletricamente carregados, enquanto água pura é recuperada. A EDR tem duas correntes de saída: uma solução diluída, considerada água pura e uma solução concentrada saturada em sulfato de bário. No presente trabalho, considerou-se ainda uma terceira corrente, representativa do sulfato de bário sólido que precipita na membrana da EDR, formando incrustações. Foi especificado um valor desejável de 85% de recuperação global de água pura (R) em ambos os processos (1 e 2), proporcionando uma solução 6,7 vezes mais concentrada que a alimentação.

No processo 1, de tratamento intermediário por precipitação, parte da água é recuperada na 1ª EDR, sendo o rendimento da mesma limitado pela formação de incrustações

de BaSO_4 . O concentrado é encaminhado para precipitação de BaSO_4 por adição de sementes e solução aquosa de Na_2SO_4 . Após a precipitação, um segundo sistema de EDR aumenta a recuperação de água, conforme exposto na Figura 4.1.

Figura 4.1: Fluxograma do processo 1 de tratamento intermediário do efluente para EDR.

Fonte: Própria autora (2019)

Os números: 0, 1, 2, 4, 4', 4'', 5, 5', 6, 7, 8, 8', 8'' e 10 fazem referência à solução aquosa do sistema.

Já a numeração 3 faz referência ao sólido formado como precipitado e, 9 e 9' como incrustado. Desta forma:

$W_0, W_1, W_2, W_4, W_4', W_4'', W_5, W_5', W_6, W_7, W_8, W_8', W_8''$ e W_{10} = vazão de solução [kg solução/s]

W_3, W_9 e $W_{9'}$ = vazão de sólido [$\text{Kg}_{\text{BaSO}_4}$ /s]

$X_0, X_1, X_2, X_4, X_4', X_4'', X_5, X_5', X_6, X_7, X_8, X_8', X_8''$ e X_{10} = fração mássica de bário em solução [$\text{kg}_{\text{Ba}^{2+}}/\text{Kg}_{\text{solução}}$]

X_3, X_9 e $X_{9'}$ = fração mássica de bário no sólido [$\text{kg}_{\text{Ba}^{2+}}/\text{Kg}_{\text{BaSO}_4}$]

$Y_0, Y_1, Y_2, Y_4, Y_4', Y_4'', Y_5, Y_5', Y_6, Y_7, Y_8, Y_8', Y_8''$ e Y_{10} = fração mássica de sulfato em solução [$\text{Kg}_{\text{SO}_4^{2-}}/\text{Kg}_{\text{solução}}$]

Y_3, Y_9 e $Y_{9'}$ = fração mássica de sulfato no sólido [$\text{Kg}_{\text{SO}_4^{2-}}/\text{Kg}_{\text{BaSO}_4}$]

A modelagem dos processos consiste de balanços de massa e de equações constitutivas do precipitador e das operações de EDR, visando determinar as frações do $\text{BaSO}_{4(s)}$ alimentado ao processo que são removidas no precipitador (Q_3) e retidas como incrustado nas EDR's (Q_9 e $Q_{9'}$).

No processo 2, de pré-tratamento por precipitação, inicialmente o BaSO_4 é removido por precipitação mediante adição de sementes e solução aquosa de Na_2SO_4 . Após a precipitação, a solução é alimentada à EDR, retornando sob a forma de concentrado salino e água recuperada (Figura 4.2). Parte do concentrado salino é, então, recirculado ao precipitador para reutilização de uma parcela do reagente Na_2SO_4 .

Figura 4.2: Fluxograma do processo 2 de pré-tratamento do efluente para alimentação da EDR

Fonte: Própria autora (2019)

A razão de saturação, S , em uma solução contendo BaSO_4 é a força motriz para o processo de precipitação, cujo valor pôde ser determinado utilizando a Equação 3.4. O coeficiente de atividade, necessário para correção da atividade iônica de soluções com força iônica $I \neq 0$, foi calculado por meio da extensão de Davies do modelo de Debye-Hückel apresentado na Equação 3.5; enquanto a força iônica, I , foi calculada com auxílio da Equação 4.1, em SDT é a concentração de sólido dissolvido em mg/L.

$$I = 2,5 \times 10^{-5} \cdot SDT \quad (4.1)$$

4.1.1 Balanço de massa no precipitador

A Figura 4.3 apresenta as correntes em torno do precipitador, em que W_p é a vazão de precipitado, X e Y são as frações mássicas de bário e de sulfato na fase líquida e W_e e W_s representam a vazão de solução anterior e posterior à precipitação, respectivamente.

Figura 4.3: Correntes em torno do precipitador

Fonte: Própria autora (2019)

As equações 4.2, 4.3 e 4.4 dispõem matematicamente os balanços de massa que visam determinar a vazão de precipitado W_p . Já a Eq. 4.5 representa a razão de saturação de $BaSO_4$ advindo da Eq. 3.4, e convertido em fração mássica. Considerou-se a reação de formação de $BaSO_4$ ocorrendo, na presença de sementes, até o equilíbrio termodinâmico, isto é $S=1$. Sendo que para o cálculo da densidade da solução, ρ , considerou-se apenas presença dos sais bário, sulfato em água. $MM_{Ba^{2+}}$, $MM_{SO_4^{2-}}$, $a_{SO_4^{2-},eq}$, $a_{Ba^{2+},eq}$ são as massas molares do bário e do sulfato [$kg \cdot mol^{-1}$], respectivamente.

$$W_e = W_s + W_p \quad (4.2)$$

$$X_e W_e = X_s W_s + X_p W_p \quad (4.3)$$

$$Y_e W_e = Y_s W_s + Y_p W_p \quad (4.4)$$

$$S = \frac{\rho_{solução} Y_{\pm}}{1000} \sqrt{\frac{Y_s X_s}{MM_{Ba^{2+}} + MM_{SO_4^{2-}} - K_{PS}}} \quad (4.5)$$

Combinando as Equações 4.2, 4.3, 4.5 e 4.5, obtemos a Equação 4.6 (2º grau), cuja solução permite fornecer W_p para uma corrente de alimentação conhecida.

$$Y_e W_e = \left(\frac{1000^2 S^2 (W_e - W_p)}{\rho_{solução}^2 Y_{\pm}^2 (X_e W_e - X_p W_p)} MM_{Ba^{2+}} + MM_{SO_4^{2-}} - K_{PS} \right) (W_e - W_p) + Y_p W_p \quad (4.6)$$

4.1.2 Balanço de massa na EDR

No balanço de massa na EDR, presente na Figura 4.4, seguiu-se o mesmo raciocínio e a mesma simbologia do balanço de massa no precipitador (Equações 3.1 a 3.5), com a finalidade de se calcular W_p (agora referente ao $BaSO_4$ incrustado na EDR). As correntes W_i e W_a fazem referência, respectivamente, à água de alimentação e à água de recuperação da

EDR, sendo a última considerada totalmente pura, ou seja, $X_a=0$, $Y_a=0$ e $W_a= W_i-W_e$. A corrente W_e é fictícia e representa a solução supersaturada que é obtida após a remoção de água na membrana e a corrente W_s é a corrente de concentrado (rejeitado salino da EDR).

Figura 4.4: Correntes em torno da EDR.

Fonte: Própria autora (2019)

Apenas no balanço de massa na EDR, a vazão e as frações mássicas de entrada W_e , X_e e Y_e foram obtidas por: $X_e = X_i(100/(100 - R))$; $Y_e = Y_i(100/(100 - R))$ e $W_e = W_i/(100/(100 - R))$, sendo que R representa a porcentagem de recuperação obtida na EDR. Considerou-se uma recuperação, com total remoção dos íons e cátions. Por fim, define-se a conversão de bário, tanto no precipitador como na EDR, $C_m = W_p X_p / W_0 X_0$.

O sal $BaSO_4$, segundo Boerlage *et al.* (2000) apresenta cinética lenta de formação, possuindo elevado tempo de indução; isto é, grande tempo decorrido entre o estabelecimento da supersaturação e a formação de sólido no sistema. Por este motivo, utilizou-se o software IMSDesign® para confirmar se as condições de entrada do presente sistema (0,31 mg/L Ba e 109,71 mg/L SO_4) oferecem, de fato, risco de incrustação na taxa de recuperação adotada na primeira EDR (43,6%), sem adição de reagente anti-incrustante. Desta forma, a simulação termodinâmica aqui realizada também respeita a cinética de precipitação do sal $BaSO_4$ verificada na literatura.

4.3 Resultados

Com os resultados do modelo, constatou-se que as sementes de BaSO_4 poderiam ser bem aplicadas na remoção do íon bário de soluções, sendo tal elemento potencialmente incrustante em tratamentos de separação por membrana. Neste cenário, foram propostas duas rotas de aplicação da precipitação de BaSO_4 : no tratamento intermediário do concentrado de uma EDR para posterior alimentação de outra EDR (processo 1) e no pré-tratamento da alimentação da EDR com reciclo do concentrado (processo 2).

A Figura 4.5, referente ao tratamento intermediário (processo 1), mostra a conversão de bário presente no influente em: precipitado (Figura 4.5-a) e em incrustado nas EDRs 1 e 2 (Figura 4.5-b), em função da razão de saturação (S) na entrada do precipitador. Sabe-se que tal razão de saturação foi calculada na solução do concentrado da EDR 1 + reagente Na_2SO_4 e variou com o aumento da adição do reagente no precipitador, também mostrado nas figuras. A recuperação da água na EDR 1 foi de 43,6% e da EDR 2 foi de 95%, de modo a se obter uma recuperação global de 85%, idêntico ao do processo 2. A adição do reagente Na_2SO_4 (4 M) foi feita de 0 a 28,5 mL/s, com incremento de 0,5 mL/s.

Figura 4.5 - Conversão do bário do influente em precipitado (♦) (a) e em incrustado na EDR 1 (■) e na EDR 2 (●) (b) e adição de sulfato em $\text{mM}_{\text{Na}_2\text{SO}_4}/\text{Kg}_{\text{influente}}$ (▲). Processo 1.

Fonte: Própria autora (2019)

Mesmo com uma baixa recuperação inicial na EDR 1 (de 43,6%) a conversão do bário do influente em incrustação foi alta: cerca de 90%; enquanto que no processo 2 (ver Figura

4.6-a), a conversão em incrustação não foi maior que 3,51%. O gasto do reagente Na_2SO_4 foi o mesmo na simulação dos processos 1 e 2. No processo 1, no entanto a fração molar de SO_4^{2-} (no precipitador) por Ba^{2+} (no influente) é menor do que a do processo 2, visto que neste tem-se reciclo do concentrado rico em sulfato, enquanto que no processo 1, a EDR 1 trabalha com baixa recuperação de água, produzindo um concentrado (solução de precipitação) com menos sulfato.

É possível constatar, também, que, como houve grande conversão do bário do influente em incrustado na EDR 1 (cerca de 90%), a presença da etapa de precipitação visou apenas a conversão de 10% do bário restante em solução. Desta forma, percebe-se que a etapa de precipitação não é eficiente quando implantada entre as duas EDRs, pois não impede que a primeira sofra de incrustações sem a adição de anti-incrustantes e/ou limpeza frequente com ácidos fortes.

Na Figura 4.6, referente ao pré-tratamento (processo 2), estão as conversões do bário presente no influente em: precipitado (Figura 4.6-a) e incrustado (Figura 4.6-b) em função do razão de saturação (S) na entrada do precipitador. Sabe-se, também, que tal razão de saturação foi calculado na solução do influente + reagente + reciclo e variou com o aumento da adição de reagentes (Na_2SO_4), também mostrado nas figuras. A recuperação de água da EDR foi de 85% e o reciclo utilizado, de 10% em relação à vazão do influente. A adição do reagente $\text{Na}_2\text{SO}_{4(aq)}$ (4 M) foi feita de 0 a 28,5 mL/s, com incremento de 0,5 mL/s.

Figura 4.6 - Conversão do bário do influente em precipitado (♦) (a) e em incrustado (■) (b) e adição de sulfato em $\text{mM}_{\text{Na}_2\text{SO}_4}/\text{Kg}_{\text{influente}}$ (▲). Processo 2.

Fonte: Própria autora (2019)

Na figura Figura 4.6-a, evidencia-se considerável conversão do bário presente no influente em precipitado (quase 96,5%) até mesmo no ponto referente à S=5,2, onde não houve adição do reagente. Este excelente resultado se deve à diferença estequiométrica natural do efluente (razão $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ba}^{2+} = 500$). Segundo Boerlage *et al.* (2000), o íon sulfato está presente em concentrações muito superiores às do bário (cerca de mil ou cinco mil vezes mais) na maioria das águas superficiais. No ponto em que não há adição de $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$, a simples dessupersaturação do sistema (por adição de sementes) proporciona conversão bastante reduzida do bário presente no influente em incrustação (quase 3,5%). Na mesma situação descrita, porém, com adição máxima de 11,2 mMol de $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ por kg de influente, a conversão do bário em incrustado cai menos de 1%.

Na Figura 4.6-b, sabe-se que o bário que não foi convertido em incrustação encontra-se: i) convertido em precipitado na etapa anterior ou ii) dissolvido em solução (até a saturação do BaSO_4). Com a adição de reagente no precipitador, o equilíbrio químico de formação de BaSO_4 é alterado, promovendo maior formação do sólido precipitado e, consequentemente, redução do bário incrustado para valores abaixo de 1%. A proporção molar de sulfato no precipitador em relação ao bário no influente é muito elevada (em 3 ordens de grandeza) e, aumenta conforme Na_2SO_4 é adicionado ao precipitador. Observa-se, no entanto, que quanto mais sulfato se adiciona ao sistema, menor se torna o efeito de conversão do bário em incrustado por adição do reagente, uma vez que a força iônica do sistema também aumenta, elevando o coeficiente de atividade do BaSO_4 .

A Figura 4.7 referente ao processo 2, mostra as conversões do bário do influente em precipitado (no precipitador) e em incrustado (na EDR), sem adição de reagente. Variou-se a recuperação da EDR e o reciclo foi fixado em de 10% em relação à vazão do influente.

Figura 4.7 - Conversão do bário do influente em precipitado (♦) e em incrustado na EDR (■) em função da recuperação da EDR. Processo 2.

Fonte: Própria autora (2019)

A conversão de bário do influente em incrustado aumenta à medida que a recuperação global da EDR se eleva. Ao se atingir 70% de recuperação de água, no entanto, a incrustação começa a decrescer, atingindo o equivalente a 1% do bário do influente com recuperação de 90%. A diminuição da incrustação ocorre, uma vez que uma maior recuperação na EDR gera um concentrado mais rico em SO_4^{2-} , que será recirculado no sistema favorecendo a formação de BaSO_4 no precipitador. O concentrado a ser recirculado, no entanto, apresenta íons de Ba^{2+} em concentração muito inferior ao do influente w_0 , já que tal íon foi consumido na etapa de precipitação e não foi repostado com a adição de reagente. Quando o reciclo é implementado em recuperações da EDR acima de 70%, a formação de BaSO_4 incrustado começa a ser limitada pela carência de bário no sistema.

A Figura 4.8, referente ao processo 2, mostra as conversões do bário do influente em precipitado (no precipitador) e em incrustado (na EDR), também sem adição de reagente. Alterou-se o reciclo do concentrado, enquanto a recuperação global da EDR foi fixada a 85% e a recuperação da membrana variou segundo $R = w_8 \cdot 100 / w_4$. Desta forma, adotou-se a vazão da água recuperada de $w_8 = 8,5$ kg/s (referente a 85% de recuperação global) enquanto que w_4 variou à medida que se alterou o reciclo.

Figura 4.8- Conversão do bário do influente em precipitado (♦) e em incrustado na EDR (■) em função do reciclo de concentrado. Processo 2.

Fonte: Própria autora (2019)

Percebe-se que as taxas de reciclo, sempre que elevadas, diminuem a conversão de bário do influente para incrustado. Sem a aplicação de reciclo, a conversão de bário para incrustação foi de 6,2%, já com um reciclo de 75% do concentrado, observou-se 3,2% de conversão para incrustação. Pode-se constatar, no entanto, que as variações do reciclo não alteram linearmente as concentrações de $BaSO_{4(s)}$ formado, visto que o valor da recuperação da água não foi constante, mas sim calculado para manter fixa a vazão de água recuperada.

4.4 Conclusões

Duas alternativas para remoção de bário por precipitação (tratamento intermediário e pré-tratamento) foram avaliadas considerando um efluente aquoso típico de refinaria de petróleo. Enquanto a aplicação de um sistema de dessupersaturação para tratamento intermediário ofereceu risco de incrustação de até 90% do bário presente no influente, a aplicação de um sistema de dessupersaturação por pré-tratamento reduziu a algumas unidades o percentual de bário passível de formar incrustações.

O sistema de pré-tratamento foi modelado com aplicação inovadora de um reciclo de concentrado de EDR rico em sulfato, a fim de se maximizar a remoção do bário no processo de precipitação pelo efeito do íon comum. A adoção de um reciclo de vazão mássica equivalente a 10% do influente, com recuperação de água de 85% na EDR, permitiu atingir conversão de 96,4% do bário (presente no influente) em precipitado. A adição extra de sulfato

(11,2 mMol/Kg) no precipitador deslocou o equilíbrio químico no sentido da precipitação do BaSO_4 , elevando a remoção de bário para 99%. Em ausência de adição de sulfato, a taxa de conversão de bário em precipitado pôde ser eficientemente potencializada elevando a taxa de recuperação da EDR e aumentando a vazão de reciclo de concentrado da EDR.

As simulações termodinâmicas apontam que o pre-tratamento de efluentes por dessupersaturação e por adição de sulfato (via adição externa ou reciclo) são promissores para aumentar o rendimento de PSM's. Estas alternativas serão exploradas experimentalmente nos capítulos seguintes.

5 Remoção de bário dissolvido por precipitação de BaSO₄

Os íons bário presentes em águas residuais causam incrustações em equipamentos de separação por membranas usados em sistemas de dessalinização. Neste estudo, a remoção de bário por precipitação é considerada, adotando adição excessiva de sulfato como um meio de reduzir a concentração de bário na solução e esgotar a supersaturação de BaSO₄. A remoção de bário e depleção de supersaturação também foram investigados em função da carga de sementes de BaSO₄, semeadura heterogênea de calcita e gesso, força iônica por adição de NaCl e presença de íon cálcio em solução. A precipitação foi conduzida com águas residuais sintéticas no modo semicontínuo. Posteriormente, desenvolveu-se uma simulação da remoção de bário pelo crescimento de sementes de BaSO₄ com ajuste pela cinética de crescimento dos cristais.

5.1 Modelo matemático para precipitação de BaSO₄

Um modelo matemático foi desenvolvido para descrever a precipitação semicontínua de BaSO₄. A Equação 5.1 fornece o balanço populacional para cristais no cristalizador, considerando que a taxa de crescimento é independente do tamanho de cristal e desprezando a aglomeração e quebra de cristal. O volume do cristalizador muda devido ao reagente sulfato adicionado no início da batelada (TAGUCHI, GARSIDE, TAVARE, 1996).

$$\frac{\partial(nV)}{\partial t} + G \frac{\partial(nV)}{\partial L} = 0 \quad (5.1)$$

Com as seguintes condições iniciais e de limite:

$$n(L,0)=n_0(L)$$

$$n(0,t)=B/G$$

Em que:

$n(L,t)$ = Número baseado na densidade populacional [m⁻⁴];

$n_0(L)$ = Número baseado na densidade populacional de sementes [m⁻⁴];

V = Volume da suspensão [m³];

L = Tamanho do cristal [m];

t = Tempo [s];

G = Taxa de crescimento linear [m/s] e

$B = \text{Taxa de nucleação } [\#/(m^3 s^1)]$

A Equação do equilíbrio populacional (5.1) pode ser convenientemente transformada no seguinte conjunto de j equações diferenciais ordinárias, em termos dos chamados momentos da distribuição de tamanho de partícula $m_0 \dots m_j$ (LEWIS *et al.*, 2015):

$$\frac{\partial(Vm_0)}{\partial t} = V \frac{\partial m_0}{\partial t} + m_0 \frac{\partial V}{\partial t} = VB \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial(Vm_j)}{\partial t} = V \frac{\partial m_j}{\partial t} + m_j \frac{\partial V}{\partial t} = V(Gm_{j-1} + BL_N^j) \quad (j=1, 2, 3, \dots); \quad (5.3)$$

Em que $m_j = \int_0^x nL^j dL$, com unidade $[m^{j-3}]$, é o j^o momento da distribuição de tamanhos de partícula; L_N é o tamanho dos núcleos secundários. As condições iniciais são dadas pelos momentos da distribuição do tamanho das sementes:

$$m_0(t=0) = m_{0,seeds}; m_1(t=0) = m_{1,seeds} \dots m_j(t=0) = m_{j,seeds}.$$

Os momentos m_0 e m_1 representam, por unidade de volume de suspensão, respectivamente o número de partículas $[\#/m^3]$ e o comprimento total das partículas $[m/m^3]$; a quantidade $k_a.m_2$ fornece a área superficial das partículas $[m^2/m^3]$ e, a quantidade $k_v.m_3$ é o volume das partículas $[m^3/m^3]$. Momentos mais altos $m_j, j>3$ não têm um significado físico direto.

Acredita-se que a presença de sementes e a taxa de alimentação da solução de sulfato lento evitem que a solução exceda o limite metaestável, de modo que a nucleação primária possa ser negligenciada ($B = 0$). A nucleação secundária também é negligenciada, pois o conteúdo de sólidos é baixo e as partículas são pequenas. A taxa de crescimento dos cristais é dada pela Equação 3.14 com parâmetros cinéticos conhecidos. A relação de supersaturação S é determinada a partir dos balanços de massa, conforme explicado mais adiante. Para o cálculo dos momentos m_0, m_1, m_2 e m_3 , as Equações 5.2 e 5.3 foram discretizadas, gerando as Equações 5.4 - 5.7 abaixo.

$$m_0(t) = m_0(t - \Delta t) + B. \Delta t \quad (5.4)$$

$$m_1(t) = m_1(t - \Delta t) + G.m_0(t). \Delta t \quad (5.5)$$

$$m_2(t) = m_2(t - \Delta t) + 2G \cdot m_1 \cdot \Delta t \quad (5.6)$$

$$m_3(t) = m_3(t - \Delta t) + 3G \cdot m_2 \cdot \Delta t \quad (5.7)$$

Considerando uma corrente de alimentação de Na_2SO_4 e uma solução inicial de BaCl_2 e NaCl , os balanços de massa para sódio, sulfato, bário e cloreto em solução são apresentados nas Equações 5.8 a 5.11 Para determinar $C_{Ba}(t)$, $C_{SO_4}(t)$, $C_{Na}(t)$ e $C_{Cl}(t)$, estas equações foram discretizadas.

$$\frac{\partial(C_{Ba}V_{sol})}{\partial t} = -\rho_{BaSO_4} \cdot G \cdot k_a \cdot m_2 \cdot V_{susp} \cdot \frac{1}{MM_{BaSO_4}} + C_{Ba, reag} \cdot Q_{reag} \quad (5.8)$$

$$C_{Ba}(t) = \left(-\rho_{BaSO_4} \cdot G \cdot k_a \cdot m_2 \cdot V_{susp} \cdot \frac{1}{MM_{BaSO_4}} \cdot \Delta t + C_{Ba, reag} \cdot Q_{reag} \cdot \Delta t - (V_{sol}(t) - V_{sol}(t - \Delta t))C_{Ba} \right) \frac{1}{V_{sol}} + C_{Ba}(t - \Delta t)$$

$$\frac{\partial(C_{SO_4}V_{sol})}{\partial t} = -\rho_{BaSO_4} \cdot G \cdot k_a \cdot m_2 \cdot V_{susp} \cdot \frac{1}{MM_{BaSO_4}} + C_{SO_4, reag} \cdot Q_{reag} \quad (5.9)$$

$$C_{SO_4}(t) = \left(-\rho_{BaSO_4} \cdot G \cdot k_a \cdot m_2 \cdot V_{susp} \cdot \frac{1}{MM_{BaSO_4}} \cdot \Delta t + C_{SO_4, reag} \cdot Q_{reag} \cdot \Delta t - (V_{sol}(t) - V_{sol}(t - \Delta t))C_{SO_4} \right) \frac{1}{V_{sol}} + C_{SO_4}(t - \Delta t)$$

$$\frac{\partial(C_{Na}V_{sol})}{\partial t} = C_{Na, reag} \cdot Q_{reag} \quad (5.10)$$

$$C_{Na}(t) = (C_{Na, reag} \cdot Q_{reag} - (V_{sol}(t) - V_{sol}(t - \Delta t))C_{Na}) \frac{1}{V_{sol}} + C_{Na}(t - \Delta t)$$

$$\frac{\partial(C_{Cl}V_{sol})}{\partial t} = C_{Cl, reag} \cdot Q_{reag} \quad (5.11)$$

$$C_{Cl}(t) = (C_{Cl, reag} \cdot Q_{reag} - (V_{sol}(t) - V_{sol}(t - \Delta t))C_{Cl}) \frac{1}{V_{sol}} + C_{Cl}(t - \Delta t)$$

Em que:

C_{Ba} , C_{SO_4} , C_{Na} e C_{Cl} = concentração de componentes em solução [mol/m³]

$C_{Ba, reag}$, $C_{SO_4, reag}$, $C_{Na, reag}$ e $C_{Cl, reag}$ = concentração de componentes no reagente [mol/m³]. $C_{Ba, reag} = C_{Cl, reag} = 0$

ρ_{BaSO_4} = Densidade da semente de BaSO₄ [kg/m³]

k_a = Fator de forma de área de sementes de BaSO₄

MM_{BaSO_4} = Massa molecular do BaSO₄ [kg/mol]

Q_{reag} = Vazão do reagente [m³/s]

V_{sol} = Volume de solução no cristalizador [m³]

Para este processo, $V_{sol}(t)$ e $V(t)$ podem ser obtidos pela discretização das Equações de balanços de massa 5.12 e 5.13:

$$\frac{\partial(V_{sol})}{\partial t} = (\rho_{reag}/\rho_{sol}) Q_{reag} \quad (5.12)$$

$$V(t) = V(t - \Delta t) + \rho_{reag}/\rho_{sol} \cdot Q_{reag} \cdot \Delta t$$

$$\frac{\partial(V)}{\partial t} = (\rho_{reag}/\rho_{susp}) Q_{reag} \quad (5.13)$$

$$V(t) = V(t - \Delta t) + \rho_{reag}/\rho_{susp} \cdot Q_{reag} \cdot \Delta t$$

Especiação de bário e sulfato em solução leva aos seguintes balanços de massa adicionais (Equações 5.14 e 5.15).

$$C_{Ba} = [Ba^{2+}] + [BaSO_{4(aq)}] + [BaCl^+] \quad (5.14)$$

$$C_{SO_4} = [SO_4^{2-}] + [BaSO_{4(aq)}] + [NaSO_4^-] \quad (5.15)$$

Uma equação adicional é necessária para assegurar a neutralidade elétrica, ou seja, a soma de cargas positivas e negativas em solução deve ser zero (não mostrado). A distribuição das espécies de bário e sulfato obedece às relações de equilíbrio dadas na Equação 3.11 com os coeficientes de atividade determinados com o modelo de Davies (Equações 3.6 e 3.7). O

coeficiente de supersaturação de BaSO_4 (S) é calculado com a Equação 3.4, usando as concentrações de íons livres e os coeficientes de atividade recém determinados.

5.2 Metodologia

5.2.1 Equipamentos

Os ensaios de precipitação foram conduzidos em batelada, utilizando um reator de vidro em formato cilíndrico com fundo abaulado, contendo volume de 1 litro, com 10 cm de diâmetro (Figura 5.1). O reator permaneceu fechado durante todos os experimentos, sendo preenchido com 500 mL da solução que se pretendia cristalizar.

A temperatura do sistema foi mantida a 25°C ($\pm 1\%$), com auxílio de um banho termostático (Quimis - Q214S) com circulação de água aquecida ou resfriada através da camisa externa do reator. A agitação foi aplicada ao sistema por meio de uma hélice propulsora (IKA - 0741000) de alumínio com 50mm de diâmetro e composta por com quatro laminas. As hélices, que proporcionaram um movimento convectivo e rotativo ao líquido no interior do reator, foram movidas por um agitador mecânico digital (IKA – RW20.N) a uma velocidade de 300 rpm, sendo esse valor representativo de uma velocidade alta com ausência de aeração visível.

Figura 5.1- Unidade experimental

5.2.2 Preparo dos reagentes

Para síntese da solução sintética de precipitação, foram preparadas três soluções-mãe, cada uma contendo uma espécie de sal: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Química Moderna, 99,0% P.A.), Na_2SO_4 (VETEC, 99,0% P.A.) e NaCl (F. MAIA, 99,0% P.A.) dissolvida em água milli-Q. Estas soluções foram diluídas em água no reator, para que se atingisse a concentração desejada de cada analito para precipitação, sendo o volume total de solução pré-fixado. A utilização de soluções-mãe facilita o preparo das reações e elimina disparidade no erro de medição mássica dos sais entre diferentes bateladas.

Para o preparo das 3 soluções-mãe, cada um dos três sais em questão foi coletado com uma espátula e pesado separadamente em béquer, através de uma balança analítica (Shimadzu Y220 $\pm 0,00005g$). A água Milli-Q foi adicionada, aos poucos, a um dos béqueres e, com auxílio de um bastão de vidro, transferiu-se a solução para um balão volumétrico. Após repetir o procedimento de modo a minimizar a perda de sais, completou-se o balão volumétrico com água até o volume indicado. Tal procedimento foi repetido para os outros dois sais, formando as soluções-mãe.

5.2.3 Procedimentos experimentais

Adicionou-se ao reator: um volume pré-determinado de água milli-Q (mensurado por meio de proveta) e a solução-mãe de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($1,1 \cdot 10^{-4}$ M) (mensurada com micropipeta de vidro). Também se acrescentou, em algumas bateladas, a solução mãe de: NaCl (1 M) e as sementes envelhecidas (em água destilada por pelo menos 24h) de BaSO_4 , CaCO_3 ou $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O agitador mecânico foi ligado e, em seguida, o início da reação foi marcado pela adição na mesma profundidade da hélice de 100 mL solução-mãe de Na_2SO_4 ($5,7 \cdot 10^{-3}$; $5,6 \cdot 10^{-2}$ ou $5,0 \cdot 10^{-1}$ M), por meio de uma bomba peristáltica (Provitec DM 5900 AX-D) em uma taxa de 0,83 mL/s.

Em todos os experimentos, amostras de 10 mL das soluções de cristalização foram recolhidas manualmente, com auxílio de uma seringa descartável (Procure-10mL) posicionada na parte superior do reator (interface líquida), próxima à hélice. Para remoção de sementes de BaSO_4 , as seringas foram conectadas a filtros descartáveis (GVS) de acetato e celulose com 25 mm de diâmetro e poro de 0,20 μm . Logo após conectar o filtro à seringa, descartou-se os primeiros 2mL do permeado e os outros 8 mL foram armazenados em tubos tipo Falcon (15mL). Cada amostra foi, então acidificada com a adição de 4 gotas de ácido nítrico

concentrado (Synth, P.A. 65%) e acondicionadas em refrigerador (temperatura mínima de 10°C) para posterior análise química.

5.2.4 Método Analítico

A concentração de bário no filtrado do precipitador foi determinada por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (Spectroflame ICP-OES). As análises foram feitas pela equipe especializada do Centro de Pesquisa e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Foram realizadas três leituras consecutivas de cada amostra no comprimento de onda de 493,408 nm, sendo exposta, no presente trabalho, a média entre tais leituras e o desvio padrão entre as mesmas.

Para amostragem do branco, elaborou-se para cada batelada, uma amostra contendo os mesmos analitos da solução inicial do cristalizador com exceção do íon de interesse, o bário. Para elaboração do branco, diluiu-se todas as soluções-mãe (exceto a $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com uma micropipeta, afim de se ter conhecimento da interferência causada pela matriz na detecção de íons pelo ICP. Em todas as amostras do branco, a concentração de bário manteve-se abaixo do limite de detecção (5 µg/L).

5.2.5 Teste do método analítico

Segundo a US EPA (2015), interferências espectrais podem ser causadas por sobreposição de uma linha espectral de outro elemento, sobreposição de espectros de banda molecular, emissões de *background* em fenômenos contínuos ou de recombinação, ou difusão de luz a partir da emissão de elementos de alta concentração. Em amostras que contêm elevadas concentrações de sólidos dissolvidos e/ ou de ácido, as alterações na viscosidade e tensão superficial podem causar imprecisões significativas, em virtude de interferências físicas, cujos efeitos são associados com os processos de nebulização e de transporte de amostras.

No presente experimento, as linhas espectrais se mostraram livres de interferência, porém a alta concentração de sais nas amostras se mostrou um potencial causador de interferências físicas. Como as amostras já apresentam concentrações muito baixas de bário, não seria viável a diluição destas amostras para se diminuir o efeito de matriz. Foi feito, portanto, um conjunto de experimentos com o intuito de se detectar possíveis interferências de cada um dos analitos (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , H^+ e NO_3^-) na leitura do bário.

Conforme expõe a Tabela 5.1, foram elaboradas amostras contendo 20 µg/L de bário e elementos como SO_4^{2-} (pela adição de H_2SO_4 e de Na_2SO_4), Na^+ (adição de NaCl e Na_2SO_4), Cl^- (adição de NaCl e HCl), além da adição de HNO_3 (representada pelo H^+ calculado). Foi feita uma amostra do branco para cada amostra (não mostrado na tabela), sendo que nestas, a concentração de bário estava abaixo do limite de detecção, isto é, $< 5 \mu\text{g/L}$, indicando ausência de contaminação. Os subscritos: A e C significam, respectivamente a concentração de sulfato referente a 110 e a 9716,23 mg/L de SO_4^{2-} (considerando total especiação do íon) e o subscrito: * representa duplicata.

Tabela 5.1: Experimentos para análise de interferências físicas por efeito de matriz

Amostra	Concentração imposta (mg/L)						Leitura (µg/L)
	Ba^{2+}	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Na^+	H^+	Ba^{2+}
Bário padrão	0,02	9610,78	0	0	0	156,23	$20,9 \pm 0,2$
H_2SO_4 C	0,02	9610,78	0	9716,23	0	360,13	$21,7 \pm 0,1$
H_2SO_4 C*	0,02	9610,78	0	9716,23	0	360,13	$22,8 \pm 0,1$
H_2SO_4 A	0,02	9610,78	0	110,00	0	158,54	$21,9 \pm 0,1$
HNO_3	0,02	9610,78	0	0	0	158,54	$20,0 \pm 0,1$
HCl	0,02	9610,78	7171,8	0	0	360,13	$21,7 \pm 0,1$
HCl *	0,02	9610,78	7171,8	0	0	360,13	$25,8 \pm 0,1$
Na_2SO_4 A	0,02	9610,78	0	110,00	52,65	156,23	$20,3 \pm 0,1$
Na_2SO_4 A*	0,02	9610,78	0	110,00	52,65	156,23	$20,0 \pm 0,2$
NaCl A	0,02	9610,78	81,19	0	52,65	156,23	$20,8 \pm 0,1$
Na_2SO_4 C	0,02	9610,78	0	9716,23	4650,60	156,23	$15,7 \pm 0,1$
Na_2SO_4 C*	0,02	9610,78	0	9716,23	4650,60	156,23	$16,0 \pm 0,1$
(6 gotas HNO_3) Na_2SO_4 C	0,02	28832,30	0	9716,23	4650,60	468,69	$31,7 \pm 0,1$
NaCl C	0,02	9610,78	7171,83	0	4650,60	156,23	$19,8 \pm 0,1$
NaCl C	0,02	9610,78	7171,83	0	4650,60	156,23	$20,0 \pm 0,1$

Fonte: Própria autora (2019)

Com base na análise do bário, pôde-se concluir que os analitos Na^+ , Cl^- e SO_4^{2-} não apresentaram interferência significativa na leitura do bário. A acidificação em excesso com HNO_3 (6 gotas para 10 mL de amostra), porém, mostrou um desvio na leitura, podendo ser este em razão do efeito de matriz. Já acidificação das demais amostras (2 gotas de HNO_3 para 10 mL de solução) mostrou-se livre de interferências, assim como a acidificação por H_2SO_4 . As amostras de contendo 9716,23 mg/L de sulfato (Na_2SO_4 C), por sua vez, mostraram uma quantificação mais baixa de bário, podendo ser em função de precipitação do BaSO_4 ,

necessitando de mais acidificação para conservação da amostra. Desta forma, adotou-se como procedimento padrão, a acidificação com 4 gotas de HNO_3 .

5.2.6 Condições Experimentais

Experimentos de precipitação semicontínua foram conduzidos com concentrações de bário e cloreto de sódio similares às aquelas comumente encontradas em efluentes aquosos de refinarias de petróleo. As concentrações de sulfato intencionalmente excederam os valores comumente encontrados (aqui, 110 mg/L são tomados como um valor representativo) para promover a precipitação de Ba pelo efeito do íon comum. As Tabelas 5.2 e 5.3 mostram as concentrações iniciais e as concentrações nominais iniciais de todos os íons, respectivamente. Ambas as definições são baseadas nas condições do processo após a adição de reagentes, não assumindo precipitação. No entanto, os valores iniciais desconsideram a contribuição da dissolução das sementes, enquanto os valores nominais iniciais levam em conta a dissolução das mesmas. A Tabela 5.3 mostra as forças iônicas nominais iniciais, razões molares iniciais de sulfato-bário e de cálcio-bário em solução e as razões de supersaturação nominal inicial S . Para experimentos sem semente, os S 's iniciais e nominais iniciais coincidem, já que não há aumento das concentrações valores pela dissolução das sementes. Para experimentos semeados, o S nominal inicial é maior que o S inicial devido à dissolução parcial das sementes. No entanto, o S nominal inicial é igual ao S inicial real somente quando o tempo de indução é maior que o tempo para a adição de reagentes. Caso contrário, o S nominal inicial é maior que o valor real.

Tabela 5.2: Condições iniciais de experimentos. As concentrações da solução desconsideram a contribuição da dissolução das sementes.

Ref.	SO ₄ (mg/L)	Ba (µg/L)	Ca (mg/L)	NaCl Adicionado (mg/L)	Semente BaSO ₄ (g/L)	Semente CaCO ₃ (g/L)	Semente CaSO ₄ (g/L)
A, B	110,0	300	0	584	1	0	0
C	110,0	300	0	584	10	0	0
D	110,0	300	0	0	1	0	0
F	1070,6	300	0	584	1	0	0
I	9716,3	300	0	584	1	0	0
K	1070,6	330	0	584	0	0,3125	0
L	1070,6	362	0	584	0	0	2,5810
M	9716,3	300	0	584	0	0	0
N	9716,3	300	0	584	0	0	0
O	1070,6	400	0	584	0	0	0
P	1070,6	300	70	409	1	0	0
Q	1070,6	300	215	0	1	0	0
R	2372,7	300	70	584	1	0	0
S	9716,3	300	215	584	1	0	0

Fonte: Própria autora (2019)

Tabela 5.3: Condições nominais iniciais. Concentrações de solução após a dissolução das sementes, após a adição dos reagentes e antes da precipitação.

Ref	SO ₄ (mg/L)	Ba (µg/L)	Ca (mg/L)	Semente BaSO ₄ (g/L)	Semente CaCO ₃ (g/L)	Semente CaSO ₄ (g/L)	I (M/M)	S _{inicial}	SO ₄ ²⁻ / Ba ²⁺ (M/M)	Ca ²⁺ / Ba ²⁺ (M/M)
A, B	111	2073	0	1	0	0	0,013	7,67	77	0
C	111	2073	0	10	0	0	0,013	7,67	77	0
D	111	1386	0	1	0	0	0,003	7,78	114	0
F	1072	2073	0	1	0	0	0,042	16,03	739	0
I	9718	2073	0	1	0	0	0,266	22,83	6703	0
K	1071	330	6,5	0	0,3125	0	0,042	6,37	4638	52
L	2352	362	533,5	0	0	2,5810	0,073	7,32	9288	5060
M	9716	300	0	0	0	0	0,266	8,68	46300	0
N	9716	300	0	0	0	0	0,266	8,68	46300	0
O	1071	400	0	0	0	0	0,042	7,15	3826	0
P	1072	2166	70	1	0	0	0,042	16,09	707	65
Q	1072	2311	215	1	0	0	0,042	16,03	663	2456
R	2374	2277	70	1	0	0	0,081	19,12	1491	800
S	9718	2624	215	1	0	0	0,271	25,41	5295	2456

Fonte: Própria autora (2019)

5.2.7 Caracterização das sementes

Empregaram-se cristais de sulfato de bário (BaSO_4) como sementes das reações por batelada. Algumas bateladas testes, porém, foram realizadas com cristais de carbonato de cálcio (CaCO_3) e sulfato de cálcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a fim de se verificar o comportamento destes como núcleos heterogêneos na precipitação do BaSO_4 . O emprego de sementes CaCO_3 e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se deu em virtude de maior disponibilidade dos mesmos na natureza e de menor custo econômico em comparação com o BaSO_4 . Para análise dos três tipos de sementes, utilizou-se microscópio eletrônico de varredura (MEV) com canhão de emissão de campo (JEOL, JSM-7401F).

5.2.7.1 Sementes de sulfato de bário (BaSO_4)

As microscopias das partículas de sulfato de bário (Casa Americana, 98,04%), encontrando na Figura 5.2. Tais partículas exibem morfologia ortorrômbica e tamanho que se estende, predominantemente, de 0,1 a 1 μm .

Figura 5.2: Imagens por MEV de cristalinicos de BaSO_4 utilizados como sementes em ampliações de: 2 000 vezes (esquerda superior); 10 000 vezes (direita superior e esquerda inferior) e 30 000 vezes (direita superior).

Fonte: Própria autora (2019)

Tendo em vista a dificuldade de identificação de aglomerados na análise por microscopia eletrônica, utilizou-se um equipamento de difração a laser (Malvern Mastersize 2000), com acurácia de $\pm 1\%$, a fim de se obter a frequência normalizada de tamanhos das partículas em meio aquoso. Fez-se um ensaio com o limite de detecção de tamanho de partícula entre a faixa de 0,1 a 80 μm , utilizando ultrassom para desagregar as partículas e atribuindo ao BaSO_4 densidade $d = 4,5 \text{ gcm}^{-3}$ e índice de refração $i = 1,636$. Como resultado, obteve-se a frequência volumétrica das partículas em cada faixa de tamanho ($\mu\text{m}^2/\text{faixa}$). A frequência relativa numérica ($\#/\text{faixa}$) foi calculada dividindo o volume de partículas de cada intervalo de tamanho pelo volume médio unitário dentro do mesmo intervalo (Figura 5.3). Considerou-se um fator de forma esférica $k_v = \pi/6$ conforme (WANG *et al.*, 2009).

Figura 5.3: Distribuição de frequência relativa numérica e volumétrica das sementes de BaSO_4 .

Fonte: Própria autora (2019)

Considerando a distribuição polimodal de frequência volumétrica das partículas de BaSO_4 , deduz-se que há aglomeração dos cristais da semente. Obteve-se ainda, pela análise de difração a laser, o diâmetro médio da partícula por média mássica, sendo $D[4,3]=3,25 \mu\text{m}$, média superfície-volume, $D[3,2]=1,37 \mu\text{m}$, e média numérica, $D[1,2]=0,6 \mu\text{m}$.

5.2.8 Sementes de carbonato de cálcio (CaCO_3) e de sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Os cristais de CaCO_3 (Synth, P.A. 99,14%) e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Synth, P.A. 99,07%) não puderam ser analisados por difração a laser, uma vez que a faixa de variação de tamanho dos cristais excedia o limite de detecção das lentes do equipamento. Com base na microscopia presente na Figura 5.4, considerou-se o raio médio de partículas aglomeradas de CaCO_3 como de $2,13 \mu\text{m}$ e, adotando um fator de área esférico $K_a = \pi$, obteve-se área superficial esférica de $1,42 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ por partícula. Já com base na Figura 5.5, considerou-se dimensões de partículas $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como médias de: comprimento, altura e largura de, respectivamente, 26,51; 0,92 e 6,64 μm . Obteve-se a área superficial de paralelepípedo retangular igual a $4,13 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$.

Com a intenção de se utilizar área superficial de CaCO_3 e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ equivalentes à de 1 g/L de BaSO_4 , calculou-se a concentração exata a ser usada de cada semente. Para tal cálculo dividiu-se o momento de área do BaSO_4 , $m_2 = 0,312 \text{ m}^2/\text{L}$, pelas área superficial unitária dos cristais de CaCO_3 e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtendo **o número de cristais utilizados**. Determinaram-se **as massas unitárias das partículas médias** multiplicando o volume médio unitário dos cristais pelas densidades $\rho_{\text{CaCO}_3} = 2,71 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 2,32 \text{ g/cm}^3$.

Finalmente, se obteve a massa de semente utilizada através do produto do n° sementes e da massa unitária. Ainda somou-se à massa obtida o valor das solubilidades a 25°C dos sais em questão, quando presentes nas respectivas matrizes. Os valores das solubilidades obtidos pelo *software* OLI Studio ® foram: $S_{\text{CaCO}_3} = 0,0197 \text{ g/L}$ e $S_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 2,3337 \text{ g/L}$. Deste modo, utilizou-se 0,3198 g/L de CaCO_3 e 2,6182 g/L de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.4: Imagens por MEV de sementes de cristais de CaCO_3 com ampliações de: 2 500 vezes (direita) e 10 000 vezes (esquerda).

Fonte: Própria autora (2019)

Figura 5.5: Imagens por MEV sementes de cristais de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com ampliações de: 500 vezes (esquerda) e 2 500 vezes (direita).

Fonte: Própria autora (2019)

5.3 Resultados

5.3.1 Sulfato em excesso

Estudou-se a precipitação semicontínua de sulfato de bário pela adição de sulfato. A concentração inicial de bário variou dentro da faixa de 300 a 400 $\mu\text{g/L}$ e a concentração de cloreto de sódio no eletrólito de fundo foi de 584 mg/L , enquanto a concentração de sulfato sofreu ampla variação (Tabelas 5.2 e 5.3, experimentos O, N e M). Nenhuma semente foi adicionada. A Figura 5.6-a mostra a concentração de bário dissolvido durante a reação de precipitação versus tempo. Para uma concentração inicial de SO_4 de 1070 mg/L , correspondendo a uma razão de saturação S de 7,15, observou-se um tempo de indução de cerca de 1 hora, uma vez que a concentração de bário permaneceu constante no seu valor inicial de 400 $\mu\text{g/L}$, caindo posteriormente. A Figura 5.6-b, que mostra a razão de saturação de BaSO_4 versus tempo, indica que mesmo após 45 horas a reação não estava completa, já que a razão de saturação S se manteve acima do valor de equilíbrio de 1. Para uma concentração inicial de 9716 SO_4 mg/L , correspondendo a um valor S de 8,68, a concentração de bário caiu dentro de dois minutos (ou menos) de 300 $\mu\text{g/L}$ (valores nominais iniciais de concentração e supersaturação não são mostrados no gráfico) para um valor constante de cerca de 30 $\mu\text{g/L}$, o que corresponde a uma razão de saturação S de 3. É possível que tal supersaturação residual tenha sido devido à formação de pequenos cristais de alta solubilidade, de acordo com o efeito de Gibbs-Thomson. Wong, Jaworski e Nienow (2001) descobriram que cristais menores de sulfato de bário são obtidos em proporções maiores de sulfato para bário. Eles encontraram tamanhos de partículas de 20 μm e de 3-5 μm quando a relação molar de sulfato para bário foi estequiométrica e 15: 1, respectivamente. Nos experimentos do presente trabalho, essa proporção foi superior a 3826: 1, sendo provável a formação de cristais ainda menores. Infelizmente, dadas as concentrações extremamente baixas de sólidos, não foi possível medir o tamanho do cristal.

Na Figura 5.6 foi observada uma grande diferença no tempo de indução para os dois ensaios (um com íon sulfato de 1070 mg/L e S de 7,15, o outro com 9716 mg/L e S de 8,68). O mecanismo de nucleação pode ser diferente nas duas razões de supersaturação, mas um mecanismo único (homogêneo ou heterogêneo) também pode explicar os resultados, dada a dependência exponencial da taxa de nucleação primária com S . Independentemente do mecanismo de nucleação primária, o tempo de indução diminui com a supersaturação. Para distinguir a nucleação homogênea da heterogênea, seriam necessárias medições em vários

valores de supersaturação. Para BaSO_4 , a nucleação primária homogênea foi observada apenas em valores S muito maiores ($S > 23,6$) no trabalho de Vicum, Mazzotti e Baldyga (2003), portanto, pode-se supor que aqui o mecanismo fosse uma nucleação heterogênea.

Figura 5.6: Concentração do íon bário (a) e razão de saturação (b) para excesso do íon sulfato de 1070 ($\blacktriangle$) e 9716 ($\blacklozenge$, $\times$) mg/L. Precipitação sem sementes. Experimentos O ($\blacktriangle$), N ($\blacklozenge$) e M ($\times$).

Fonte: Própria autora (2019)

5.3.2 Semeadura com BaSO_4

A precipitação de BaSO_4 semeada, com concentração variável de sementes, foi estudada considerando uma pequena adição de reagente sulfato (concentração inicial de 110 mg/L, que é representativa dos valores comumente encontrados em efluentes industriais, ver experimentos A, B e C na Tabela 5.2 5.2). Como as sementes foram deixadas em solução durante 20 minutos (a fim de atingirem o equilíbrio), a dissolução parcial das sementes resultou em concentrações nominais iniciais de bário e sulfato de respectivamente 2073 $\mu\text{g/L}$ e 111 mg/L em solução após a adição do reagente SO_4 (Tabela 5.3). A concentração nominal de NaCl foi de 584 mg/L. A Figura 5.7-a mostra que, para 1 g/L de sementes, a concentração de bário caiu abruptamente nos primeiros 10 minutos de reação e diminuiu lentamente depois disso. O valor nominal inicial de 2073 $\mu\text{g/L}$ não é dado na figura, apenas as concentrações após 2,5 minutos de reação. O equilíbrio não foi atingido mesmo após 1000s, quando a razão de saturação residual S ainda era 1,1 (Figura 5.7-b). Bremere *et al.* (1998) obtiveram uma razão de saturação residual similar ($S = 1,2$) para um sistema de dessupersaturação de BaSO_4 consistindo de um reator de leito fixo preenchido com sementes de barita com um tempo de

permanência de 8 min. Kügler, Beißert e Kind (2016) também descobriram que o equilíbrio não foi atingido em um tempo monitorado de cerca de 5 horas. Entretanto, nos presentes experimentos com 10 g/L, observou-se que a queda de concentração foi mais rápida, aproximando efetivamente do equilíbrio em aproximados 2,5 minutos.

Figura 5.7: Concentração do íon bário (a) e razão de saturação (b) para 1g/L (●, x) e 10g/L (▲) de sementes de BaSO₄. Experimentos A (●), B (x) e C (▲).

Fonte: Própria autora (2019)

A precipitação semeada sob concentrações variadas de íon SO₄ é considerada a seguir. A concentração nominal inicial de SO₄ foi da faixa de 111 a 9718 mg/L e a reação ocorreu na presença de 1g/L de sementes de BaSO₄. Como antes, a concentração de NaCl foi de 584 mg/L e a concentração nominal inicial de bário foi de 2073 µg/L, devido à dissolução parcial das sementes. Com o aumento na concentração de sulfato, a queda inicial na concentração de bário solúvel foi mais rápida, como mostrado na Figura 5.8-a. Um excesso de sulfato maior também produziu uma menor concentração final de bário, como esperado a partir do efeito do íon comum. À medida que a concentração de sulfato aumentou, a razão de saturação S caiu mais rapidamente, atingindo 1,1 após apenas 2 minutos de reação para a maior adição de sulfato (Figura 5.8). Em todas as adições de sulfato, a razão de saturação residual S de 1,1 foi alcançada após 1000 min. É possível, porém, que o S final da batelada com maior concentração de sulfato tenha sido menor do que 1,1, pois para valores de concentração inferiores a 5 µg/L a determinação quantitativa analítica do ICP torna-se menos precisa.

A comparação entre a precipitação semeada e sem sementes revela uma diferença marcante. Na precipitação semeada, uma concentração nominal inicial de SO₄ de apenas 111 mg/L foi suficiente para aproximar o sistema do equilíbrio em 2,5 minutos; enquanto que na

precipitação não semeada foi necessário mais de 1072 mg/L de SO_4 para atingir uma taxa de dessupersaturação similar.

Figura 5.8: Concentração do íon bário (a) e razão de saturação (b) para variação de concentração nominal inicial de íon sulfato de 111 (●), 1072 (▲) e 9718 mg/L (◆) na presença de 1g/L de semente de BaSO_4 e 584 mg/L de NaCl adicionado. Experimentos A (●), F (▲) e I (◆).

Fonte: Própria autora (2019)

5.3.3 Força iônica

A precipitação de BaSO_4 com força iônica variável (584 e 0 mg/L NaCl, experimentos A, B e D na Tabela 5.2 e Tabela 5.3 mostrada na Figura 5.9. A reação ocorreu na presença de 1g/L de sementes de BaSO_4 . As concentrações nominais iniciais de Ba foram, respectivamente, 2073 e 1386 $\mu\text{g/L}$ na presença e ausência de eletrólito de NaCl. A concentração nominal inicial de SO_4 foi de 111 mg/L. A supersaturação inicial para o caso de alta força iônica foi ligeiramente menor do que para baixa força iônica (7,67 e 7,78, respectivamente).

O eletrólito de NaCl causou um aumento na concentração de bário solúvel após a precipitação (Figura 5.9-a). Além disso, a solução aproximava-se do equilíbrio a uma taxa menor (Figura 5.9-b). Portanto, uma alta força iônica resultou em uma maior solubilidade de BaSO_4 e, possivelmente, uma cinética mais lenta. A boa reprodutibilidade para as condições de alta força iônica (experimentos A e B, respectivamente) sugere que esses efeitos não são devidos a erros metodológicos. Um crescimento de cristais mais lento em alta força iônica foi confirmado pela modelagem (ver na p. 91).

Figura 5.9: Concentração do íon bário (a) e razão de saturação (b) para 584 (●, x) e 0 (◆) mg/L do eletrólito de fundo NaCl. Experimentos semeados com 1g/L de BaSO₄. Experimentos A (●), B (x) e D (◆).

Fonte: Própria autora (2019)

5.3.4 Ca²⁺ ions

A precipitação de BaSO₄ em presença de quantidades variáveis dos íons Ca²⁺ e SO₄²⁻ é mostrada na Figura 5.10 e Tabelas 5.2 e 5.3 (experimentos F, P e Q). A modelagem termodinâmica mostrou que o gesso não é formado. Nestes experimentos semeados com 1g/L de BaSO₄, a concentração nominal inicial de sulfato foi de 1072 mg/L e o NaCl adicionado foi ajustado para fixar a força iônica com adição variável de CaCl₂. Constatou-se que os íons de cálcio inibiram a precipitação de BaSO₄. Para experimentos com 70 e 215 mg/L de cálcio, a concentração inicial de bário caiu de seu valor nominal inicial (de 2073 µg/L) para o valor aproximado de 200 µg/L em 60 minutos, enquanto na ausência de íons Ca, a concentração de Ba nominal caiu para 18 µg/L em 2 minutos (experimento F). A Figura 5.10-b mostra a razão de saturação S em função do tempo de reação. Independentemente da concentração de cálcio, no início da reação a supersaturação caiu rapidamente do valor nominal inicial S de 16 (não mostrado na figura). Conclui-se que os íons de cálcio retardam a taxa de crescimento de cristais para $S > 5$ e virtualmente bloqueiam a taxa à medida que S se aproxima de um valor de 5.

Figura 5.10: Concentração do íon bário (a) e razão de saturação (b) Para 70 (♦) e 215 (●) mg/L Ca^{2+} e na ausência de Ca^{2+} (▲). A concentração nominal inicial de sulfato foi de 1072. Experimentos semeados com 1g/L de BaSO_4 e força iônica fixa em $I=0,0416$ por variação de NaCl. Experimentos P (♦), Q (●) e F (▲).

Fonte: Própria autora (2019)

À medida que a concentração nominal inicial de sulfato aumentou de 1072 para 2374 (experimentos P e R, respectivamente, nas Tabelas 5.2 e 5.3, a concentração de bário solúvel diminuiu na mesma taxa nos primeiros minutos, como mostrado na Figura 5.11-a. Este é um resultado inesperado, dado que a supersaturação inicial também aumenta com a concentração de sulfato ($S = 16,1$ a $19,1$). Parece que o cálcio dificulta mais fortemente a precipitação em maior excesso de sulfato, possivelmente por causa da menor concentração de bário em equilíbrio químico (pelo efeito do íon comum), que aumenta a razão molar $\text{Ca}^{2+}:\text{Ba}^{2+}$. Após os primeiros minutos, a concentração de Ba caiu ainda mais, até que após 180 min de reação, um valor fixo de 100 $\mu\text{g/L}$ foi atingido. Este valor foi menor do que aquele obtido a partir de uma menor adição de SO_4 (Ba 200 $\mu\text{g/L}$ final), como esperado do efeito do íon comum. A Figura 5.11-b mostra que a condição final correspondia a uma menor razão de saturação residual S de 4 (em comparação com $S = 5$ para adição de sulfato inferior).

Figura 5.11: Concentração do íon bário (a) e razão de saturação (b) Para 70 mg/L Ca^{2+} . A concentração nominal inicial de sulfato foi de 1072 (♦) e 2374 mg/L (■). Experimentos semeados com 1g/L de BaSO_4 e adição de 409 (♦) e 584 (■) mg/L de NaCl. Experimentos P (♦) e R (■).

Fonte: Própria autora (2019)

Aumentando ainda mais a concentração de sulfato de 1072 para 9718 mg/L (experimentos Q e S nas Tabelas 5.2 e 5.3), assim como antes, a concentração de bário solúvel diminuiu em menor ritmo nos primeiros dois minutos e continuou a cair para um valor mais baixo (Figura 5.12-a). Neste caso, no entanto, o sistema aproximou-se do equilíbrio ($S=1$) após algumas horas (Figura 5.12-b).

Figura 5.12: Concentração do íon bário (a) e razão de saturação (b) para 215 mg/L Ca^{2+} . Experimentos semeados com 1g/L de BaSO_4 . A concentração inicial de sulfato foi de 1072 (●) e 9718 (▲) mg/L. Experimentos Q (●) e S (▲).

Fonte: Própria autora (2019)

Considerando as várias concentrações de cálcio e sulfato descritas (Figura 5.10, Figura 5.11 e Figura 5.12), a adição de íons cálcio resultou em uma remoção mais lenta do íon bário da solução, seguida de estabilização da concentração de bário em uma supersaturação residual em relação ao sulfato de bário. À medida que a razão de saturação inicial aumentou (pelo acréscimo na concentração de sulfato), a razão de saturação residual diminuiu. Esse comportamento pode ser consequência da nucleação primária em supersaturações mais altas, que originam uma área adicional de superfície de cristal de estrutura variável, proporcionando mais locais de crescimento e reduzindo o impacto do envenenamento das sementes. Para uma supersaturação inicial suficientemente grande, a solução aproximou-se do equilíbrio após 180 minutos.

A hipótese sugerida neste trabalho é que os íons de cálcio reduzem a taxa de precipitação devido à adsorção do cálcio sobre superfícies de sulfato de bário e/ou incorporação na estrutura cristalina, enquanto seus efeitos na solubilidade (pelo aumento da força iônica com adição de CaCl_2) são menos importantes. Jones *et al.* (2004b) observaram o mesmo comportamento durante a precipitação de BaSO_4 a partir de soluções estequiométricas para concentrações de cálcio acima de 50 mg/L.

5.3.5 Semeadura com $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e CaCO_3

Na tentativa de reduzir o custo e o impacto ambiental da semeadura com BaSO_4 , foram realizados experimentos semicontínuos com semeadura heterogênea (Tabelas 5.2 e 5.3, experimentos K, L e O). O gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi escolhido porque é abundantemente encontrado como resíduo de construção industrial e porque fornece íons SO_4^{2-} livres na dissolução parcial. As concentrações iniciais foram de 362 $\mu\text{g/L}$ de bário e 584 mg/L de NaCl. As concentrações de íon cálcio e sulfato em solução antes da adição de sulfato corresponderam à solubilidade do gesso. O modelo de especiação produziu uma solubilidade de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de $1,334 \times 10^{-2} \text{M}$ que correspondeu a 533 mg/L Ca e 1281 mg/L SO_4 . Consequentemente, após a adição de sulfato de 1070 mg/L, a concentração nominal inicial de sulfato subiu para 2352 mg/L SO_4 , levando a uma razão de saturação S inicial de 7,32, que foi um pouco maior do que na ausência de sementes de gesso ($S = 6,70$). O tempo de evolução da concentração de íons de bário e da supersaturação de BaSO_4 são mostrados respectivamente na Figura 5.13-a e Figura 5.13-b para os experimentos com e sem sementes. Constatou-se que a semeadura heterogênea do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ não aumentou substancialmente a taxa de precipitação de BaSO_4 . Este resultado pode ser explicado pelo reconhecimento de que o gesso

não é uma superfície efetiva para a nucleação primária heterogênea de BaSO_4 . Um comportamento semelhante foi encontrado por Kugler, Bebert e Kind (2016) para partculas de slica, que tambm foram sementes heterogneas ineficazes para precipitao de sulfato de rio para valores de supersaturao de S at 24,5. Tambm possvel que a baixa taxa de crescimento de cristais associada a ons de clcio em soluo possa ter contribuído para a ineficcia das sementes de gesso. Finalmente, conclui-se que a adsoro de ons de rio sobre superfcies de gesso, que podem favorecer a remoo de rio, insignificante. A substituio isomrfica de ons rio na estrutura cristalina de gesso, que tambm pode favorecer a remoo de rio, improvvel, j que a soluo apenas saturada em relao ao gesso.

Figura 5.13: Concentrao do on rio (a) e razo de saturao (b) para sementes de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (), de CaCO_3 () e em ausncia de sementes (). Concentrao inicial de sulfato de 1070 mg/L. Experimentos L (), K () e O ().

Fonte: Prpria autora (2019)

Partculas de CaCO_3 , com estrutura de calcita, tambm foram consideradas como sementes heterogneas para a precipitao de BaSO_4 , uma vez que este material prontamente disponvel a baixo custo e possui uma grande rea superficial especfica (devido ao pequeno tamanho de partcula). Para estes experimentos, a concentrao inicial foi de 330 g/L para o rio, 584 mg/L para o NaCl e 1070 mg/L para o sulfato. A dissoluo parcial das sementes ocorreu antes da adio de sulfato. Em equilbrio, a modelagem de especiao produziu um pH de 9,89 e 6,5 mg/L de Ca. Medies de carbonato e pH em experimentos separados com o mesmo reator (no mostrado) revelaram que a modelagem representa bem a fsica dos sistemas. Alm disso, tais experimentos mostram que o pH e as concentraes de

carbonato não mudam ao longo da precipitação de sulfato de bário (porque o CO_2 absorvido do ar no espaço da cabeça do reator é insignificante). A Figura 5.13 mostra que, após a adição de sulfato, foi observado um período de indução, indicando que a calcita, assim como o gesso, não aportam superfícies efetivas para a nucleação primária heterogênea de BaSO_4 . Além disso, a concentração de bário solúvel diminui mais lentamente com o tempo do que na ausência de sementes de CaCO_3 . Isto pode ser atribuído ao pH mais alto de 9,89 (contra um pH de 7 em outros experimentos) ou à presença de 6,5 mg/L de Ca^{2+} prejudicando o crescimento dos cristais de sulfato de bário. Finalmente, conclui-se que a adsorção de íons de bário sobre superfícies de calcita, que podem favorecer a remoção de bário, é insignificante. A substituição isomórfica de íons bário no retículo cristalino da calcita, que também poderia favorecer a remoção de bário, é improvável, já que a solução é apenas saturada em relação à calcita.

5.3.6 Modelagem do crescimento das sementes

A precipitação semicontínua de BaSO_4 foi simulada para várias proporções de sulfato para bário, cargas de sementes e valores de força iônica, usando as mesmas condições dos experimentos A, C, D, F e I dados na Tabela 5.2. Apenas experimentos semeados foram considerados, visando adotar a hipótese de nucleação primária desprezível. Em resumo, o volume inicial de solução dentro do reator V_{sol} foi de 400 mL, com concentração de BaCl_2 de $2,73 \times 10^{-6}$ M. Em alguns experimentos foram acrescentados $1,25 \times 10^{-2}$ M de NaCl. Além disso, adicionou-se 0,5 ou 5 g de sementes de BaSO_4 e deixou-se dissolver parcialmente até ao equilíbrio, o que correspondeu a 2073 $\mu\text{g/L}$ de bário dissolvido. Em seguida, o volume total de suspensão foi gradualmente elevado com a adição de 0,83 mL/s de reagente Na_2SO_4 até um volume final de 100 mL. A concentração da solução de Na_2SO_4 foi ajustada para produzir concentrações nominais iniciais de 111, 1072 ou 9718 mg/L de SO_4 .

Em cada intervalo de tempo Δt de 0,6s, os momentos da distribuição de tamanho de partícula ($m_0(t)$, $m_1(t)$, $m_2(t)$ e $m_3(t)$) e as concentrações de componentes em solução (C_{Ba} , C_{SO_4} , C_{Na} e C_{Cl}) foram recalculados, considerando a taxa de crescimento dos cristais de sulfato de bário e a especiação dos íons bário e sulfato em solução. Para cada intervalo de tempo, a razão de saturação S foi determinada e usada para calcular a taxa de crescimento do cristal.

Uma taxa de crescimento de cristal de quarta ordem ($g = 4$) foi a que melhor se ajustou às concentrações de bário determinadas experimentalmente. Uma ordem tão alta pode ser

causada por impurezas que dificultam o crescimento. No entanto, estima-se que as impurezas nessas experimentos estejam em concentrações de algumas partes por bilhão ou menos, tornando essa hipótese improvável. Portanto, conclui-se que a alta ordem de crescimento dos cristais foi causada pelo mecanismo de crescimento da nucleação superficial 2-D, como foi observado em outros estudos (NIELSEN, 1959; NANCOLLAS; PURDIE, 1963; LIU; NANCOLLAS; GASIECKI, 1976).

O parâmetro de taxa de crescimento k_g encontrado para 111, 1072 e 9718 mg/L de sulfato foram respectivamente 5×10^{-12} , 4×10^{-13} e 6×10^{-13} m/s. Verificou-se que os parâmetros de crescimento diminuíram uma ordem de grandeza e estabilizaram-se à medida que o excesso de sulfato aumentava. Tal decréscimo de k_g com o aumento da razão molar SO_4/Ba foi relatado pela primeira vez por Boerlage *et al.* (2000). As simulações do modelo e os resultados experimentais são comparados na Figura 11. A Figura 5.14-a mostra o bário dissolvido e a Figura 5.14-b, a razão de saturação de BaSO_4 ao longo do tempo de reação. A alta ordem $g = 4$ explica por que a remoção de bário não progrediu até o equilíbrio químico para concentração de sementes de 1g/L, dando origem a uma supersaturação residual maior que 1,1 (Figura 5.14-b) para todas as concentrações nominais iniciais de sulfato.

O modelo não ajustou apropriadamente os dados para a adição mais alta de sulfato. Acredita-se que essa diferença tenha sido causada pela nucleação primária, que não foi levada em conta no modelo. Nesta simulação, a razão de saturação alcançou um valor de 7,3 (Figura 11-b), que foi o maior entre todas as condições investigadas. Além disso, esse valor de supersaturação pode ser suficiente para desencadear a nucleação primária, como sugerem nossos experimentos não semeados. Nestes experimentos (Figura 5.6), uma razão de saturação de 7,15 resultou em um longo tempo de indução, enquanto um valor de S de 8,68 resultou em nucleação instantânea.

Figura 5.14: Simulação da precipitação de bário por crescimento de sementes para concentração nominal inicial de sulfato de 111 (●), 1072 (▲) e 9718 (◆) mg/L. Concentração do íon bário (a) e razão de saturação (b) na presença de 1g/L de sementes de BaSO_4 e 584 mg/L de NaCl. As linhas são resultados das simulações e os pontos são valores referentes aos experimentos A (●), F (▲) e I (◆).

Fonte: Própria autora (2019)

As simulações do modelo e os resultados experimentais para duas forças iônicas são mostrados na Figura 5.15. Para a maior força iônica, a concentração de Ba após 100 min de tempo de precipitação foi maior, o que foi adequadamente previsto pelo modelo, mostrando que a força iônica não altera a solubilidade. Uma taxa de crescimento de cristal de quarta ordem foi encontrada com k_g de 5×10^{-12} e 1×10^{-11} para a maior e menor força iônica, respectivamente, sugerindo que a força iônica também reduziu a taxa de crescimento do cristal.

A cinética de precipitação para concentrações de sementes de 1 e 10 g/L também é mostrada na Figura 5.15. Um ajuste razoável foi encontrado com os parâmetros que acabamos de descrever. Para 10 g/L, as simulações mostraram um pequeno atraso quando comparadas aos resultados experimentais, mas representaram bem a supersaturação baixa ($S = 1,02$) encontrada nos estágios posteriores. Portanto, tanto o modelo quanto os experimentos mostraram que o aumento da área superficial das sementes é uma ferramenta adequada para se aproximar rapidamente da saturação.

Figura 5.15: Simulação da precipitação de bário por crescimento de sementes para adição de 1 (●, ◆) e 10g/L (▲) de sementes, e com 584 (●, ▲) e 0 (◆) mg/L de NaCl. Concentração do íon bário (a) e razão de saturação (b). A concentração nominal inicial de sulfato foi de 111 mg/L. As linhas são resultados das simulações e os pontos são valores referentes aos experimentos A (●), C (▲) e D (◆).

Fonte: Própria autora (2019)

5.4 Conclusões

A remoção de bário a partir de soluções sintéticas por adição de íons sulfato foi estudada experimentalmente em bateladas. Observa-se um tempo de indução de algumas horas para uma razão de saturação nominal inicial S de 7,15 ou inferior (excesso de sulfato de 1072 mg/L SO_4 ou inferior). Aumentando S para 8,7 (9716 mg/L SO_4), a nucleação primária e o crescimento do cristal iniciam-se imediatamente após a mistura dos reagentes e prosseguem durante alguns minutos, mas um S residual de cerca de 3 permanece por algumas horas. A semeadura com CaCO_3 ou $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ não acelera a precipitação, mostrando que esses compostos não atuam como sementes heterogêneas para a precipitação de BaSO_4 . Ao se utilizar BaSO_4 como semente, ao contrário, a supersaturação residual de bário é grandemente reduzida em poucos minutos de reação até mesmo em concentrações mais baixas de sulfato (111 mg/L). Para uma concentração baixa de sementes de 1 g/L, um S residual de 1.1 é atingido em poucos minutos e permanece por algumas horas, enquanto que para 10 g/L, em poucos minutos aproxima-se do equilíbrio ($S=1.0$). Na precipitação semeada, uma supersaturação nominal inicial S de apenas 7,7 (111 mg/L SO_4) é suficiente para aproximar o sistema do equilíbrio dentro de 2,5 minutos, enquanto na precipitação não tratada um S relativamente elevado de 8,7 (1072 mg/L SO_4) é necessário para atingir uma taxa de dessupersaturação semelhante.

Os íons de cálcio retardam a remoção de íons de bário da solução e bloqueiam o processo em um alto S residual ($4 < S < 5$). À medida que S inicial aumenta, S residual diminui. Para S inicial suficientemente grande (de 25,4), a solução aproxima-se do equilíbrio após 180 minutos. Descobriu-se também que o cálcio dificulta mais fortemente o processo de precipitação conforme o excesso de sulfato aumenta na faixa de 111 a 9718 mg/L SO_4^{2-} . Uma hipótese é que os íons de cálcio reduzem a taxa de precipitação devido à adsorção de cálcio nas superfícies de sulfato de bário e/ou incorporação na estrutura cristalina, enquanto seus efeitos sobre a solubilidade são menos importantes.

A modelagem cinética de precipitação em bateladas de sulfato de bário mostrou que o crescimento de cristais de sulfato de bário é de 4ª ordem em relação à razão de saturação S, consistente com um mecanismo de crescimento de núcleos 2D. Essa alta ordem explica os valores observados da razão de saturação residual acima de 1,1. A taxa de crescimento diminui com uma razão molar SO_4/Ba crescente. A força iônica diminui a taxa de crescimento dos cristais. Ela não afeta o produto de solubilidade, mas reduz os coeficientes de atividade de sulfato e bário, o que provoca um aumento na concentração de sulfato de bário em solução.

6 Remoção de bário dissolvido por precipitação de carbonato de cálcio

A precipitação química (abrandamento) tem sido convenientemente aplicada como um pré-tratamento para o processo de separação de membranas (PSM), a fim de se remover componentes com potencial incrustante e maximizar a recuperação de água pura em PSM. No entanto, informações mais aprofundadas sobre os mecanismos de incorporação de bário no CaCO_3 são pouco discutidas nestes sistemas. Neste capítulo a remoção de bário é estudada e explicada em termos do mecanismo dominante de separação. A incorporação de bário nos polimorfos de CaCO_3 , calcita e vaterita, durante o abrandamento é analisada em função do pH, alcalinidade, razão molar Ba/Ca em solução, sementeira e fase cristalina precipitada de CaCO_3 .

Conforme relatado por Spanos e Koutsoukos (1998), durante a precipitação de carbonato de cálcio, uma transformação do polimorfo termodinamicamente metaestável (vaterita) para o polimorfo estável (calcita) ocorre com uma taxa decrescente à medida que as supersaturações iniciais em relação à vaterita e à calcita aumentam. Deste modo, em um processo de precipitação química realizado a altas supersaturações, vaterita não se transforma em calcita, ou seja, permanece estável. Além disso, Katsifaras e Spanos (1999) relatam que em presença de íons fosfato (50 nmol/L) houve estabilização de grande parte da vaterita inicialmente formada, reduzindo drasticamente sua taxa de transformação para calcita. O'Donnell *et al.* (2016) e Wang e Meng (2015) relatam formação dominante da fase vaterita em presença de íons Sr^{2+} e Ba^{2+} , respectivamente, sendo que no primeiro trabalho as concentrações iniciais de 5,08 mg/L Sr e 97,2 mg/L Ca, enquanto no segundo, na faixa de 137 g/L Ba e 40 g/L Ca. Como o tratamento por precipitação química, também é largamente aplicado em salmouras de concentrados de OI (com altas concentrações de fosfato e íons alcalino-terroso), as reações de precipitação foram realizadas neste trabalho induzindo uma mistura composta por cristais de calcita e vaterita. Para estes experimentos, calculou-se um coeficiente de distribuição aparente de bário em ambos os minerais. Para efeitos comparativos, bateladas com precipitação de apenas calcita também foram executadas.

6.1 Metodologia

6.1.1 Equipamentos e procedimento experimental

A unidade de escala de bancada para precipitação em bateladas compreendeu um reator de vidro fechado (500 mL), provido de agitador magnético (Quimis Q261-12) a $22,0 \pm 0,5$ °C e monitorado com um medidor de pH (Schott, modelo lab 850). Inicialmente, o reator foi preenchido com solução fresca de NaHCO_3 (0,035 - 0,175 M) e com alíquotas de solução de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 mM). Com o objetivo de precipitar uma mistura de cristais de calcita e vaterita, pré-alcalinizou-se uma solução de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,1 M) até pH igual a 11 por adição uma solução estoque de NaOH (1 M). A solução de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi, então, inserida ao reator, formando soluções supersaturadas metaestáveis. Nas bateladas em que se buscava precipitação apenas de calcita, a pré-alcalinização da solução de cálcio não foi realizada. Em algumas bateladas, calcita comercial (P.A. 99,14%) ou partículas de vaterita produzidas em laboratório foram adicionadas ao reator como sementes de cristal. As sementes de vaterita foram produzidas pelo método de Andersen e Kralj apud Dickinson e McGrath (2001), no qual uma solução de CaCl_2 (5 mM) é ajustada para pH 10 pela adição de solução concentrada de NaOH. Uma solução de Na_2CO_3 (5 mM) é ajustada para pH 10 pela adição de solução concentrada de HCl. Adiciona-se lentamente 500 mL da solução de Na_2CO_3 a 500 mL de solução de CaCl_2 agitada, permanecendo em agitação durante 25 minutos até o pH estabilizar em 8,7. A suspensão subsequente é filtrada através de uma membrana de 0,22 e lavada três vezes com água destilada; o sólido é coletado, seco a 100 °C por 60 min e armazenado em um dessecador contendo sílica anidra.

Imediatamente após a adição das sementes, a solução de NaOH (1 M) foi adicionada na superfície da solução com o auxílio de uma micropipeta e o tempo de reação zero foi marcado. Após 20 minutos de reação, amostras de 10 mL de suspensões de cristalização foram coletadas, com o auxílio de seringas descartáveis (10 mL). Após a amostragem, as seringas foram conectadas a filtros descartáveis (GVS) de acetato de celulose de 25 mm de diâmetro e com um tamanho de poro de 0,20 μm . Os primeiros 2 mL de filtrado foram descartados, como foi feito por Bremere *et al.* (1999), e os 8 mL restantes foram dispensados em tubos de falcon (15 mL), acidificados com duas gotículas de ácido nítrico concentrado (14 M) e armazenados. As análises quantitativas dos íons cálcio e bário foram realizadas por espectrofotometria de plasma acoplado indutivamente (ICP - Spectro flame), de acordo com o método EPA 200.8. As soluções de calibração ICP foram preparadas com padrão de bário

(10 mg/L $\pm$ 0,06 mg/L) e padrão de cálcio (100 mg/L $\pm$ 0,05 mg/L). Nos experimentos sem sementes, os valores de concentração de bário e cálcio no sólido foram obtidos por análise de ICP do sólido (precipitado). Para este fim, após a reação, a suspensão total foi filtrada sob vácuo em um filtro de poros de 0,22 μ m (Millipore) e as partículas retidas foram enxaguadas com água destilada saturada em CaCO₃, secas em estufa (50°C) e dissolvidas em água levemente acidificada por HNO₃ (14 M). Esta solução foi armazenada em tubos falcon antes de ser encaminhada para análise quantitativa por ICP.

6.1.2 Condições experimentais

A Tabela 6.1 mostra as condições iniciais. As concentrações iniciais de cálcio e bário foram variadas a fim de se investigar a influência da qualidade da água (alcalinidade e razão molar Ba/Ca) na remoção de bário. A concentração molar inicial de bicarbonato sempre permaneceu 5% maior que a concentração inicial de cálcio. Também se alterou a concentração de sementes, tanto de calcita quanto de vaterita, e o pH inicial (maior valor medido após a adição de álcalis). As supersaturações de calcita (S na última coluna da tabela) foram calculadas com o auxílio do *software* OLI Studio®, utilizando a Equação 5.1 como referência, onde $a_{Ca^{2+}}$ e $a_{CO_3^{2-}}$ representam as atividades molares do cálcio e carbonato, respectivamente. K_{CaCO_3} , representa o produto de solubilidade do CaCO₃ (como calcita), com o valor de $3,311 \times 10^{-9} \text{ M}^2$ (NIST 46,7, 2017).

$$S = \sqrt{\frac{a_{i+} a_{i-}}{K_{ps_i}}} \quad (6.1)$$

Tabela 6.1: Condições iniciais da reação de precipitação

Ref	CaCl ₂ (×10 ³ M)	BaCl ₂ (×10 ⁵ M)	Semente calcita (g/L)	Semente vaterita (g/L)	pH inicial	S _{calcita} inicial
1	2,0	1,4	0	0	10,70	8,41
2	2,0	0,2	0	0	10,70	8,41
3	2,0	0,7	0	0	10,70	8,41
4	5,0	1,4	0	0	10,70	14,06
6	10,0	1,4	0	0	10,70	20,43
7	5,0	0,4	0	0	10,70	14,06
8	5,0	0,7	0	0	10,70	14,06
9	5,0	1,1	0	0	10,70	14,06
10	5,0	2,2	0	0	10,70	14,06
11	5,0	0,2	0	0	10,70	14,06
13	5,0	1,4	1	0	10,70	14,06
13v	5,0	1,4	0	1	10,70	14,06
14v	5,0	1,4	0	5	10,70	14,06
15v	5,0	1,4	0	10	10,70	14,06
17	5,0	1,4	10	0	10,70	14,06
18	5,0	1,4	20	0	10,70	14,06
19	5,0	1,4	60	0	10,70	14,06
20	5,0	1,4	0	0	10,10	13,92
22	5,0	1,4	0	0	11,10	14,12
23	5,0	1,4	0	0	11,70	14,04
24	5,0	0,4	0	0	10,10	13,92
25	5,0	2,2	0	0	10,10	13,92
26	5,0	0,4	0	0	9,50	13,82
27	5,0	2,2	0	0	9,50	13,82
28	5,0	1,4	1	0	10,10	13,92
29	5,0	1,4	10	0	10,10	13,92
30	5,0	1,4	20	0	10,10	13,92
32	5,0	1,4	0	0	9,50	13,82

6.1.3 Caracterização das sementes

As áreas das superfícies das sementes de calcita ($1,42 \times 10^{-11} \text{ m}^2$) e vaterita ($6,16 \times 10^{-10} \text{ m}^2$) foram estimadas a partir de microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (JEOL, JSM-7401F). Como a solução inicial da matriz já estava supersaturada em relação ao CaCO_3 antes da adição da semente, não se esperava nenhuma dissolução das mesmas. Para identificação dos polimorfos do CaCO_3 , difração de raios-X (DRX) foi realizada em um instrumento Rigaku (Miniflex) com velocidade de varredura acima de $2\theta/\text{min}$, no intervalo de 3° a 90° e com uma amostragem de $0,02^\circ$. O reconhecimento das fases cristalinas do CaCO_3 precipitado foi realizado comparando os padrões de difração com os dados de Dickinson e McGrath (2001).

6.2 Resultados

6.2.1 Análise de sólido

A Figura 6.1 (1ª linha) mostra as micrografias dos cristais de CaCO_3 usados como sementes. A morfologia fusiforme observada atende à fase de cristais de calcita obtida por Jung *et al.* (2010), quando se realizou um aumento do excesso de íons Ca^{2+} em uma reação gás-líquido, sistema frequentemente utilizado em processos comerciais. A difração de raios X confirmou que o CaCO_3 comercial era o polimorfo da calcita. Micrografias da vaterita produzida (Figura 6.1 - 2ª linha) mostraram uma grande predominância do hábito cristalino esférico, identificado por difração de raios X como isomorfos de vaterita.

Figura 6.1: Microscopia eletrônica de varredura de sementes de calcita comercial (1ª linha) com aumento de 2500 x (esquerda) e 22000 x (direita) e de sementes de vaterita (2ª linha) com aumento de 500 x (esquerda) e 1500 x (direita).

Fonte: Própria autora (2019)

A Figura 6.2 mostra micrografias eletrônicas de varredura do CaCO_3 precipitado, obtidos em reações com concentração inicial de 200,4 Ca mg/L e 0,3 mg/L Ba e pH de 10,7. Quando a pré-alcalinização da solução de CaCl_2 foi realizada (experimentos base), observou-se formação de uma fase cristalina de formato esférico e 5 µm de diâmetro. Além disso, houve formação de partículas de fase cristalina romboédrica, com um tamanho aproximado de 6 µm em altura e comprimento (Figura 6.2 - 1ª linha). Sem a pré-alcalinização, obteve-se apenas a precipitação de partículas de fase cristalina romboédrica, com tamanho novamente de cerca de 6 µm (Figura 6.2- 2ª linha). O hábito de cristal romboédrico e esférico foi identificado por análise de difração de raios X como calcita e vaterita, respectivamente, são isômeros de CaCO_3 .

Figura 6.2: Microscopia eletrônica de varredura de vaterita e calcita precipitados com alcalinização prévia da solução de CaCl_2 (1ª linha) com aumento de 500 x (esquerda) e de 1000 x (direita). Precipitação de calcita sem alcalinização prévia (2ª linha) com aumento de 500 x (esquerda) e de 1500 x (direita). Solução inicial contendo de 200,4 mg/L Ca e 1,9 mg/L Ba e pH inicial de 10,7.

6.2.2 pH

As remoções dos íons bário e cálcio de solução (Figura 6.3a), foram estudadas em função do pH. As bateladas foram realizadas em ausência de sementes, em concentrações iniciais de 1,9 mg/L Ba e 200,4 mg/L Ca e em excesso de bicarbonato de 5% em relação à estequiometria de cálcio. Nestas condições, o aumento gradual do pH (9,5 - 11,7) leva a uma elevação da remoção de cálcio (66,1%, - 99,1%) e, também, a um aumento na remoção de íon bário (17,3% - 94%). As concentrações finais de cálcio e bário após a precipitação são mostradas na Figura 6.3b. O pH de 9,5 leva a uma redução na concentração de íons cálcio de 200 para 68 mg/L e, de íons bário de 2 para 1,59 mg/L, enquanto um pH de 11,7 está associado a concentrações finais consideravelmente inferiores. No pH de 11,7, são atingidas concentrações de cálcio e bário de, respectivamente, 2,3 e 0,115 mg/L. Além disso, uma

inesperada elevação na concentração final de Ca é observada com o aumento do pH de 11,1 para 11,7. Ela pode ser explicada pela elevação da força iônica (por meio da adição exagerada de NaOH), o que causa uma diminuição nos coeficientes de atividade e, conseqüentemente, uma redução da supersaturação de 14,12 para 14,04 (Tabela 6.1 - Ref. 22 e 23).

Figura 6.3: Remoção de íons cálcio (x) e bário (●) (a) e concentração iônica final (b) em função do pH inicial. Concentrações iniciais de 200,4 mg/L Ca e 1,9 mg/L Ba em ausência de sementes.

Fonte: Própria autora (2019)

Como os experimentos foram realizados em batelada e, além disso, apresentaram significativa quantidade de sólido precipitado durante a reação, as concentrações de Ca e Ba sofreram consideráveis alterações do estado inicial para o estado final, de modo que a incorporação de íons na fase sólida foi analisada a partir de condições médias ao longo do tempo. A razão molar Ba/Ca média em solução foi calculada por $C_{Ba_a}/C_{Ca_a} = (C_{Ba_i}/C_{Ca_i} + C_{Ba_f}/C_{Ca_f})/2$, onde os subscritos *i* e *f* representam as condições de reação inicial e final, que se referem ao tempo de reação $t_i = 0$ e $t_f = 20$ min, respectivamente. A Figura 6.4 mostra que existe uma correlação entre a razão molar Ba/Ca em sólido e em solução. A incorporação de bário em fase sólida aumenta à medida que se eleva a proporção de bário para cálcio em solução, conforme observado anteriormente por Bond e Veerapaneni (2008). A incorporação de bário no sólido tem uma variação de uma ordem de grandeza ($0,4 \times 10^{-3}$ a $4,0 \times 10^{-3}$), mantendo uma relação linear com a razão molar Ba/Ca na solução em toda a faixa. O coeficiente angular desta reta corresponde ao coeficiente aparente de distribuição de bário entre as fase sólida e líquida, D_{Ba} . Tal resultado é consistente com a remoção de bário da fase líquida pelo mecanismo de substituição isomórfica no retículo cristalino do carbonato de cálcio (vaterita e calcita). O valor do coeficiente aparente de

distribuição, 0,2, válido para as condições de altas supersaturações ($S \sim 14$) destes experimentos, é muito superior ao obtido anteriormente na literatura (0,01 a 0,03) em condições próximas ao equilíbrio químico ($S \rightarrow 1$), por Terakado e Taniguchi (2006); Yoshida *et al.* (2008) e Tesoriero e Pankow (1996). Segundo Lorens (1981), o aumento no valor do coeficiente de distribuição de íons maiores que o Ca^{2+} (como Ba^{2+} e Sr^{2+}) em calcita, está diretamente relacionado com a elevação da taxa de precipitação, que por sua vez, é intensificada com o aumento da supersaturação inicial. Kinsman e Holland (1969) e Lorens (1981) explicam que uma superfície de cristal contém vários locais para a fixação de cátions, o que resulta em um coeficiente de distribuição diferente para um cátion em cada tipo de local. Durante o crescimento do cristal, a coordenação de cada cátion com o carbonato aumenta até que o cátion passa a fazer parte da rede cristalina. Em taxas de crescimento lento, normalmente há tempo suficiente para equilibrar com a solução cada grau de coordenação. Em taxas de crescimento mais rápidas, comumente associadas ao procedimento de abrandamento, à medida que mais íons estranhos são retidos na rede cristalina, o D_{Ba} observado torna-se maior do que o coeficiente de distribuição de equilíbrio esperado. Embora os coeficientes de distribuição obtidos no presente estudo sejam consideravelmente superiores quando comparados aos dos realizados próximo ao equilíbrio químico, não se verificou substancial alteração dos valores de D_{Ba} dentro de um intervalo de pH inicial de 9,5 - 11,7, provavelmente, devido a uma variação menos expressiva de crescimento de CaCO_3 dentro do intervalo de supersaturação analisado, que foi de 13,8 a 14,1 (ver Tabela 6.1).

Figura 6.4: Relação molar Ba/Ca na fase sólida versus relação na solução média. Experimentos não semeados com concentração inicial de cálcio 200,4 mg/L, concentração inicial de bário entre 0,27-3 mg/L, excesso de 5% de bicarbonato em relação à estequiometria de cálcio e pH de 9,5 (Δ), 10,1 ($\square$), 10,7 ($\blacklozenge$), 11,1 ($\circ$) e 11,7($\diamond$).

Fonte: Própria autora (2019)

6.2.3 Alcalinidade

Como as concentrações iniciais de cálcio e bicarbonato total são variáveis em águas residuárias e naturais, sua influência na remoção de íons (Figura 6.5a) foi analisada, considerando um excesso de 5% de bicarbonato em relação à estequiometria de cálcio, ausência de sementes, pH inicial de 10,7 e concentração inicial de Ba de 1,9 mg/L. Para concentração inicial de cálcio de 80,2 mg/L, foi observada uma eficiência de remoção deste mesmo íon de 92,8%, o que proporcionou uma remoção de bário relativamente baixa de 39,7%. Com a elevação da concentração inicial de cálcio para 200,4 mg/L, a remoção de cálcio teve um ligeiro aumento para 98,1%, resultando no entanto em um aumento repentino para 87,7% na incorporação de bário. Com o aumento adicional da concentração inicial de Ca para 400,8 mg/L, a remoção de cálcio e da bário tiveram acréscimos para 99,1% e 91,7%, respectivamente. Na baixa concentração inicial de cálcio (80,2 mg/L) a incorporação de bário no precipitado foi fortemente governada pela alcalinidade. Com o crescimento da concentração de cálcio ($\geq 200,4$ mg/L), no entanto, a alcalinidade teve menor influência na remoção de bário. A Figura 6.5b mostra que acima dos 200 mg/L iniciais de Ca, a concentração de cálcio é reduzida para 3,7 mg/L e a concentração de Bário é reduzida de 2 mg/L para 0,2 mg/L.

Figura 6.5: Remoção de íons cálcio (x) e bário (●) (a) e concentração iônica final (b) em função da concentração inicial de cálcio. Concentração de Ba inicial de 1,9 mg/L e pH inicial de 10,7 em ausência de sementes.

Fonte: Própria autora (2019)

Conforme se pode observar na Figura 6.6, para uma dose inicial de 80,2 mg/L Ca, foi observada uma menor tendência de incorporação de bário em sólido ($D_{Ba} = 0,1$) quando comparada com as concentrações iniciais de 200,4 e 400,8 mg/L de Ca ($D_{Ba} = 0,2$). Nestas

concentrações, no entanto, não se observou divergência no valor de D_{Ba} . Mais uma vez, a taxa de crescimento pode ser o parâmetro chave que controla a incorporação de bário no $CaCO_3$. A menor concentração de Ca (80,2 mg/L) forneceu uma taxa de supersaturação inicial de 8,4, que pode estar associada a uma taxa de crescimento de $CaCO_3$ menor do que a obtida em concentrações de 200,4 a 400,8 mg/L, com índices de saturação de 14,06 e 20,4, respectivamente. Pode ser que haja, porém algum limite no aumento da incorporação de bário em vaterita e calcita com o aumento da supersaturação do sistema, uma vez que o valor de D não aumentou com a elevação das concentrações de cálcio de 200,4 a 400,8 mg/L. Sugere-se que tal fato seja mais bem investigado com realização de mais experimentos.

Figura 6.6: Relação molar Ba/Ca na fase sólida versus relação na solução inicial. Experimentos não-semeados com concentração inicial de cálcio 80,2 (■), 200,4 (◆) e 400,8 (▲) mg/L, concentração inicial de bário entre 0,2-3,0 mg/L e pH de 10,7.

Fonte: Própria autora (2019)

Na Figura 6.7 analisou-se a correlação entre a razão molar Ba/Ca no sólido e na solução inicial tanto em experimentos com formação predominante da fase cristalina vaterita quanto em experimentos com formação pura de calcita. As bateladas foram realizadas sem semeadura, em pH inicial de 10,7 e concentração inicial de bário e cálcio de 0,27 - 3,0 e 200,4 mg/L, respectivamente. A precipitação de cristais de calcita pura leva a um coeficiente de distribuição de bário ($D_{Ba}=0,43$) quase duas vezes maior que o coeficiente aparente obtido com co-precipitação de vaterita e calcita (0,22). Na literatura, não se encontrou dados comparativos entre a tendência de incorporação do bário na estrutura cristalina da vaterita e da calcita. Brečević *et al.* (1996), no entanto, relataram que a incorporação do bário em vaterita provoca distorções no cristal formado, indicando uma não estabilidade na fase cristalina formada. Além disso, observou-se um aumento do diâmetro nas partículas de

vaterita em caso de incorporação de bário (5,3 μm), em comparação com esferas de partículas puras de vaterita (3 μm).

Figura 6.7: Inter-relação entre a razão molar “Ba/Ca” em partículas sólidas e na solução final de precipitação apenas de cristais de calcita (-) e de vaterita e calcita (♦). Concentrações iniciais de 1,9 mg/L Ba e 200,4 mg/L Ca e pH inicial de 10,7, em ausência de sementes.

Fonte: Própria autora (2019)

6.2.4 Sementes

As remoções dos íons bário e cálcio da solução foram estudadas com diferentes concentrações e naturezas de sementes (Figura 6.8). As concentrações iniciais de bário e cálcio foram de 1,9 e 200,4 mg/L, respectivamente. Em comparação com o experimento não semeado, a adição de 1 g/L de partículas de calcita permitiu um aumento de 88,8% para 95,6% na remoção de bário em pH de 10,7 e um aumento mais representativo de 54,2% a 93,3% em pH de 10,1 (Figura 6.8a). Em experimentos semeados com calcita, a remoção de bário foi proporcional à carga de semente adicionada, não importando o valor do pH inicial da solução (de 10,7 ou 10,1), mostrando uma menor influência do pH quando a semeadura é realizada. Na remoção de cálcio, o pH também não apresentou influência significativa quando a semeadura de calcita foi realizada (Figura 6.8b). A remoção de bário alcançou 99% para 60 g/L de sementes. Este comportamento sugere que o provimento de uma maior área superficial de substrato puro de CaCO_3 forneça mais locais disponíveis para incorporação de bário na estrutura do cristal, do que quando o crescimento do cristal é feito sobre camadas que já contenham bário incorporado. Astilleros *et al.* (2006) relatam espessamento de camada de crescimento da calcita devido à incorporação seletiva cátions cujos tamanhos são superiores ao do Ca^{2+} (como o Ba^{2+}), fato que pode influenciar na formação das sucessivas novas

camadas de crescimento do cristal. Outra hipótese é que o provimento de maior área superficial de CaCO_3 por adição de sementes de calcita fortaleça o mecanismo de incorporação de bário na superfície de cristais (adsorção) em relação à incorporação de bário nas camadas de crescimento do cristal. Fenômenos adsortivos de bário em calcita foram observados em trabalhos de Bancroft, Brown e Fyfe (1977) e Tunusoğlu, Shahwan e Eroğlu (2007), em soluções saturadas em calcita, sem crescimento de cristais.

A semeadura com 1g/L de cristais de vaterita proporcionou remoção de bário inferior até mesmo às observadas em ausência de semeadura. Tal comportamento pode ser devido à ocorrência de nucleação espontânea do CaCO_3 , dada a área superficial reduzida das partículas de vaterita quando comparadas às de calcita. Há também a possibilidade de que a incorporação de bário na rede cristalina da vaterita seja inferior àquela observada na calcita, conforme sugerido na Figura 6.7. O aumento adicional da concentração de cristais de vaterita, no entanto, elevaram proporcionalmente a remoção de bário, que atingiu 93% para 10 g/L de sementes de vaterita (Figura 6.8a). A Figura 5.8c mostra a concentração final de íons bário.

Na Figura 6.8b, observa-se que a semeadura com calcita inesperadamente leva a um decréscimo na remoção de cálcio de 98% (na ausência de sementes) para 94% (com 60 g/L sementes). Este declínio pode ser causado pelo tamanho submicrométrico das sementes de calcita, que tem uma alta solubilidade de acordo com o efeito de Gibbs-Thomson. De acordo com essa hipótese, as sementes produzidas de vaterita, que apresentaram tamanho maior (9 μm) que as de calcita (0,2 μm), não apresentam tendência decrescente na remoção de cálcio, como se pode observar na Figura 6.8b e na Figura 6.8d, que tem a concentração final de cálcio.

Figura 6.8: Remoção dos íons cálcio (a) e bário (b) e concentrações finais de Cálcio (c) e Bário (d) em função da carga de sementeira. Sementeira de calcita com pH inicial de 10,1 (▲) e 10,7 (■), ausência de sementeira com pH inicial 10,7 (◆) e sementeira de vaterita com pH inicial de 10,7 (●).

Fonte: Própria autora (2019)

Nos experimentos semeados, o valor de "Ba/Ca no sólido" foi determinado por balanço de massa, uma vez que sua obtenção por ICP torna-se impraticável (devido à alta concentração de cálcio pela dissolução das sementes). A sementeira com 1 g/L de calcita levou a uma elevação acentuada na proporção molar de Ba/Ca em sólido, com aumento de D_{Ba} de 0,22 para 0,32. À medida que a carga de sementes de calcita aumentou, uma intensificação na incorporação de bário foi observada, chegando ao valor de D_{Ba} de 1,71 para 60 g/L de sementes de calcita. O aumento de D_{Ba} diretamente proporcional à elevação da carga de sementes, reforça as duas hipóteses de que: (i) a incorporação de bário em calcita seja preferencialmente realizada sobre substrato puro de CaCO_3 durante a formação de camadas de cristais e/ou (ii) que o aumento da área superficial de cristais intensifique o efeito da adsorção do bário em calcita, fazendo que tal mecanismo seja somado ao de incorporação de bário durante o crescimento dos cristais em experimentos semeados.

Figura 6.9: Coeficiente de partição em calcita, D_{Ba} , em função da supersaturação do $CaCO_3$ (b), com adição de sementes de 1 g/L de calcita. Concentração inicial de 200,4 mg/L Ca e 0,27-3,0 mg/L Ba com pH inicial de 10,7.

Fonte: Própria autora (2019)

6.3 Conclusões

A remoção de bário de soluções, bem com o processo de incorporação de bário nos polimorfos de $CaCO_3$, vaterita e calcita, foram estudados considerando condições representativas do processo de tratamento por abrandamento, isto é, em sistemas com elevados pHs e altas supersaturações. A linearidade da incorporação de bário no sólido em relação à razão molar Ba/Ca na solução mostraram-se consistentes com a remoção de bário da fase líquida pelo mecanismo de substituição isomórfica no retículo cristalino do carbonato de cálcio.

O valor do coeficiente de distribuição, 0,2, válido para as condições de altas supersaturações ($S \sim 14$) destes experimentos, é muito superior ao obtido anteriormente na literatura (0,01 a 0,03) em condições próximas ao equilíbrio químico, por Terakado e Taniguchi (2006); Yoshida *et al.* (2008) e Tesoriero e Pankow (1996). Um aumento gradual de pH elevou as remoções de cálcio e bário, entretanto, o coeficiente de distribuição do bário em partículas mistas de vaterita e calcita, D_{Ba} , mostrou-se independente do valor do pH dentro do intervalo analisado (9,5 a 11,7). Este comportamento pode ser devido a uma variação pouco expressiva na taxa de crescimento de $CaCO_3$ dentro do intervalo de supersaturação atingido (13,8 a 14,1).

Um aumento na concentração inicial de cálcio de 80,2 a 200,4 mg/L elevou as remoções de cálcio e bário e a incorporação de bário ($D = 0,1$ a $D = 0,2$). Com um aumento

adicional da concentração inicial de cálcio para 400,8 mg/L, no entanto, o coeficiente aparente de incorporação se estabiliza.

A precipitação com a formação de apenas cristais de calcita leva a um coeficiente de distribuição de bário ($D_{Ba}=0,43$) quase duas vezes maior que o obtido com precipitação de vaterita e calcita ($D_{Ba}=0,22$). Na literatura, não se encontrou dados comparativos entre a tendência de incorporação do bário na estrutura cristalina da vaterita e da calcita. Brečević *et al.* (1996), no entanto, relataram que a incorporação do bário em vaterita provoca distorções no cristal formado, indicando uma não estabilidade na fase cristalina formada.

Em experimentos semeados com calcita (na faixa de 0 a 60 g/L), a remoção de bário foi proporcional à carga de semente adicionada, não importando o valor do pH inicial da solução (de 10,7 ou 10,1). À medida que a carga de semeadura de calcita aumentou, uma intensificação na incorporação de bário foi observada, com valores de D_{Ba} crescendo de 0,22 para 1,71. Este comportamento sugere que o provimento de uma maior área superficial de substrato puro de $CaCO_3$ forneça mais locais disponíveis para incorporação de bário na estrutura do cristal, do que quando o crescimento do cristal é feito sobre camadas que já contenham bário incorporado. Outra hipótese é que o aumento da área superficial de cristais no processo de semeadura intensifique o efeito da adsorção do bário em calcita, fazendo que tal mecanismo seja somado ao de incorporação de bário durante o crescimento dos cristais.

7 Estudo de efluente real

7.1 Síntese

Processos de remoção de bário foram examinados em bateladas com efluentes reais provenientes de alimentação e de concentrado de eletrodialise (EDR). O uso do efluente real permitiu uma análise de possíveis influências causadas por uma matriz aquosa complexa, contendo matéria orgânica, aditivos anti-incrustantes e diversos íons. Foram considerados os processos de (i) dessupersaturação de BaSO_4 ; (ii) precipitação de CaCO_3 por abrandamento e (iii) dessupersaturação de BaSO_4 associada ao processo de precipitação de CaCO_3 . Enquanto o processo de dessupersaturação foi realizado apenas com variações nas cargas de sementeira de BaSO_4 ; as bateladas de precipitação de CaCO_3 foram realizadas com alterações na carga de sementes de CaCO_3 e nas adições de base não carbonatada, base carbonatada e sulfato. Na proposta de dessupersaturação de BaSO_4 associada ao processo de precipitação de calcita, também foi realizada a adição de sementes de BaSO_4 , somada à sementeira de calcita e à dosagem de base não carbonatada e, em alguns casos, de sulfato.

7.2 Metodologia

Nas bateladas de precipitação, utilizaram-se efluentes aquosos da Refinaria de Petróleo Gabriel Passos (REGAP), provenientes: (i) da alimentação e (ii) do concentrado salino da eletrodialise reversa - EDR (presente no tratamento terciário). Ambos os pontos de amostragem são posteriores aos processos de tratamento primário e secundário, construídos por: separador API, flotador, lagoas de aeração (de mistura completa e facultativa aerada), biodiscos e clarificador.

Na Tabela 7.1, encontram-se valores de pH, sólidos totais dissolvidos (STD) e concentrações iônicas nas correntes de alimentação e de concentrado salino da EDR. A determinação de pH foi realizada por medições com pHmetro (Schott - lab 850). As soluções de calibração do eletrodo do pHmetro foram padrões com $\text{pH}=4.00 (\pm 0.05)$, $\text{pH}=7.00 (\pm 0.05)$ e $\text{pH}=9.00 (\pm 0.05)$ (Synth). A determinação das concentrações dos elementos foi realizada por análise espectroscopia de plasma (ICP- OES Spectro Arcos ou ICP Spectroflame). As concentrações de bicarbonato (HCO_3) e carbonato (CO_3), foram determinadas por titulação com ácido sulfúrico (0,01 M, Synth,) de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

Tabela 7.1: Efluente real proveniente de alimentação e de concentrado de EDR

Analito	Alimentação de EDR		Concentrado de EDR	
	mg/L	mol/L	mg/L	mol/L
Ba	0,226	1.646×10^{-6}	0,326	$2,374 \times 10^{-6}$
Ca	64,00	$1,597 \times 10^{-3}$	188,0	$4,691 \times 10^{-3}$
K	12,15	$3,108 \times 10^{-4}$	52,71	$1,348 \times 10^{-3}$
Mg	9,240	$3,802 \times 10^{-4}$	33,85	$1,393 \times 10^{-3}$
Na	449,85	$1,957 \times 10^{-2}$	1680,6	$7,310 \times 10^{-2}$
P	0,29	$9,363 \times 10^{-6}$	0,570	$1,840 \times 10^{-5}$
SO₄	132,12	$1,375 \times 10^{-3}$	324,36	$3,377 \times 10^{-3}$
Si	5,05	$1,799 \times 10^{-4}$	6,74*	$2,400 \times 10^{-4}$
Sr	1,90***	$2,168 \times 10^{-5}$	5,65	$6,448 \times 10^{-5}$
HCO₃	50,64	$8,300 \times 10^{-4}$	242,84	$3,980 \times 10^{-3}$
CO₃	24,00	$4,000 \times 10^{-4}$	0	0
Cl	694,76**	$1,960 \times 10^{-2}$	2690,12**	$7,588 \times 10^{-2}$
TDS	2717,1	$4,649 \times 10^{-2}$	9917,9	$1,697 \times 10^{-1}$
pH	9,20		8,15	

Fonte: Própria autora (2019)

* estimado a partir de amostra similar; ** estimado por balanço de cargas; *** estimado a partir do concentrado considerando um fator de concentração de 2,97.

7.2.1 Caracterização de sementes

CaCO₃ (P.A. 99,14%) e BaSO₄ (98.04%) foram usados como sementes nas bateladas. A área superficial específica média das partículas de BaSO₄ e CaCO₃ foram estimadas, respectivamente, em $8,33 \times 10^{-11}$ e $1,42 \cdot 10^{-11} \text{m}^2$ a partir de imagens (Figura 7.1) obtidas com Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (JEOL, JSM-7401F).

Figura 7.1: Microscopia eletrônica de varredura de sementes de BaSO_4 (1ª linha) e CaCO_3 (2ª linha) com dois aumentos.

Fonte: Própria autora (2019)

7.2.2 Dessupersaturação de BaSO_4

Foi empregado um reator de vidro em formato cilíndrico com fundo abaulado, com volume de 1 litro, com 10 cm de diâmetro. A temperatura do sistema foi mantida a 25 °C ($\pm 1\%$), com auxílio de um banho termostático (Quimis - Q214S) com circulação de água através da camisa externa do reator. Um propulsor do tipo âncora com 4 pás de alumínio com 50 mm de diâmetro (IKA - 0741000) proporcionou agitação e suspensão de sólidos no interior do reator, sendo movido por um agitador mecânico digital (IKA – RW20.N) a uma velocidade de 300 rpm.

Os ensaios de precipitação foram conduzidos em batelada. O reator permaneceu tampado, sendo preenchido com 500 mL da solução de alimentação da EDR. Adicionou-se ao reator suspensões de cristais de BaSO_4 em 0,6 ou 3 mL de água destilada para formar suspensões no reator com 1 ou 10 g/L de cristais de BaSO_4 , respectivamente. Os cristais eram

previamente envelhecidos, sendo colocados em água destilada por 24h. Logo após a adição da suspensão, o agitador mecânico foi imediatamente ligado, marcando o início da reação.

Durante o experimento, amostras de 10 mL de suspensões de cristalização foram recolhidas manualmente, com o auxílio de seringas descartáveis (10 mL Procare). As seringas foram conectadas a filtros descartáveis (GVS) de acetato de celulose de 25 mm de diâmetro e com um tamanho de poro de 0,20 μm . Os primeiros 2 mL de filtrado foram rejeitados e os 8 mL restantes foram armazenados em tubos falcon (15 mL). Cada amostra foi, então, acidificada por adição de duas gotas de ácido nítrico concentrado (Synth, P.A. 65%). As concentrações de cálcio e de bário remanescentes em solução ao longo do tempo foram determinadas por análise quantitativa feita por Espectrofotometria de Plasma Acoplado Indutivamente (SpectroFlame) de acordo com o Método EPA 200.8. Os valores para a razão de saturação, S_{BaSO_4} , foram calculados pelo software Visual MINTEQ®.

7.2.3 Precipitação de CaCO_3

A unidade de escala de bancada para precipitação em batelada compreendeu um reator de vidro cilíndrico vertical (250 mL), agitado e termicamente equilibrado a 25°C por um agitador magnético com aquecimento (Quimis - Q261-12) e tampado com parafilme. Inicialmente, o reator de vidro foi preenchido com 250 mL da solução de alimentação ou de concentrado da EDR. Em alguns casos, foram adicionadas ao reator suspensões contendo CaCO_3 previamente envelhecido (por 24h) em 0,6 e 3 mL água destilada, respectivamente, para formar suspensões no reator com 1 e 10g/L de partículas de CaCO_3 . O início da reação foi marcado pela adição de solução de NaOH (1M- Nalgon) com uma micropipeta (100 μL Sartorius-Proline Plus). Em bateladas realizadas com adição de base carbonatada, 1 mL de solução de Na_2CO_3 (1,5 M) foi adicionada.

Nas bateladas de dessupersaturação com BaSO_4 associada à precipitação com CaCO_3 , foram realizadas sementeiras tanto de CaCO_3 quanto de BaSO_4 . Suspensões de sementes (com BaSO_4 envelhecido por 24h em 0,6 mL de água destilada) foram adicionadas ao reator para formar uma suspensão do reator de 1 g/L imediatamente após a adição da solução de NaOH. Algumas vezes, 1 mL de solução de Na_2SO_4 foi adicionada.

As reações foram monitoradas com um pHmetro (Schott - lab 850). Uma amostra de 10 mL de suspensão foi recolhida após decorridos 20 minutos do início da reação. O procedimento de amostragem, estocagem e análise se deu conforme descrito acima. Nos experimentos não semeados, os valores de concentração de bário e cálcio no sólido foram

obtidos por análise de ICP do sólido (precipitado). Para este fim, após a reação, a suspensão total foi filtrada sob vácuo em um filtro de poros de 0,22 µm (Millipore) e as partículas retidas foram enxaguadas com água destilada saturada em CaCO₃, secas em estufa (50 °C). Cerca de 5 mg do sólido seco foi dissolvidas em 9 mL de água destilada acidificada com duas gotas de HNO₃ (14 M). Esta solução foi armazenada em tubos falcon antes de ser encaminhada para análise quantitativa por ICP.

O coeficiente de partição (D_{Ba}) do íon livre Ba²⁺ em uma solução aquosa contendo calcita foi calculado pela Equação 7.1, em que $X_{BaCO_3(s)}$ e $X_{CaCO_3(calcita)}$ são as frações molares de BaCO_{3(s)} e CaCO₃ (calcita) na fase sólida resultante da substituição isomórfica de Ca²⁺ por Ba²⁺ no retículo cristalino da calcita precipitada. As atividades dos íons Ba²⁺ e Ca²⁺ em solução ($a_{Ba^{2+}}$ e $a_{Ca^{2+}}$, respectivamente) foram calculadas pelo *software* OLI Studio ®. A razão molar das atividades Ba/Ca média em solução foi calculada pela Equação 7.2, onde os subscritos *i* e *f* representam as condições inicial e final da reação, que se referem ao tempo de reação $t_i = 0$ e $t_f = 20$ min, respectivamente.

$$D = \frac{X_{BaCO_3(s)}/X_{CaCO_3(calcita)}}{a_{Ba^{2+}}/a_{Ca^{2+}}} \quad (7.1)$$

$$a_{Ba^{2+}}/a_{Ca^{2+}} = \left(a_{Ba^{2+}_i}/a_{Ca^{2+}_i} + a_{Ba^{2+}_f}/a_{Ca^{2+}_f} \right) / 2 \quad (7.2)$$

Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (SEM-JEOL, JSM-7401F) e difração de raios X (DRX-Rigaku, Miniflex) foram utilizadas para análise da forma e da composição do precipitado, respectivamente. DRX foi realizada com velocidade de varredura acima de 2°/min, no intervalo de 3° a 90° e com uma amostragem de 0,02°. O reconhecimento das fases cristalinas do CaCO₃ precipitado foi realizado comparando os padrões de difração com os dados de Dickinson e McGrath (2001).

7.2.4 Condições experimentais

A Tabela 7.2 mostra as condições iniciais das bateladas de dessupersaturação (bateladas A e B) e de precipitação (demais bateladas). Os dados da tabela incluem a origem do efluente (alimentação ou concentrado de EDR); semeadura de calcita e BaSO₄; concentrações iniciais de OH, SO₄ e CO₃ logo após a adição de NaOH, Na₂SO₄ e Na₂CO₃; pH inicial (maior valor medido após a adição de reagente alcalino), e razões de supersaturação

para CaCO_3 (calcita) e BaSO_4 no início e após 20 minutos de reação (inicial e final). As razões de supersaturação foram calculadas usando o aplicativo OLI *Studio*®, considerando os pHs inicial e final.

Tabela 7.2: Condições iniciais de batelada, com origem do efluente (alimentação, alm., ou concentrado, conc., de EDR); concentrações de sementes de BaSO_4 e CaCO_3 ; concentrações de álcalis, sulfato e carbonato e razões de supersaturação inicial / final para BaSO_4 e CaCO_3 .

Ref	Origem	Semente BaSO_4 (mg/L)	Semente calcita (mg/L)	OH (10^{-3}M)	SO ₄ (10^{-3}M)	CO ₃ (10^{-4}M)	pH inicial	S _{BaSO4}		S _{CaCO3}	
								inicial	final	inicial	final
A	Alm.	1	0	0	1,375	4	9,20	2,45	1,18	3,99	3,98
B	Alm.	10	0	0	1,375	4	9,20	2,45	1,06	3,99	3,89
C	Alm.	0	1	142	1,375	4	10,50	2,39	2,08	7,83	6,61
C'	Conc.	0	1	596	3,377	4	10,56	3,06	2,07	15,45	5,83
D	Alm.	0	10	142	1,375	4	10,64	2,39	1,18	7,94	4,56
D'	Conc.	0	10	596	3,377	4	10,60	3,06	1,71	15,38	7,29
E	Alm.	0	0	142	1,375	4	11,43	2,34	1,99	8,41	4,37
E'	Conc.	0	0	596	3,377	4	11,56	3,03	1,95	15,92	5,72
F	Alm.	0	1	142	1,375	4	11,40	2,35	1,77	8,41	4,50
G	Alm.	0	1	142	1,375	4	9,50	2,44	2,21	5,09	4,52
H	Alm.	1	1	142	1,375	4	10,50	2,39	1,14	7,86	5,62
H'	Conc.	1	1	596	3,377	0	10,55	3,06	1,36	15,29	5,05
I	Alm.	0	1	142	11,37	4	10,51	5,34	4,91	6,38	5,87
I'	Conc.	0	1	596	13,37	4	11,00	5,42	3,93	14,45	7,88
J	Alm.	0	1	0	1,375	64	10,64	1,91	0,59	13,66	4,08
J'	Conc.	0	1	398	3,377	64	10,58	2,82	0,86	21,01	4,32
K	Alm.	1	1	142	11,37	4	10,62	5,33	1,51	6,51	6,00
K'	Conc.	1	1	596	13,37	4	10,50	5,45	1,61	13,90	4,70

Fonte: Própria autora (2019)

7.3 Resultados

7.3.1 Dessupersaturação de BaSO_4

A remoção de bário dissolvido pela inserção de sementes de BaSO_4 (bateladas A e B) ocorreu na matriz aquosa da alimentação da EDR, em ausência de correção de pH (sem adição de base). A Figura 7.2 traz a porcentagem de remoção de bário e cálcio após 20 min de reação. Pode-se observar que a exclusiva adição de sementes de BaSO_4 permitiu remoção de 77 a 81% dos íons bário dissolvidos em solução para respectivamente 1 e 10g/L de semente. Tal elevada remoção de bário do efluente real não foi igualmente verificada na matriz de

precipitação sintética do Capítulo 6 (constituído apenas por Ba, SO₄, Cl, Na e Ca), onde a presença do íon estranho cálcio inibiu a remoção de bário. No efluente real, por outro lado, impurezas (Tabela 1), como íons diversos, matéria orgânica e reagentes anti-incrustantes, reduziram o efeito inibidor do íon cálcio possivelmente por complexação do mesmo. Jones *et al.* (2004-a) dão suporte a esta hipótese ao relatarem que aditivos orgânicos anti-incrustantes (fosfonato, carboxilato e fosfonato com álcool) promovem a complexação de íons cálcio, facilitando a formação de cristais de BaSO₄. Benton *et al.* (1993) e Collins (1999) obtiveram resultados similares ao analisarem reagentes fosfonados e ácido poliaspárico, respectivamente. Também se constatou que não houve remoção de cálcio para 1g/L de sementes, enquanto que para 10g/L, a remoção foi de 4%, como será discutido adiante.

Figura 7.2: Remoção dos íons bário (■) e cálcio (□) em matriz de alimentação da EDR com adição de 1 e 10 g/L de sementes de BaSO₄.

Fonte: Própria autora (2019)

Ainda em relação às bateladas A e B, a Figura 7.3a mostra a concentração de bário e cálcio solúveis em função do tempo de dessupersaturação. A presença de sementes de BaSO₄ garantiu rápida remoção de bário dissolvido. Em apenas 30s de reação, a concentração inicial de bário de 226 µg/L baixou para 68 e 40 µg/L, com adições 1 e 10 g/L de semente de BaSO₄, respectivamente. Para 1 g/L de semente de BaSO₄, a supersaturação inicial de 2,45 foi diminuindo ao longo da reação, alcançando a supersaturação residual de 1,14 após 21 horas de reação (Figura 7.3b). Para 10g/L, a dessupersaturação foi rápida, atingindo a vizinhança do equilíbrio químico ($S=1,00$) após 30 segundos de reação. Após cerca de 60 min, porém, notou-se o surgimento de uma supersaturação residual, que perdurou até o fim do monitoramento do experimento, apresentando $S=1,05$ após 23 horas de reação. O pequeno

aumento da concentração de bário em solução ocorreu simultaneamente com uma redução da concentração de cálcio solúvel, que baixou de 64 mg/L para 58 mg/L após 23 horas de reação. Tal comportamento sugere substituição isomórfica dos íons bário pelos íons cálcio, que segundo Lorens *et al.* (1981), podem ocorrer em solução saturada pelo fenômeno da recristalização, que neste caso consiste na dissolução de cristais menores de BaSO_4 e na recristalização em partículas maiores de uma solução sólida. Para 1 g/L de sementes de BaSO_4 , a concentração de cálcio manteve-se inalterada ao longo da reação.

Figura 7.3: Bateladas A e B em matriz de alimentação da EDR sob adição de sementes de BaSO_4 . Cálcio e bário dissolvidos em solução (a) e razão de saturação de BaSO_4 ao longo do tempo (b). Bário (●) e Cálcio (○) com 1 g/L de semente. Bário (◆) Cálcio (◇) com 10 g/L de semente. Concentrações iniciais de 0,226 mg/L Ba e 64,00 mg/L Ca.

Fonte: Própria autora (2019)

7.3.2 Precipitação de CaCO_3

7.3.2.1 Análise do sólido precipitado

A Figura 7.4 apresenta microscopia eletrônica de varredura dos sólidos precipitados em matriz aquosa de alimentação e de concentrado de EDR. As partículas formadas são aglomerados de cristais primários facetados (lisos). Quanto maior a concentrações de íons presentes em solução, maior a aglomeração de cristais primários: Na 2ª linha, os aglomerados são formados por um maior número de cristais primários que na 1ª linha. Além disso, na 2ª

linha os cristais primários que constituem os aglomerados são menores que nos aglomerados da 1ª linha.

Figura 7.4: Precipitado da alimentação de EDR em pH=11.43 (1ª linha). Precipitado em concentrado de EDR com em pH=10,56 (2ª linha).

Fonte: Própria autora (2019)

A Figura 7.5 mostra análises de difração de raios-X para sementes de CaCO_3 (1ª linha), para os sólidos precipitados a partir da alimentação da EDR (2ª linha) e para o concentrado da EDR (3ª linha). Os espectros são semelhantes e correspondem ao padrão característico da calcita, polimorfo mais estável de CaCO_3 . Compostos de bário não foram detectados em virtude de suas baixas concentrações.

Figura 7.5: Sementes de CaCO_3 , (1ª linha), precipitado da alimentação de EDR em $\text{pH}=11,43$ (2ª linha), precipitado em concentrado de EDR em $\text{pH}=10,56$ (3ª linha).

Figura 7.6: Espectros de difração de raios-X em pó dos polímeros puros como sintetizados de carbonato de cálcio. A análise dos dados dos espectros baseou-se nos picos a $25,0^\circ$, $29,5^\circ$ e $45,9^\circ$ 2θ para vaterita, calcita e aragonita, respectivamente.

Fonte: Dickinson e McGrath (2001)

7.3.2.1 Correção de pH em presença de sementes de CaCO_3

A precipitação de carbonato de cálcio foi empregada para remoção de cálcio e bário. A ideia é que o aumento do pH promova a precipitação do carbonato de cálcio e que o bário seja incorporado a ele por substituição isomórfica. A Figura 7.7 mostra a razão entre os íons bário e cálcio removidos após 20 minutos de reação. Utilizaram-se matrizes aquosas provenientes tanto da alimentação quanto do concentrado da EDR. O aumento proporcional do bário removido em relação a calcita precipitada confirma a incorporação do íon “ Ba^{2+} ” no CaCO_3 sólido.

Figura 7.7: Bário dissolvido removido da solução em função do CaCO_3 precipitado.

Fonte: Própria autora (2019)

A Figura 7.8-a mostra a porcentagem de remoção de bário e cálcio da alimentação da EDR após 20 minutos de reação. As bateladas foram realizadas com 1g/L de sementes de CaCO_3 . Para os pHs iniciais de 9,5; 10,5 e 11,4 (bateladas C, F e G respectivamente), a remoção do bário foi de 19 a 49%, enquanto que a remoção de cálcio foi de 5 a 46%. Apesar de as remoções de ambos os íons se intensificarem com a elevação do pH inicial, a remoção do bário aumentou apenas 2,6 vezes, enquanto que a remoção de cálcio aumentou 9,2 vezes, resultando em uma inesperada diminuição de 4,1 vezes no coeficiente de distribuição de bário em calcita (Figura 7.8-b). Tal comportamento difere do observado em efluente sintético, no qual a variação de pH não teve considerável influência no D_{Ba} aparente em calcita e vaterita. Sugere-se que o aumento do pH, e consequentemente, da taxa de crescimento da calcita, tenha reduzido a incorporação de íons estranhos menores que o cálcio presentes em efluente real, conforme relatado por Lorens *et al.* (1981), e que este efeito tenha desestimulado a incorporação do íon bário em calcita. Brečević *et al.* (1996) relatam que em ausência de Mn^{2+} , menos que o dobro da quantidade de Pb^{2+} e menos que o triplo da quantidade de Mg^{2+} tenham incorporado em vaterita, em comparação com experimentos em que a inclusão do íon Mn^{2+} em vaterita também tenha ocorrido. Deste modo, constata-se que a composição da matriz aquosa tenha elevada influência na incorporação de íons estranhos em minerais de CaCO_3 . Não se encontrou na literatura nenhuma informação referente à incorporação do elemento bário em função da inclusão de outros cátions ou ânions. A possibilidade de maior formação de complexos iônicos (como $\text{BaSO}_{(\text{aq})}$) a pH alto interferir no D_{Ba} da calcita foi desconsiderada, uma vez que as atividades química dos íons livres Ba^{2+} e Ca^{2+} em solução foram adotadas no cálculo de D_{Ba} .

Figura 7.8: Remoção dos íons bário (■) e cálcio (□) em diferentes pH's (a) e coeficiente de partição, D_{Ba} , em função da supersaturação do CaCO_3 (b). Experimentos com pH inicial de 9,5 (x); 10,5 (▲) e 11,4 (✱) e adição de 1g/L de semente de CaCO_3 . Bateladas com alimentação da EDR.

Fonte: Própria autora (2019)

7.3.2.2 Adição de CO_3 na presença de sementes de CaCO_3

Para maximização da remoção do íon cálcio da matriz aquosa, presente em excesso estequiométrico de 23% em relação aos carbonatados, adicionou-se carbonato extra. Esperava-se, também, que o efeito benéfico da remoção de cálcio repercutisse em um aumento da remoção de bário. A adição de carbonato, na forma de 6 mM de Na_2CO_3 , visou promover a elevação desejada de pH, sem necessidade de outra base. A Figura 7.9-a mostra a porcentagem de remoção dos íons bário e cálcio da alimentação da EDR, em presença de 1g/L de sementes de CaCO_3 , para os experimentos realizados com adição de carbonato e com adição de base não carbonatada (bateladas J e C, respectivamente). Tanto a remoção de bário quanto a de cálcio aumentaram com a adição de carbonato, indo de 27 para 91% para o bário e de 14 para 91% para o cálcio. Apesar da alta remoção de bário, a adição de carbonato proporcionou queda de 2,1 vezes na incorporação de bário no sólido precipitado (Figura 7.9-b). Mais uma vez, o aumento da supersaturação inicial de CaCO_3 e, portanto, da taxa de crescimento da calcita reduziu a incorporação de bário, fato já verificado com o aumento do pH, na Figura 7.8-a.

Figura 7.9: Remoção dos íons bário (■) e cálcio (□) em base carbonatada e não-carbonatada. (a) e coeficiente de partição, D_{Ba} , em função da supersaturação do BaSO_4 (b). Experimentos sem (▲) e com adição 6 mM de carbonato (◆). Bateladas com alimentação da EDR em pH inicial de 10,6.

Fonte: Própria autora (2019)

A Figura 7.10 mostra resultados de experimentos similares aos experimentos C e J, mas empregando o concentrado salino da EDR (bateladas C' e J', respectivamente), isto é, sem e com adição extra de 6 mM de carbonato, na presença de 1g/L de sementes de CaCO_3 .

Assim como para alimentação da EDR, no concentrado salino as remoções de bário e de cálcio aumentaram com a adição de carbonato, indo de 61 a 92% para o bário e de 62 a 95% para o cálcio. Também se observou diminuição na incorporação do bário no sólido, desta vez de 1,3 vezes (Figura 7.10-b).

Figura 7.10: Remoção dos íons bário (■) e cálcio (□) em base carbonatada e não-carbonatada (a) e coeficiente de partição, D_{Ba} , em função da supersaturação do $BaSO_4$ (b). Experimentos sem (▲) e com adição 6 mM de carbonato (◆). Bateladas com concentrado da EDR, em pH inicial de 10,6.

Fonte: Própria autora (2019)

Com a adição extra de carbonato, a remoção de bário e de cálcio atingiram valores superiores a 90% tanto na alimentação quanto no concentrado salino da EDR. Também na alimentação e no concentrado da EDR, a remoção de bário ocorreu até $S_{BaSO_4 \text{ final}} < 1$ (Tabela 7.2), ou seja, até valores de subsaturação do $BaSO_4$, indicando que a incorporação de bário com adição de carbonato foi mais eficaz que o processo de dessupersaturação. Cabe ressaltar, porém, que o coeficiente de partição do bário foi maior para a alimentação sem a adição de carbonato.

A batelada *E*, realizada em ausência de sementes e pH de 11,4, é comparada ao experimento *G*, de mesmo pH e sementeira de 1g/L de $CaCO_3$ (Figura 7.11). A adição de sementes proporcionou um aumento de 36 para 49% da remoção de bário, enquanto a remoção de cálcio praticamente se manteve (46 a 48%), conduzindo a um aumento de 1,6 no D_{Ba} (Figura 7.11-b). O fato de a remoção de cálcio não ter sido influenciada pela presença de sementes pode ser devido à ocorrência de nucleação espontânea, fato passível de ocorrer em elevadas supersaturações (obtidas em pH alto) e baixas concentrações de sementes. A

semeadura, no entanto, proporcionou aumento da área superficial das partículas de calcita, estimulando a incorporação de bário nas camadas próximas a substrato puro de CaCO_3 ou fornecendo mais locais disponíveis para incorporação de bário em processos adsorptivos, que podem estar ocorrendo concomitantemente com o mecanismo de substituição isomórfica do cálcio pelo bário. Aumentando a superfície de CaCO_3 , reduz-se, também, possíveis efeitos limitantes da incorporação de bário em calcita por elementos estranhos.

Figura 7.11: Remoção dos íons bário (■) e cálcio (□) com e sem semeadura (a) e coeficiente de partição, D_{Ba} , em função da supersaturação do BaSO_4 (b). Experimentos sem semeadura (■) e com 1g/L de sementes de CaCO_3 (*). Bateladas com alimentação da EDR em pH inicial de 11,4.

Fonte: Própria autora (2019)

As bateladas C e D foram realizadas, respectivamente, com semeadura de 1 e de 10g/L de partículas de CaCO_3 em alimentação da EDR e pH de 10,6. Com o aumento de 1g/L para 10g/L da carga de sementes de CaCO_3 , houve elevação de 27 para 78% da remoção de bário e, de 14 para 40% da remoção de cálcio (Figura 7.12-a), conduzindo a um aumento de 2,5 vezes de incorporação de bário. A remoção de cálcio proporcional ao aumento da área superficial de sementes indica predomínio de mecanismos de crescimento do cristal em relação a processos de nucleação. Tal fato torna-se provável devido à maior concentração de sementes (10g/L) e menor pH, quando comparado aos experimentos anteriores (F e E).

Figura 7.12: Remoção dos íons bário (■) e cálcio (□) em diferentes sementeiras. (a) e coeficiente de partição, D_{Ba} , em função da supersaturação do $BaSO_4$ (b). Experimentos com sementeira de 1g/L (▲) e de 10g/L (△) de calcita. Bateladas com alimentação da EDR, em pH inicial de 10,6.

Fonte: Própria autora (2019)

A Figura 7.13 apresenta experimentos equivalentes aos realizados na Figura 7.12, porém em concentrado da EDR, de modo que a batelada C' seja equivalente à batelada C e a batelada D', à D. Com o aumento de 1 para 10 g/L da concentração de sementes de $CaCO_3$. Verificou-se uma elevação da remoção de bário de 61 para 73% e uma redução da remoção de cálcio de 62 para 53%. Desta forma, o aumento da carga de sementes de $CaCO_3$ conduziu à uma incorporação do bário na fase sólida de 1,8 vezes maior. A diminuição da precipitação de $CaCO_3$ com o aumento da adição de sementes pode indicar nucleação espontânea no concentrado da EDR, com adição de apenas 1g/L de sementes de $CaCO_3$. Aumentando a carga de sementes, é possível que o processo de nucleação espontânea tenha dado lugar ao crescimento dos cristais de sementes.

Figura 7.13: Remoção dos íons bário (■) e cálcio (□) em diferentes sementeiras. (a) e coeficiente de partição, D_{Ba} , em função da supersaturação do $BaSO_4$ (b). Experimentos com sementeira de 1g/L (▲) e de 10g/L (△) de calcita. Bateladas com concentrado da EDR, em pH inicial de 10,6.

Fonte: Própria autora (2019)

7.3.2.3 Dessupersaturação de $BaSO_4$ associada à precipitação de $CaCO_3$

A Figura 7.14-a mostra resultados de experimentos com a alimentação da EDR em presença de 1g/L de sementes de $CaCO_3$. Em comparação com o experimento base, C, uma dosagem de 10 mM de sulfato (batelada I) reduz tanto a remoção de bário quanto a de cálcio, baixando de 27 para 16% para o bário e de 14 para 6% para o cálcio. Espera-se que o sulfato adicionado tenha sido insuficiente para promover a precipitação espontânea do $BaSO_4$, por proporcionar uma razão de saturação ($S=5,34$) inferior ao limite de metaestabilidade do sal ($S=12,6$, conforme Capítulo 2). A presença de sulfato reduziu a precipitação de $CaCO_3$ para menos da metade. Este comportamento sugere uma possível tendência de envenenamento das camadas de crescimento do cristal de calcita em razão incorporação de sulfato. Segundo Vavouraki *et al.* (2008), a incorporação de sulfato ocorre no cristal de calcita, gerando camadas novas de crescimento mais espessas. Segundo os mesmos autores, o crescimento da calcita é alterado pela presença de sulfato, de modo que a sua cinética de crescimento diminui com o aumento da concentração de sulfato aquoso. A presença de sulfato também modifica o mecanismo de crescimento da calcita, à medida que novos núcleos crescem sobre os núcleos previamente existentes. Embora o sulfato tenha reduzido a remoção de bário, sua presença aumentou em 0,7 vezes o D_{Ba} em calcita (Figura 7.14-b), mostrando novamente que a incorporação de íons estranhos pode ter influência na inclusão de bário em calcita.

Em experimento sem dosagem de sulfato (batelada H), ao semear 1 g/L de BaSO_4 , juntamente com 1 g/L CaCO_3 , pôde-se observar a influência da dessupersaturação do BaSO_4 na remoção dos íons bário. Em relação ao cenário base, C, a remoção de bário aumentou de 27 para 79% em vista do crescimento dos cristais de BaSO_4 ; enquanto a remoção de cálcio aumentou de 14 para 27%. O aumento da remoção de cálcio com adição de BaSO_4 pode confirmar que o sulfato em solução esteja relacionado com o envenenamento da calcita. Nas mesmas condições iniciais da batelada H, realizou-se uma dosagem de 10 mM de sulfato (batelada K), que proporcionou aumento de remoção de bário para 92%, em virtude do efeito do íon comum na dessupersaturação de BaSO_4 . A remoção de cálcio novamente foi reduzida (em comparação à batelada H) com a adição de sulfato, indo para 6%, igualmente observado no experimento I, onde também se realizou adição de sulfato.

Figura 7.14: Remoção dos íons bário (■) e cálcio (□) (a) e coeficiente de partição, D_{Ba} , em função da supersaturação do BaSO_4 (b). Experimentos realizados sem (▲) e com adição de 10 mM de sulfato (◆). Os experimentos foram repetidos com sementeira de BaSO_4 . Bateladas com alimentação da EDR, 1g/L sementes de CaCO_3 e pH inicial de 10,6.

Fonte: Própria autora (2019)

A Figura 7.16 apresenta experimentos equivalentes aos realizados na figura anterior, porém com concentrado da EDR, de modo que as bateladas C', I', H' e K' sejam equivalente às bateladas C, I, H e K, respectivamente. Mais uma vez, notou-se que a adição de sulfato reduz tanto a remoção de bário quanto a de cálcio, baixando a primeira de 61 para 52% e a segunda de 62 para 47% (batelada I'). Neste caso, a adição de 10 mM de sulfato pode ter sido suficiente para promover a precipitação espontânea do BaSO_4 , já que a razão de saturação ($S=13,9$) ultrapassou a referência de zona de metaestabilidade da literatura ($S=10,2$). Caso não tenha ocorrido nucleação espontânea, a adição extra de sulfato permitiu, novamente, maior incorporação de bário, com elevação de 1,17 vezes de C' para I' (Figura 7.16-b).

Conforme já observado anteriormente (Figura 7.14), as sementeiras de BaSO_4 (1g/L) e CaCO_3 (1g/L) sem dosagem extra de reagente sulfato (batelada H'), aumentaram as remoções de bário (por dessupersaturação) e de cálcio em relação ao experimento base, indo de 61% para 83% e de 14 para 66%. A adição de sulfato em presença de sementes de BaSO_4 (batelada K') novamente aumentou a remoção de bário (92%) em relação à batelada H', em razão do efeito do íon comum no crescimento das sementes. A adição de sulfato mais uma vez reduziu a remoção de cálcio (em relação à batelada H'), indo de 67 para 64%.

Figura 7.16: Remoção dos íons bário (■) e cálcio (□) (a) e coeficiente de partição, D_{Ba} , em função da supersaturação do BaSO_4 (b). Experimentos realizados sem (▲) e com adição de 10 mM de sulfato (◊). Os experimentos foram repetidos com sementeira de BaSO_4 . Bateladas com concentrado da EDR, 1g/L sementes de CaCO_3 e pH inicial de 10,6.

Fonte: Própria autora (2019)

7.4 Conclusões

No processo de dessupersaturação de BaSO_4 , realizado exclusivamente pela adição de sementes de BaSO_4 , observou-se remoção de íons bário da solução, ratificando a observação empírica de que soluções reais encontram-se supersaturadas em bário. A depleção da supersaturação aumentou proporcionalmente à carga de sementes, fato constatado também por Kügler, Beibert e Kind (2016), em estudos de precipitação industrial de BaSO_4 . Uma carga de 10g/L de sementes permitiu aproximar a solução do equilíbrio químico após alguns segundos de reação. Após 1 hora de reação, porém, observou-se um aumento da supersaturação residual, enquanto se verificou a diminuição da concentração do íon cálcio em solução. Tal efeito é um indicador de substituição isomórfica do íon bário pelo cálcio, que pode ter ocorrido durante o fenômeno de recristalização, que consistem na dissolução de cristais

menores em soluções saturadas e na recristalização em partículas maiores de uma solução sólida.

Enquanto a presença de íons cálcio em efluente sintético dificulta e/ou impede o processo de dessupersaturação de BaSO_4 (Capítulo 6), a dessupersaturação em matriz real (com presença conjunta de cálcio, aditivos orgânicos e outros íons) pôde ser realizada com eficiência, devido provavelmente à complexação dos íons cálcio por aditivos orgânicos. Comportamentos semelhantes foram constatado por Jones *et al.* (2004-a), Collins (1999) e Benton *et al.* (1993) em estudos de aditivos anti-incrustantes em presença de Ca^{2+} na precipitação de BaSO_4 .

Em processos de precipitação de CaCO_3 , que ocorreram sob correção de pH, a remoção de bário da solução mostrou-se proporcional à formação de calcita, indicando consistência com o mecanismo de incorporação do íon bário na calcita. Assim sendo, a remoção do íon bário foi intensificada com elevação de pH e adição de base carbonatada. Conclui-se que, em efluentes com déficit de carbonato em relação à presença de cálcio, a adição de base carbonatada torna-se uma boa opção para remoção tanto de íons que provocam dureza na água quanto do elemento bário, cuja depleção pode ocorrer além da solubilidade do BaSO_4 . O coeficiente de distribuição de bário na calcita, no entanto, mostrou-se, inversamente proporcional ao aumento da supersaturação inicial do CaCO_3 (causadas pela adição de base carbonatada e pelo aumento do pH). Tal fato inesperado sugere que o aumento da taxa de crescimento da calcita (proporcional a supersaturação) reduza incorporações de íons estranhos que tenham raios iônicos menores que o Ca^{2+} , conforme Lorens (1998), de modo que a redução na inclusão destes íons no retículo cristalino da calcita pode ter limitado a incorporação de bário. Estudos adicionais são necessários para avaliar influências de íons estranhos na incorporação de Ba^{2+} em calcita.

A adição de sulfato (10 mM) reduz a precipitação de CaCO_3 , baixando consequentemente a remoção de bário. Em estudos de Vavouraki *et al.* (2008), a incorporação do sulfato em calcita mostrou potencial de envenenamento no processo de crescimento do cristal, reduzindo sua cinética de crescimento. O coeficiente de distribuição de bário, no entanto foi diretamente proporcional à adição de sulfato, o que reforça a teoria de que a inclusão de alguns íons estranhos em calcita seja diretamente proporcional à incorporação do bário. Tal fato também poderá ser elucidado em experimentos futuros de estudo de incorporação de bário em calcita na presença de íons estranhos.

A semeadura de calcita no processo de precipitação proporcionou aumento da remoção de íons bário. Também houve aumento do coeficiente de distribuição de bário em calcita com

o processo de semeadura. O provimento de sementes pode ter estimulado a incorporação de bário nas camadas próximas a substrato puro de CaCO_3 ou, fornecido mais locais disponíveis para incorporação de bário em processos adsortivos, que podem ter ocorrido simultaneamente com o processo de substituição isomórfica do íon cálcio pelo bário). Aumentando a superfície de CaCO_3 , reduz-se, também, possíveis efeitos limitantes da incorporação de bário em calcita por elementos estranhos.

Por fim, o processo de dessupersaturação de BaSO_4 associado à precipitação de CaCO_3 ocorreu mediante elevação do pH em presença de sementes de BaSO_4 e CaCO_3 . Tal processo foi eficiente nas remoções tanto de bário quanto de cálcio. Ao se aliar adição de 10 mM reagente sulfato, houve aumento da remoção de bário e redução da remoção de cálcio. O processo de dessupersaturação associado à precipitação, no entanto, pode ser substituído pelo processo precipitativo com base carbonatada, que apresenta resultados mais eficientes quanto à remoção de íons e consumo de reagentes químicos.

8 Análise de Ciclo de vida

Em um processo de reúso industrial de água com zero de descarga de líquido (ZLD), é normalmente necessária uma etapa de separação por membrana, seguida por processos de evaporação e cristalização. Propõe-se aqui maximizar a conversão de água na operação com membranas de osmose inversa (OI), visando reduzir os custos econômicos e ambientais associados. Com base em uma planta de dessalinização de efluentes de refinarias de petróleo, três cenários virtuais foram propostos. Uma recuperação de 59% de água na etapa de OI (cenário padrão SI) foi elevada para 89,3% com uma pré-etapa de dessuperturação de BaSO_4 (SII). Adotando também uma precipitação química semeada para remoção adicional de bário, cálcio e sílica, obteve-se uma recuperação de água de 96,3% (SIII). Os efeitos ambientais inerentes a cada rota tecnológica foram comparativamente medidos através de uma análise de ciclo de vida com categorias de impacto de: demanda de energia primária (PED), mudança climática (CC), depleção de água (WD) e ecotoxicidade de água doce (FEC). Além disso, uma análise econômica foi delineada considerando os gastos de instalação e operação da planta de dessalinização.

8.1 Metodologia

8.1.1 Cenários propostos

Propõe-se a recuperação de água de um efluente de refinaria de petróleo que já tenha sido submetido a tratamento primário e secundário, adquirindo qualidade adequada para lançamento em um corpo de água, mas não para reúso industrial em reposição de torre de resfriamento. Como o processo de OI demanda baixo consumo de energia quando comparado a processos evaporativos, opções de precipitação foram progressivamente aplicadas para aumentar a recuperação de água na operação de OI, o que concomitantemente reduziu a carga térmica das etapas de evaporação e cristalização.

O cenário SI (Figura 1A) representa o caso base, onde a recuperação de água na OI está limitada a 59% para evitar incrustação de BaSO_4 que, danificaria o equipamento de separação. O influente com 0,19% de salinidade recebe dosagem de 4 ppm do anti-incrustante EDTA (ácido etilenodiaminotetracético). A corrente de concentrado formada na OI, com cerca de 0,47% de salinidade, é concentrada até 6,5% em um evaporador de vapor comprimido (VC) de seis estágios, produzindo adicional água de reúso. A salmoura resultante

é enviada a um cristalizador de VC onde a água remanescente é recuperada e uma pequena quantidade de resíduo sólido particulado é gerada. O resíduo sólido é separado do líquido e descartado.

No cenário SII, a recuperação da água no processo de OI é elevada a 89,3%, aplicando uma etapa de dessupersaturação BaSO_4 a montante da operação de OI. O dessupersaturador é um vaso agitado com sementes de sulfato de bário, no qual o resíduo sólido é anualmente descartado. O fluxo de saída do dessupersaturador recebe 4 ppm de dosagem do anti-incrustante EDTA antes de entrar no primeiro processo de separação por membrana (OI-I), que opera com 75,1% de recuperação de água. O concentrado da OI-I alimenta uma segunda osmose inversa (OI-II), cuja recuperação de água se limita a 57,2%, devido a riscos de incrustação de sílica (SiO_2). O efluente gerado, com 1,76% de salinidade é tratado em um evaporador de VC de dois estágios e um cristalizador de VC de maneira semelhante ao cenário SI.

Uma recuperação de água de 96,3% é alcançada no cenário SIII (Figura 1-C). Como antes, o influente sofre a dessupersaturação de BaSO_4 e recebe 4 ppm de EDTA antes de entrar na OI-I. O Concentrado da OI-I (1,25% de salinidade), formado em operação com 85% de recuperação de água, é submetido à precipitação química, a fim de se remover componentes potencialmente incrustantes. Neste processo, óxido de cálcio (CaO) e sementes de calcita (CaCO_3) são adicionados ao reator agitado para remoção de íons cálcio e bicarbonato e também para co-precipitação de íons bário e estrôncio, enquanto o reagente MgSO_4 é dosado para remoção de Si como silicato de magnésio (antigorita), conforme indicado por Latour et al. (2016). Sementes a jusante do precipitador são decantadas, filtradas e recirculadas. Após a precipitação, o sobrenadante é acidificado com HCl para um pH de 8 e recebe nova dose de 3 ppm de anti-incrustante antes de entrar na OI-II, que opera com recuperação de 75,5% de água. A corrente de concentrado do O-II é tratada com evaporação de VC e cristalização de VC.

Figura 8.1: Reúso industrial de água com zero de descarte líquido. Cenários SI (a), SII (b) e SIII (c).

Fonte: Própria autora (2019)

8.1.2 Caracterização do influente

Os efluentes líquidos de uma refinaria de petróleo são tipicamente compostos por: purgas de torre de resfriamento e caldeira, águas residuais de processos, esgoto doméstico e água da chuva precipitada sobre áreas de unidades de processo. O efluente é coletado e enviado para uma estação de tratamento primário para remoção de sólidos suspensos e óleos/graxas, sendo processado em peneiras, tanques de sedimentação, separadores API e flotação com ar comprimido. A carga orgânica é removida em um tratamento secundário composto por lagoas de aeração, sistema de lodo ativado, clarificadores e lagoas de estabilização. A solução resultante contém principalmente sais inorgânicos dissolvidos e é o influente do presente estudo.

A composição do influente (Tabela 8.1, 2^a coluna) é um dado primário obtido de uma refinaria de petróleo brasileira. Os dados são valores aproximados de uma análise histórica de 2014 a 2015. Na quarta coluna, há frações de massa correspondentes de compostos hipotéticos formados pela combinação dos analitos. Os analitos ferro e alumínio, embora sejam de grande importância em PSM por OI, não constam neste trabalho, uma vez que o efluente de referência apresentou concentrações desprezíveis dos mesmos.

Tabela 8.1: Características do influente

Analitos	Concentração (ppm)	Componente i	$X_{efluente_i}$ (kg _i /Kg _{solução})
		H_2O	9,989E-01
Bário	0,30	$BaCl_2$	4,544E-07
Cálcio	53,11	$CaCl_2$	1,469E-04
Alumínio	<0,01	-	-
Estrôncio	1,32	$SrCl_2$	2,386E-06
Silício	7,33	SiO_2	1,566E-05
Ferro	<0,01	-	-
Magnésio	6,56	$MgCl_2$	2,567E-05
Sódio	254,68	$NaCl$	3,273E-04
Cloreto	385,43		
Bicarbonato	216,32	$NaHCO_3$	2,975E-04
Potássio	7,76	KCl	1,478E-05
Amônio	4,56	$(NH_4)_2HPO_4$	1,666E-05
Fosfato	2,12		
Nitrato	101,32	$NaNO_3$	1,387E-04
Sulfato	109,72	Na_2SO_4	1,620E-04
Fluoreto	0,20	CaF_2	4,105E-07
TDS	762,00 (ppm de NaCl)	TDS	0,115%
pH	7,30	pH	7,39

Fonte: Própria autora (2019)

8.1.3 Operação de dessupersaturação

Como o influente já está supersaturado em relação ao sulfato de bário, basta adicionar sementes de BaSO₄ para remover o bário por precipitação (fenômeno de dessupersaturação). Os compostos BaCl₂ e Na₂SO₄ no efluente reagem para formar NaCl solúvel e o sal pouco solúvel BaSO₄, que precipita (Equação 8.1).

A dessupersaturação permite uma remoção de 96% de bário. A modelagem termodinâmica da dessupersaturação de BaSO₄ foi realizada com o simulador OLI Studio®, considerando como dados de entrada a composição influente (Tabela 8.1). A quantidade de sólido precipitado e as concentrações iônicas na solução na saída da operação são calculadas considerando o equilíbrio termodinâmico (Figura 8.2Tabela 8.2).

Um reator agitado com decantador, também adotado por Rahardinto *et al.* (2010) na dessupersaturação do CaSO₄, opera com um tempo de residência do líquido de 5 minutos, conforme proposto no Capítulo 5. Cristais de sementes de BaSO₄ são suspensos no reator com uma concentração de 10g/L. O reator é projetado de tal maneira que o fluxo de saída é principalmente líquido: como a concentração de Ba no efluente está na faixa de ppm, os sólidos não saem do sistema de reação com frequência, portanto um tempo de residência de um ano é considerado (com reposição de sementes após este período). Um filtro prensa realiza a separação de partículas/líquido de forma completamente eficiente, para descarte em aterro apenas de sólido. Na corrente de saída de líquido do dessupersaturador, uma pequena quantidade de sólidos é retida por um filtro cartucho (com retenção de partículas micrométricas) e recirculada para o reator. Informações de processo, de equipamentos, assim como o consumo energético da operação se encontram na Tabela 8.2.

Tabela 8.2: Características da unidade de dessupersaturação em SII e SIII.

Características da unidade de dessupersaturação	
Reagentes químicos	
Sementes de BaSO ₄ (kg/h)	0,024
Corrente de alimentação	
Vazão (m ³ /h)	250,0
Bário (ppm)	0,600
Corrente de purificado	
Vazão (m ³ /h)	250,0
Bário (ppm)	0,022
Rejeito sólido	
BaSO ₄ (sementes + precipitado) (kg/h)	0,269
Equipamentos e acessórios	
Bomba de alimentação (Kw)	8,496
Reator agitado com decantador (m ³)	25,00
Aagitador do reator (Kw)	5,600
Filtro cartucho (m ²)	234,4
Bomba do filtro cartucho (Kw)	2,124
Filtro prensa (m ²)*	0,500
Consumo energético específico (Kwh/m ³)	0,065

*Considerado apenas em SII

8.1.4 Operação de Precipitação

No cenário SIII, uma etapa de precipitação é realizada pela adição de CaO e MgSO₄. O óxido de cálcio é adicionado para fornecer tanto alcalinidade, elevando o pH para 11 (adequado para remoção de silício) quanto para aproximar estequiometricamente a concentração de Ca²⁺ do bicarbonato presente no influente (para remoção dos íons HCO₃⁻ e Ca²⁺). Já a adição de MgSO₄ visa fornecer íons Mg²⁺ de acordo com a estequiometria da Equação 6, para remover o silício. A precipitação resulta na formação dos seguintes sais: CaCO₃ (Calcita), Ca₅(OH)(PO₄)₃ (hidroxiapatita), CaMg(CO₃) (dolomita) e Mg₄₈Si₃₂O₈₀(OH)₆₄ (antigorita). As reações podem ser representadas pelas Equações 8.2 a 8.6.

A operação de precipitação permite uma redução significativa da concentração de cálcio (96%), silício (94%), magnésio (99,9%) e carbonato (83%). A quantidade de sólido formado e a composição da solução na saída do precipitador (mostrados na Tabela 8.3) são calculados com o auxílio do *software* OLI Studio®, considerando o equilíbrio termodinâmico. A Tabela 8.3 também mostra os consumos específicos dos reagentes.

O carbonato de cálcio incorpora íons estranhos em sua rede cristalina durante sua formação, promovendo assim a remoção adicional de impurezas. Com base na equação para formação de solução sólida de Doerner e Hoskins (1925), Gabelich *et al.* (2011) correlacionaram a captação de íons Ba^{2+} e Sr^{2+} com a remoção de íons Ca^{2+} da solução (Equação 8.7). Usando a mesma equação, a remoção de bário e estrôncio aqui alcançada é de 99% e 98%, respectivamente. C representa as concentrações molares dos íons incorporados no precipitado de $CaCO_3$. Os subscritos e e i indicam o efluente e o influente do precipitador, respectivamente. K_C é um fator das espécies incorporadas no $CaCO_3$, onde $K_{Ba}=1,29$ e $K_{Sr}=0,81$.

$$\log([C]_e/[C]_i) = K_C \cdot \log([Ca^{2+}]_e/[Ca^{2+}]_i) \quad (8.7)$$

Para a reação de precipitação, um reator agitado com um tempo de residência de 20 minutos é usado. Sementes de calcita com uma concentração de 12,5 g/L, conforme indicado por Gabelich *et al.* (2007) e Rahaerdianto *et al.* (2007) ajudam a absorver vários componentes. Uma renovação anual de sementes é aplicada, contudo, a remoção de sólido formado é feita de forma contínua, uma vez que um fluxo relativamente alto de sólido é precipitado e dado que um processo de reposição natural de partículas, por nucleação secundária, é passível de ocorrer. Como antes, um filtro prensa separa partículas/líquido de forma completamente eficiente. Na saída de líquido do precipitador, uma pequena quantidade de sólidos na corrente de saída é retida por um filtro cartucho e recirculada. A Tabela 8.3 resume as principais informações do processo.

Tabela 8.3: Características da unidade de precipitação em SIII

Características da unidade de dessupersaturação	
Reagentes químicos	
Ca(OH) ₂ (kg/h)	19,34
MgSO ₄ (kg/h)	4,308
HCl (sol 53%) (Kg/h)	4,102
CaCO ₃ sementes (kg/h)	0,018
Corrente de alimentação	
Vazão (m ³ /h)	37,29
Salinidade (%)	1,282
Bário (ppm)	0,150
Cálcio (ppm)	198,7
Estrôncio (ppm)	14,57
Silício (ppm)	131,0
Magnésio (ppm)	56,29
Bicarbonato (ppm)	813,5
Corrente de purificado	
Vazão (m ³ /h)	37,26
Salinidade após adição de HCl (%)	1,189
Bário (ppm)	0,00138
Cálcio (ppm)	7,873
Estrôncio (ppm)	0,3238
Silício (ppm)	8,2864
Magnésio (ppm)	0,06172
Bicarbonato (ppm)	137,78
Rejeito sólido	
Sal (Kg/h)	56,08
EDTA (kg/h)	0,998
Equipamentos e acessórios	
Reator agitado com decantador (m ³)	14,9
Agitador do reator (Kw)	5,00
Tanque de fibra de vidro para dissolução de reagentes (m ³)	30,0
Misturador de reagentes (Kwh)	9,00
Bombas dosadoras de reagente (Kwh)	0,30
Filtro cartucho (m ²)	4,14
Bomba do filtro cartucho (Kw)	0,76
Filtro prensa (m ²)	9,00
Consumo energético específico (Kwh/m ³)	0,05

Fonte: Própria autora (2019)

8.1.5 Operação com membranas

Em um processo de OI, FC é o fator de concentração iônica da corrente do concentrado em relação à corrente de alimentação, conforme expresso na Equação 8.8. C_{Ci} e

C_{A_i} são as concentrações de cada composto i no concentrado e na corrente da alimentação, respectivamente; R_{si} é a rejeição da membrana para um componente i ($R_{si} = 1 - C_{p_i}/C_{A_i}$, em que C_{p_i} é a concentração do componente i no permeado); R_w é a recuperação de água do sistema, calculada pela razão entre as vazões mássicas ($kg_{solução}/h$) do permeado e da alimentação (Q_p/Q_a).

$$FC_i \equiv C_{C_i}/C_{p_i} = (1/R_w) (1 - R_w(1 - R_{si})) \quad (8.8)$$

Para se evitar a formação de incrustações, a taxa de recuperação de água, R_w , é ajustada de modo que a razão de saturação limitante em relação a cada um dos compostos potencialmente formadores de incrustações na corrente de concentrado não seja excedida. As razões de supersaturação (S) dos sais $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ e SiO_2 nas correntes de concentrado da OI podem ser calculadas pela Equação 8.9, tendo como exemplo do cálculo de S do sal $BaSO_4$, S_{BaSO_4} , na Equação 8.10.

$$S = \sqrt{\frac{a_{i+} a_{i-}}{K_{ps_i}}} \quad (8.9)$$

$$S_{BaSO_4} = \sqrt{\frac{a_{Ba^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{K_{ps_{BaSO_4}}}} = 10^3 \sqrt{\frac{\gamma_{Ba^{2+}} X_{BaCl_2} / MM_{BaCl_2} \gamma_{SO_4^{2-}} X_{Na_2SO_4} / MM_{Na_2SO_4}}{K_{ps_{BaSO_4}}}} \quad (8.10)$$

Em que:

a_{i+} , a_{i-} , $a_{Ba^{2+}}$ e $a_{SO_4^{2-}}$ = Atividade do cátion i^+ , do ânion i^- , Ba^{2+} e SO_4^{2-} ;

K_{ps_i} e $K_{ps_{BaSO_4}}$ = Produto de solubilidade do sal i e do sulfato de bário.

$\gamma_{Ba^{2+}}$ e $\gamma_{SO_4^{2-}}$ = Coeficientes de atividade do Ba^{2+} e do SO_4^{2-} ;

X_{BaCl_2} e $X_{Na_2SO_4}$ = Fração mássica dos sais $BaCl_2$ e do Na_2SO_4 (kg/Kg);

MM_{BaCl_2} e $MM_{Na_2SO_4}$ = Massas molares do $BaCl_2$ e do Na_2SO_4 (g/mol);

Para o $CaCO_3$, o Índice de Saturação do Langelier (LSI), apresentado na Equação 8.11, é usado em vez da razão de saturação. O LSI é a diferença entre o pH medido da solução e o pH da saturação (pH_s), e foi calculado conforme proposto por Benefield, Judkins e Weand (1982), utilizando valores de pH, alcalinidade (soma das concentrações de $CaCO_3$, HCO_3^- e

CO_3^{2-} em mol/L), sólidos totais dissolvidos (em mg/L), concentração de cálcio livre (Ca^{2+} em mol/L) e temperatura da solução ($^{\circ}\text{C}$).

$$\text{LSI} = \text{pH} - \text{pH}_s \quad (8.11)$$

A Tabela 8.4 mostra as razões de supersaturação limitante para uma operação de OI segura na presença de um agente anti-incrustante. O software IMSDesign® foi usado para determinar a recuperação máxima da água em OI.

Tabela 8.4: Supersaturações limites na corrente de concentrado de OI.

Sal pouco solúvel	Limite do índice de supersaturação
CaCO_3 (LSI)	1,58
CaSO_4	2,00
SrSO_4	3,46
BaSO_4	10,00
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,55
SiO_2	1,18
CaF_2	22,36

Fonte: IMSDesign ® (2018)

Em SI, a recuperação da OI está limitada a 59% pelo BaSO_4 . Em SII, dada a baixa concentração de Ba após a etapa de dessupersaturação, foi possível uma melhoria na recuperação global para 89,3%, sendo a aquisição de maiores taxas limitadas pelo índice de supersaturação do SiO_2 , com alerta para os sais BaSO_4 (1.136%), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (1,89), LSI (1,73), CaF_2 (223%). Visto que a recuperação global de SII supera o limite do equipamento, é conveniente dividir o processo em dois estágios: OI-I e OI-II, com recuperações de água de 75,1% e 57,3%, respectivamente. Em SIII, com a implementação do processo de precipitação, uma maior recuperação global de água de 96,3% foi atingida, sendo 85% na OI-I e 75,5% na OI-II. Nestas condições, as taxas de recuperações da OI atingiram o limite do equipamento. As configurações do sistema OI (Tabela 8.5) foram adotadas priorizando um menor consumo de energia para cada cenário (evitando a recirculação de concentrado), e foram obtidas com o auxílio do software IMSDesign®. As simulações foram realizadas para a temperatura de 25°C em todos os cenários. Uma membrana CPA6-LD (da Hydranautics - Nitto Group Company) foi selecionada, com 6 módulos de membrana por vaso de pressão.

Tabela 8.5: Características da operação de OI

	SI	SII		SIII	
	OI-I	OI-I	OI-II	OI-I	OI-II
Reagentes químicos					
EDTA (ppm)	4	4	4	4	3
Corrente de alimentação					
Vazão (m ³ /h)	250	250	62,5	250	37,5
Salinidade (%)	0,192	0,192	0,76	0,192	1,19
Corrente de purificado					
Vazão (m ³ /h)	147,51	187,69	35,66	212,52	28,12
Salinidade (%)	0,0019	0,0030	0,0045	0,0050	0,048
Corrente de concentrado					
Vazão (m ³ /h)	102,35	62,31	26,65	37,29	9,14
Salinidade (%)	0,466	0,759	1,76	1,25	4,61
Projeto da OI					
Recirculação de concentrado (m ³ /h)	-	-	-	10	40
n° de vasos (1° estágio)	25	34	7	32	7
n° de vasos (2° estágio)	14	18	3	16	4
n° de vasos (3° estágio)	-	-	-	9	-
Bomba de alta pressão (Kw)	1	1	1	1	1
Consumo energético específico (Kwh/m ³)	0,59	0,46	0,99	0,51	3,33
Acessórios					
Estrutura metálica (kg)	6000	8000	1538	8769	1692
Tanque de fibra de vidro para dissolução de reagentes (m ³)	10	20		20	
Misturador de reagentes (Kw)	3	6		6	
Bomba dosadora de reagentes (Kw)	0,1	0,2		0,2	
Consumo energético específico (Kwh/m ³)	3,2	6,2		6,2	

Fonte: Própria autora (2019)

8.1.6 Evaporador e cristalizador

Os evaporadores e cristalizadores são projetados considerando a compressão mecânica de vapor (VC) conforme descrito por Lucas e Tabourier (1985), Darwish (1988) e Veza (1995). Quando comparado com o sistema flash multiestágio (com geração de calor por queima de gás natural) comumente utilizado, o sistema de dessalinização VC é caracterizado pela utilização eficiente de energia e menor complicação do tratamento de água para a geração de baixas temperaturas de operação e provavelmente menor custo por m³ de produto, conforme Darwish (1988). Além disso, Sakamoto *et al.* (2018) e Sakamoto *et al.* (2019) sugeriram recentemente a substituição da fonte de calor convencional (natural a gás) no tratamento térmico do concentrado de OI para uma fonte de energia de menor impacto. Na

operação de VC, é considerada energia elétrica oriunda da rede energética brasileira (composta principalmente por energia renovável).

O evaporador é alimentado pela corrente de concentrado de OI (Q_{c1}). Uma corrente de vapor (Q_{v1}) é obtida como produto, que será condensado e adicionado à água de reúso. Uma corrente de salmoura (Q_s) com 6,5% de salinidade é obtida como subproduto e pode ser calculada pela Equação 8.12, onde TDS_{c1} é o total de sólidos dissolvidos em Q_{c1} .

$$Q_s = Q_{c1} \cdot \frac{TDS_{c1}}{6,5} \quad (8.12)$$

A concentração de compostos dissolvidos (devido ao processo de evaporação) é descrita na Equação 8.13.

$$X_{s_i} = (X_{c_i} \cdot Q_c - X_{v1_i} \cdot Q_{v1}) / Q_s \quad (8.13)$$

Em que:

X_{s_i} = Fração mássica de componente i na salmoura (kg_i/kg);

Q_s = Vazão de salmoura (kg/h);

Q_{c1} = Vazão do concentrado que alimenta o evaporador (kg/h);

X_{c1_i} = Fração mássica do componente i presente no concentrado. (kg_i/kg)

Q_{v1} = Vazão da água evaporada (kg/h);

X_{v1_i} = Fração mássica do componente i presente na água evaporada (kg_i/kg_{H_2O})

O subproduto do evaporador (salmoura) é destinado ao cristalizador, e gera duas novas correntes: Vazão de vapor (Q_{v2}), que após condensado é adicionado à água de reúso, e a Vazão de resíduos sólidos (Q_{R2}), enviado para um aterro. A vazão dos resíduos sólidos é calculada pela soma das frações de massa dos compostos i (exceto H_2O) presentes na salmoura. A Tabela 8.6 e a Tabela 8.7 apresentam as principais características das operações de evaporação e cristalização.

Tabela 8.6: Características da operação de evaporação

Características da operação de evaporação	SI	SII	SIII
Corrente de alimentação			
Vazão (m ³ /h)	102,35	26,65	9,14
Salinidade (%)	0,47	1,76	4,61
Temperatura (°C)	15	15	15
Corrente de destilado			
Vazão (m ³ /h)	95,26	19,62	2,73
Salinidade (%)	0	0	0
Corrente de salmoura			
Vazão (m ³ /h)	7,09	7,03	6,41
Salinidade (%)	6,5	6,5	6,5
Projeto			
Temperatura de evaporação (°C)	62	62	62
Pressão de operação (MPa)	0,023	0,023	0,023
Nº de efeitos	6	2	1
Consumo energético específico (Kwh/m ³)	11,5	11,5	11,5
Equipamentos			
Aquecedor de água (KW)	2,378	650,0	650,0
Trocadores de calor alimentação (<i>Flat plate</i>) (m ²)	763,84	214,3	91,17
Trocadores de calor intermediários (<i>Flat plate</i>) (m ²)	78,53	10,00	-
Evaporador (<i>Long Tube</i>) (m ²)	7,455	1,527	212,2
Compressor mecânico (Kw)	621,7	450,0	450,0
Bandejas (<i>Demister</i>) (m ²)	27,32	5,629	0,782
Bombas alimentação/ purificado/salmoura (Kw)	6,966	1,820	0,629
Bomba a vácuo (Kw)	8,000	3,800	3,000

Fonte: Própria autora (2019)

Tabela 8.7: Características da operação de cristalização

Características da operação de cristalização	SI	SII	SIII
Corrente de alimentação			
Vazão (m ³ /h)	7,09	7,03	6,41
Salinidade (%)	6,50	6,50	6,50
Temperatura (°C)	15,0	15,0	15,0
Corrente de destilado			
Vazão (m ³ /h)	6,87	6,80	6,22
Salinidade (%)	0	0	0
Rejeito sólido			
Vazão (Kg/h)	476,23	471,65	430,91
Projeto			
Temperatura de evaporação (°C)	83,7	83,8	83,9
Pressão de operação (MPa)	0,055	0,055	0,055
Nº de efeitos	1	1	1
Consumo energético específico (Kwh/m ³)	34,5	34,5	34,5
Equipamentos			
Aquecedor de água (Kw)	650,0	650,0	650,0
Trocador de calor (<i>Flat plate</i>) (m ²)	39,51	39,13	35,76
Evaporador (<i>Long Tube</i>) (m ²)	200,2	192,6	176,0
Compressor mecânico (Kw)	471,2	466,7	450,0
Bandeja (<i>Demister</i>) (m ²)	1,918	2,296	1,918
Bomba de alimentação/ purificado (Kw)	0,483	0,478	0,436
Bomba de recirculação (Kw)	59,87	46,20	43,53
Bomba a vácuo (Kw)	3,000	3,000	3,000
Separador centrífugo (m de diâmetro)	1,000	1,000	1,000

Fonte: Própria autora (2019)

8.1.7 Análise de ciclo de vida

Uma análise do ciclo de vida foi desenvolvida para comparar os impactos ambientais de cada cenário proposto para reúso de água. A unidade funcional é de 1 m³ de água para a torre de resfriamento. O software utilizado na modelagem da ACV foi o SimaPro® 8.3.0.0, desenvolvido pela PRé Consultants. Os aspectos operacionais considerados foram: consumo de eletricidade, consumo de reagentes, transporte e disposição de resíduos sólidos e transporte de água pura da dessalinização para a torre de resfriamento. Os efeitos da construção da usina não foram considerados uma vez que o equipamento normalmente tem um serviço de longa vida (10 anos) e, assim, a carga ambiental da construção foi diluída ao longo deste período. A fabricação da membrana de OI, no entanto, foi computada devido à consideravelmente baixa vida útil da membrana (3,3 anos) em relação a outros equipamentos.

A avaliação dos impactos do ciclo de vida foi realizada em dois níveis. O primeiro, em termos de consumo de energia no processo, foi quantificado pela categoria Demanda de Energia Primária (PED) usando o método de Demanda Cumulativa de Energia (CED) v. 1.09. (Frischknecht *et al.*, 2007). Esta categoria inclui as fontes renováveis: Biomassa (RB), Eólica (RWD) e Água (RWA) e as fontes não renováveis Fóssil (NRF), Nuclear (NRN) e Biomassa (NRB).

No segundo nível de ACV, os efeitos ambientais Aquecimento Global (GW) e Consumo de Água (CC) foram calculados usando o método ReCiPe v 1.12, conforme Huijbregts *et al.* (2017). A categoria GW, conforme Hauschild *et al.* (2013), faz uso do consolidado Global Warming Potential (GWP), indicador desenvolvido pelo Painel Intergovernamental sobre Mudança Climática. Essas emissões, quantificadas em termos de massa de CO_{2eq} liberadas na atmosfera, são um dos principais indicadores de impacto atribuídos à atividade humana. Cabe lembrar que CO_{2eq} é o resultado da multiplicação das toneladas emitidas de gases de efeito estufa pelo seu potencial de aquecimento global, sendo, por exemplo o potencial de aquecimento global do gás metano 21 vezes maior do que o potencial do CO₂. Para a categoria WC, segundo Huijbregts *et al.* (2017), o método ReCiPe considera o uso de água de tal forma que é evaporado, incorporado em produtos, transferido para outras massas de água ou descartado no mar. Além disso, a Ecotoxicidade da Água Doce (FEC) foi estimada pela linha de base CML-IA v. 3.04/EU25, conforme Guinée *et al.* (2002). Segundo Hauschild (2013), o método USETox, difundido por Rosenbaum *et al.* (2008) é mais aconselhável, mas seu uso ainda encontra obstáculos em alguns fatores de caracterização, razão pela qual a CML foi escolhida - também por se tratar de uma metodologia mais consolidada. O cálculo em FEC é fornecido para a avaliação do impacto relacionado a cada sistema de tratamento para corpos de água doce.

8.1.8 Inventário do ciclo de vida

Enquanto as concentrações no efluente na entrada do processo (Tabela 8.1) são dados primários obtidos de uma refinaria, os suprimentos de energia foram modelados a partir de dados secundários. A geração de eletricidade (*grid* BR) foi editada para as condições brasileiras de 2015 (EPE, 2016a). A energia hidrelétrica continua sendo a fonte mais expressiva de suprimento de energia (64% do *grid* BR), enquanto a biomassa (8,0%) foi representada pelo bagaço de cana-de-açúcar. Para o carvão (4,0%), foi criado um modelo de fornecimento misto (nacional e colombiano) considerando a operação de mineração e as

distâncias das minas brasileiras às principais usinas termelétricas (EPE, 2016b). Para o gás natural (GN) usado na rede BR (13%), um modelo - considerando extrações offshore brasileiras e bolivianas terrestres, as atividades envolvidas no refino do gás natural bruto e o transporte do produto final - foi projetado a partir de conjuntos de dados coletados na base de dados Ecoinvent, que foram adaptados às condições locais (MACIEL; SAKAMOTO; KULAY, 2017).

No Brasil, o transporte terrestre ocorre principalmente por via rodoviária. O diesel consumido nessas ações foi customizado a partir do inventário '*Diesel, at refinery/l/US*' disponível no banco de dados do USLCI, mais uma vez levando em consideração as exigências processuais e tecnológicas praticadas no país. Os insumos e materiais auxiliares, como EDTA e barita, foram editados a partir dos conjuntos de dados do Ecoinvent, EDTA, ácido etilenodiaminotetracético { '*EDTA, ethylenediaminetetraacetic acid {RoW}*' / *EDTA production / Alloc Def, U*' e '*Barite, at plant/RER U*' para reproduzir mais de perto a realidade brasileira. Como no caso do diesel, os insumos energéticos originais - eletricidade, GN, diesel propriamente dito e outros derivados do petróleo - foram substituídos por inventários criados especificamente para este estudo.

Para as substâncias sem LCI analógico disponíveis nas bases de dados consultadas, a hipótese da sua geração baseou-se na tecnologia mais usual realizada a partir de reações estequiométricas com rendimento total ($\eta = 100\%$) e considerando apenas o consumo de utilidades. Isto ocorreu com a síntese de (i) cloreto de magnésio (MgCl_2) para o qual as quantidades pesadas de óxido de magnésio (cujo inventário '*Magnesium oxide, at plant/U*', existente na Ecoinvent foi adaptado), (ii) ácido clorídrico (ajustado a partir do Ecoinvent: '*Hydrochloric acid, without water, in 30% solution state / Alloc Def, U*' e (iii) água (converted from Ecoinvent: '*Tap water, at user/U*') foram aplicadas.

8.1.9 Análise de custos

Os custos de investimento e de operação da dessalinização de água com ZLD nos Cenários SI-SIII foram estimadas.

a) Custos de investimento em equipamentos

Os preços médios dos elementos operacionais e componentes da OI foram atribuídos com base no trabalho de Moreira (2017). Já os preços para bombas a vácuo foram obtidos

diretamente por consulta aos fornecedores. Todos os equipamentos/ elementos operacionais foram considerados com uma vida útil de 10 anos, exceto os módulos de membrana, cujo tempo de uso foi de 3,3 anos. Os preços unitários de elementos funcionais da planta, assim como o gasto de aquisição (para 10 anos de operação da planta) encontram-se na Tabela 8.8.

Tabela 8.8: preços médios de equipamentos e elementos operacionais para 10 anos de uso.

Equipamento	Custo médio total em 10 anos de operação da planta (sem valor de impostos) (Mil \$)		
	SI	SII	SII
Tanque de mistura em fibra de vidro (9,49 \$/tanque 10 m ³)	28,5	28,5	113,8
Estrutura metálica (\$5/Kg)	94,9	150,9	165,5
Sistema de limpeza química (\$25,219)	75,6	151,3	151,3
Módulos de membranas (\$639/un)	448,6	713,1	793,6
Vasos de Pressão (\$300/un)	35,1	55,8	61,2
Bomba a vácuo do evaporador	46	21,1	17,9
Bomba a vácuo do cristalizador	17,9	17,9	17,9
Valor Total	682,7	1.099,6	1.285,5

Fonte: Própria autora (2019)

Os custos de investimento de demais equipamentos foram estimados de acordo com a abordagem do fator de custeio por módulo (Equação 8.14). As descrições dos equipamentos e as capacidades atribuídas (A) foram mostradas nas Seções 8.2.3 - 8.2.6. Os valores de A foram obtidos por meio de projetos de equipamentos (descritos no Apêndice 1). Os dados para K_1 , K_2 e K_3 foram obtidos de Turton *et al.* (2015) e podem ser vistos no Apêndice 2, juntamente com os preços calculados para cada equipamento.

$$\log_{10} C = K_1 + K_2 \log_{10}(A) + K_3 [\log_{10}(A)]^2 \quad (8.14)$$

A atualização de custo de equipamentos é apresentada na Equação 8.15.

$$C_2 = C_1 \left(\frac{I_2}{I_1} \right) \quad (8.15)$$

Onde

I = Índice de Custos (*Chemical Engineering Plant Cost Index*, CEPCI, de 397 e 567,5 para os anos de 2001 e 2017, respectivamente) (CHEMICAL ENGINEERING, 2018);

O subscrito 1 refere-se ao ano base de 2001, quando o custo é conhecido;

O subscrito 2 refere a 2017 quando um custo é desejado.

b) Custos de investimento em instalações e infraestrutura

Para estimar os custos de investimento em instalações e infraestrutura da planta, utilizaram-se fatores de taxa com base no custo de fornecimento de equipamentos (Tabela 8.9) (PETER; TIMMERHAUS, 1991).

Tabela 8.9: Cálculo de custos de investimento com base no custo de fornecimento de equipamentos.

Serviço	Porcentagem em relação ao custo de Equipamentos adquirido (%)
Custos diretos de investimento	
Instalação de Equipamentos	39
Instalação de controle e Instrumentação	13
Instalação de tubulações	31
Instalações elétricas	10
Custos indiretos de investimento	
Engenharia e supervisão	32
Despesas de construções	34
Serviço	Porcentagem em relação à soma de custos diretos e indiretos de investimento
Custos adicionais	
Taxa do empreiteiro	5
Taxa de contingência	10

Fonte: Própria autora (2019)

c) Valor ativo das plantas

Para o cálculo da depreciação anual das plantas, d , utilizou-se o método linear (Equação 8.16). O valor original da planta no início do período de vida útil, V , é adotado como sendo o valor de custos diretos de investimento. A vida útil da planta, n , foi escolhida como 10 anos, enquanto o valor de sucata da mesma (valor da planta decorrido seu tempo de vida útil, V_s , foi adotado como 10% de V .

$$d = \frac{V - V_s}{n} \quad (8.16)$$

O valor ativo (ou valor contábil) de planta, V_a , a qualquer momento durante sua vida útil pode ser determinado a partir da Equação 8.17, em que a é o número de anos em uso real.

$$V_a = V - ad \quad (8.17)$$

No presente trabalho, o ganho com a venda da sucata dos equipamentos foi abatido do custo de investimento. Tal desconto, porém, não foi propagado nos cálculos percentuais de custos diretos e indiretos.

d) Custos operacionais

Os custos operacionais incluem gastos com reagentes, mão de obra, energia elétrica, transportes e manutenção de equipamentos (Tabela 8.10). Os custos dos reagentes foram obtidos através de consultas com fornecedores. Os custos com mão de obra foram calculados considerando a contratação de quatro funcionários na posição de técnico de operações, com remuneração mínima de \$ 1.340,38 por empregado (PETROBRAS 2017a). Este custo de pagamento foi multiplicado por um fator de 1,6802, para considerar os gastos com benefícios e encargos sociais divulgados no Relatório Anual da Petrobras (2017b). A conversão cambial de real para dólar (US \$ 1,00 = R\$ 3,3098) foi divulgada pelo Banco Central do Brasil em 04/02/2018. Os custos de transporte de resíduo sólido foram calculados considerando transporte por caminhões para um aterro localizado a 20 km da refinaria. Os custos de transporte da água recuperada foram calculados por queda de pressão na tubulação de aço inoxidável (193,7 mm d.i.) que leva 250 m³/h de água tratada da usina de dessalinização para a torre de resfriamento (L ~ 200 m).

Tabela 8.10: Custos operacionais

Consumos e serviços	Custos
Manutenção de equipamentos ¹	6% do Custo total de investimento
Reagentes químicos	
EDTA (\$/ton)	2761,49
BaSO ₄ (\$/ton)	779,50
CaCO ₃ (\$/ton)	135,96
Ca(OH) ₂ (\$/ton)	102,75
HCl (sol 53%) (\$/ton)	604,27
MgSO ₄ (\$/ton)	568,01
Análises laboratoriais ² (\$/m ³)	0,20
Trabalho especializado ³ (\$/mês)	9008,41
Transporte final de rejeito sólido (\$/ton)	75,53
Disposição final de rejeito sólido (\$/ton)	302,13
Consumo de energia elétrica ⁴ (\$/Kwh)	0,15

Fonte: Própria autora (2019)

¹ Peters e Timmerhaus (1991)² Petrobras (2017)³ Cingolani, Eusebi e Battistioni (2017)⁴ ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica (2018)

8.2 Resultados

8.2.1 Análise ambiental

A Tabela 8.11 mostra os impactos da Demanda de Energia Primária, Aquecimento Global, Ecotoxicidade de Água Doce e Consumo de Água para os cenários de SI a SIII. Uma melhoria significativa foi observada nos cenários alternativos (SII e SIII) em comparação com o cenário base (SI).

Tabela 8.11: Perfil de impacto dos três cenários estudados

CATEGORIA	UNIDADE/FR	SI	S II	S III
PED	MJ	27,3	12,0	10,8
GW	kg CO _{2,eq}	1,72	0,85	0,82
FEC	g 1,4-DB _{eq}	293	207	206
WC	L	7,68	3,88	4,93

Fonte: Própria autora (2019)

Legenda: GW: Aquecimento global; PED: Demanda de energia primária; FEC: Ecotoxicidades de água doce; WC: Consumo de água.

Em relação à Demanda de Energia Primária (PED), como consequência da redução de volume de concentrado de OI a ser termicamente tratado, houve redução de 56% de impacto de SI para SII; enquanto de SI para SIII, a redução atingiu 60%. A influência da eletricidade no perfil de impacto do PED mostrou-se elevada em todos os cenários: Em SI, 98% do PED total está associado ao consumo de eletricidade, enquanto em SII, esse valor chega a 96% e, quase 90% em SIII. A ligeira redução na influência da eletricidade em SIII deveu-se à adoção da tecnologia de precipitação química, onde o gasto de energia também ocorre na obtenção de reagentes químicos. No modelo de Althaus *et al.* (2007), adotado para a formação de HCl (síntese direta) por meio da reação de H₂ com Cl₂, a produção de gás de hidrogênio foi estimada por reforma a vapor de nafta, que requer altas temperaturas (entre 760 e 840 °C) e pressões entre 20 e 30 bar na presença de catalisadores. Este fornecimento de calor foi realizado pela queima de gás natural (para a produção de 1 kg de hidrogênio gasoso, estimou-se o consumo de 0,92 m³ de gás natural para combustão).

Ainda que a associação do PED ao consumo de eletricidade tenha sido menor em SIII em comparação com os outros cenários, esta relação permanece alta ($\geq 90\%$, conforme já mencionado) em todos os cenários, o que conduz a categorias de suprimento de energia com perfil proporcional à divisão da rede elétrica brasileira (Tabela 8.12). Segundo dados de 2015, da EPE (2016a), 64% da eletricidade brasileira é proveniente de fontes hidrelétricas, seguidos por 13% de gás natural em usinas termelétricas, o que se reflete em maiores valores de impacto para energias de categoria renováveis, água (RW) e não renováveis, fósseis (NRF).

Tabela 8.12: Perfil de impacto dos três cenários estudados em termos de PED (MJ/FR).

CATEGORIA	SI	SII	SIII
NRF	8,10	3,77	3,73
NRN	1,44	0,63	0,57
NRB	0,00	0,00	0,00
RB	2,27	0,98	0,86
RWSG	0,82	0,35	0,30
RW	14,7	6,31	5,38
TOTAL	27,3	12,0	10,8

Fonte: Própria autora (2019)

Legenda: NRF: não renovável, fóssil; NRN: não renovável, nuclear; NRB: não renovável, biomassa; RB: renovável, biomassa; RWSG: renovável, eólica, solar, geotermal; RW: renovável, água.

Para a categoria de Aquecimento Global (GW), a redução de impacto de SI para SII foi de quase 51%, enquanto que de SI para SIII chegou a 52%. Desta forma, os cenários

alternativos, praticamente se igualaram em relação à emissão de gases de efeito estufa (GEE). Em todos os cenários, a maior fonte de emissão de gases de efeito estufa relaciona-se com o consumo de energia elétrica nas plantas. A produção da energia elétrica, por sua vez, quando realizada em usinas hidrelétricas, tem como principal fonte de impacto para o GW a emissão de CO₂ devido à biomassa submersa em barragens. No modelo utilizado, a produção de 1 kWh de eletricidade por essa tecnologia traz consigo a emissão de 104 g de CO₂ associado à transformação da área útil em reservatório de água. Já para as usinas termelétricas a emissão de gases de efeito estufa está relacionada à queima de combustível.

Em SI, aproximadamente 94% do impacto total de GW vem do consumo de energia elétrica que, por sua vez, é bastante usada nos processos de tratamento térmico, principalmente na etapa de evaporação (70% do impacto total acumulado). No caso de SII, a influência de eletricidade é reduzida para 82% do total de impacto acumulado, distribuído entre as diferentes tecnologias, com maior participação da etapa de cristalização (45% do total acumulado). Neste cenário, a operação de evaporação deixa de ser a maior consumidora de energia, dado à elevada recuperação de água em separação por membrana. Em SIII, a influência da eletricidade também se mostrou predominante, porém com porcentagem reduzida em relação aos cenários anteriores (71%). Em SIII, os tratamentos com maior impacto foram as etapas de osmose inversa, dado ao alto volume de água recuperado no processo, e o processo de cristalização. Fontes de impacto na categoria GW que não estão relacionadas ao consumo de energia elétrica, principalmente observada nos cenários II e III, são referentes ao uso de membrana de OI, devido à volatilização do solvente CFC-113 utilizado na fabricação da membrana (emissão de 13,9 g de substância por cada m² de membrana. Além disso, em SIII, o uso de CaO, que é produzido pela calcinação de CaCO₃, emite GEEs (para produzir 1 kg de CaO, 909 g de CO₂ fóssil é emitido para a atmosfera).

Em tratamento terciário com ZLD, Rajakumari e Kanmani (2016) obtiveram valores de impacto GW de 4,49 e 5,56 kgCO_{2eq}, um pouco acima dos aqui obtidos (1,69 kgCO_{2eq} em SI). Tal diferença pode ter sido influenciada por inúmeras razões, cabendo destacar que o trabalho citado contempla tratamento convencional de esgoto, e fontes energéticas principalmente advindas de termelétricas. Em oposição, no presente trabalho não se considerou o tratamento de efluente e as fontes energéticas são primordialmente hidrelétricas.

Para a categoria de Ecotoxicidade de Água Doce (FEC), a redução de impacto também foi significativa, com uma diminuição de quase 30% em emissões de 1,4-DB_{eq} nos dois cenários alternativos, em comparação com o caso base. O principal impacto foi causado pela disposição final dos sais sólidos em aterro. Esta opção tem necessariamente um impacto sobre

as reservas subterrâneas de aquíferos. No cenário base, 47% do impacto total está associado à disposição final do sal produzido na etapa de cristalização. Para SII e SIII, o impacto do descarte de sal foi elevado em até 64% do FEC em consequência do subproduto sólido rico em bário proveniente da etapa de dessupersaturação, que possui alta toxicidade. Com uma participação mais discreta no impacto do FEC, a disposição de resíduos de mineração de carvão em aterros foi associada a 20% do valor do FEC em SI. Em SIII esta participação diminuiu para 10%. Essa emissão foi atribuída à extração de carvão que compõe a rede energética brasileira (4% do total) (EPE, 2016a). Outro foco de impacto também derivado dessa extração é a destinação final de cinza de carvão após o consumo em usinas termelétricas, com percentual de impacto em relação ao total variando de 12% em SI a 6% em SIII.

Na categoria de consumo de água (WC), a água utilizada ao longo do ciclo de vida envolvendo as etapas de tratamento foi reduzida em quase 50% de SI para SII, e de quase 36% quando a comparação é feita entre SI e SIII. Para esta categoria, inesperadamente, o desempenho de SII é significativamente melhor do que de SIII. Isto acontece em decorrência do uso do reagente HCl em SII, após a etapa de precipitação química. A produção de matéria-prima do ácido HCl (Cl_2) é feita via eletrólise por célula de diafragma. No processo considerado para a modelagem segundo ALTHAUS *et al.* (2007), 1 kg de Cl_2 requer 112 L de água para resfriamento de equipamentos, fato que acaba repercutindo no impacto desta categoria. Em todos os cenários, porém, os consumos energéticos do funcionamento das plantas têm maior influência sobre os impactos de WC: Em SI, aproximadamente 94% do impacto total acumulado vêm do consumo de energia elétrica, enquanto em SII, a eletricidade é responsável por quase 82% do total de impacto acumulado e, em SIII, a energia elétrica também se mostra predominante, mas com porcentagem menor (71%). Na modelagem o consumo de água relativo à produção de eletricidade via hidrelétrica foi desconsiderado, uma vez que o método leva em conta uma descaracterização da água como recurso após sua utilização pela hidrelétrica, fato que segundo Sakamoto *et al.* (2018), não é totalmente bem-sucedido. Desta forma, as principais influências observadas nos cenários foram o consumo de água decarbonizada para a geração de energia termoelétrica e a demanda de água pelos agroquímicos utilizados na produção de cana-de-açúcar, que também é consumida para a produção de energia elétrica. Esses fatores são observados principalmente em SI (23,6% para água decarbonizada e 23% para a defensiva) e SII (20% e 19,5%, respectivamente). Em SIII, a demanda de água na produção do cloro (do HCl) responde por 16,5%, contra 13% da água decarbonizada e 12,8% da defensiva agrícola.

A dessupersaturação e a precipitação química aplicadas como pré-tratamento de OI obtiveram resultados positivos na avaliação ambiental realizada. Considerando as quatro categorias de impacto aqui contempladas, pode-se afirmar que em todos os casos, SII e SIII foram menos impactantes em relação ao cenário base de 30% até 60%. A redução de impactos ambientais foi, do maior valor para o menor, em: Demanda de Energia Primária, Aquecimento Global, Consumo de Água e Ecotoxicidade de Água Doce, respectivamente. Ao se comparar SII com SIII, porém, o impacto ambiental praticamente permanece em GW e FEC, diminui ligeiramente (até 4%) em PED e aumenta (14%) em WC.

8.2.2 Análise econômica

Os custos de investimento, bem como as despesas durante 10 anos de operação da planta de dessalinização, são apresentados na Tabela 8.13, para os cenários SI-SIII. Considerando custos totais (investimento e operação), SIII foi o cenário economicamente mais viável (com cerca de US \$ 45 milhões); seguido por SII (\$ 50 milhões) e, finalmente, por SI (\$ 78 milhões).

Tabela 8.13: Custos de investimento e operação de dessalinização nos Cenários SI-SIII

Item	Custos (Mil \$) em 10 anos		
	SI	SII	SIII
Total de equipamentos comprados e entregues	8.346	4.588	3.829
Dessupersaturação	-	557	536
OI	592	1.017	1.080
Precipitação	-	-	443
Evaporação	6.878	2.147	929
Cristalização	838	828	803
Centrifugação e transporte de água	38	38	38
Custos totais de investimento	23.248	12.779	10.666
Reagentes químicos	241	243	876
Manutenção de Equipamentos	13.949	7.667	6.399
Despesas laboratoriais	4.307	4.307	4.307
Trabalho especializado²	1.081	1.081	1.081
Transporte e disposição final de rejeito sólido	15.788	15.646	15.156
Consumo de energia elétrica⁴	19.084	8.255	6.728
Dessupersaturação	-	215	215
OI	1.193	1.689	2.756
Precipitação	-	0	245
Evaporação	14.497	2.987	415
Cristalização	3.137	3.107	2.839
Centrifugação e transporte de água	258	258	258
Custos totais de operação	54.450	37.199	34.547
Custos totais de investimento e operação	77.699	49.978	45.213

Fonte: Própria autora (2019)

Ao se considerar os custos de investimento, uma tendência pronunciada de redução de valores pode ser observada do cenário base SI para SIII (SI → SIII). Em SIII, os custos de investimento foram os mais baixos obtidos (\$ 10,7 milhões), cerca de 46% do investimento em SI (\$ 23,2 milhões), enquanto os investimentos de SII representam 55% de SI (\$ 12,8 milhões). Ainda que de SI → SIII, haja implementação de novas operações unitárias (dessupersaturação/ precipitação química) e de sistemas maiores de OI, tais adaptações não geram gastos significativos quando comparado à economia obtida na redução de tamanho das unidades de evaporação. Tal comportamento é explicado pela diminuição gradual do volume de concentrado gerado na OI de SI → SIII, devido à integração das etapas de dessupersaturação/ precipitação aos módulos de OI, reduzindo assim as dimensões dos equipamentos térmicos para tratamento de concentrado salino. Como pode ser visto na Tabela 8.13, para a aquisição de um sistema de evaporação adequado, \$ 1Mi seria desembolsado em SIII, enquanto em SI, sete vezes mais seriam necessários. Além disso, os custos com equipamentos são propagados em outras categorias de gastos diretos e indiretos de

investimento, como instalação de equipamentos, instrumentação e controle, tubulação, elétrica, supervisão de engenharia e gastos com engenheiros e construção, além de taxas de empreiteiros e fator de contingência, aumento ainda mais o investimento capital fixo.

Os gastos operacionais de cada cenário ultrapassaram mais de duas vezes os seus respectivos custos de investimento. Em termos de custos operacionais, SIII foi novamente o cenário mais econômico ($\cong$ \$ 34,5 milhões), seguido por SII ($\cong$ \$ 37,2 milhões) e, por último, por SI (\$ 54,4 milhões). Nesta análise, os gastos de energia foram notáveis. Conseguiu-se, porém, uma redução no consumo de energia de 65% de SI para SIII e, de 57% de SI para SII, havendo redução de custos de cerca de \$ 12 milhões e \$ 11 milhões por economia de energia, respectivamente. Esta economia também é atribuída à redução gradual no volume do concentrado de OI gerado de SI $\rightarrow$ SIII, diminuindo a energia térmica demandada no tratamento evaporativo. Os custos com manutenção de equipamentos também apresentaram reduções consideráveis de SI $\rightarrow$ SIII, em \$ 7,6 milhões e de SI $\rightarrow$ SII, em \$ 6,3 milhões.

8.2.3 Análise de ecoeficiência

Indicadores de desempenho (ID) de ecoeficiência foram calculados para cada cenário. Para o cálculo do ID ambiental, foram somados os impactos das seguintes categorias de um mesmo cenário: Aquecimento Global, Ecotoxicidade de Água Doce e Consumo de Água. Os resultados obtidos para cada cenário SI, SII e SIII foram normalizados entre si. Nesta operação, o menor impacto foi normalizado no valor de uma unidade, representando o melhor ID entre os cenários; enquanto os maiores impactos obtiveram os menores valores de ID. No cálculo do ID energético, a normalização foi feita entre os impactos de Demanda de Energia Primária, enquanto no cálculo do ID Econômico, os valores normalizados foram o custo totais (operacionais e de investimento) de cada cenário.

Como mostrado na Figura 8.2, SIII foi o melhor cenário para todos os parâmetros de desempenho (ambiental, energético e econômico), seguido de perto por SII e mais distante por SI. A categoria de consumo energético foi a que apresentou maior discrepância entre os cenários, com melhoria de 60% de SI $\rightarrow$ SIII, e de 50% de SI $\rightarrow$ SII. A razão de tal progresso, conforme já comentado, foi a melhoria de desempenho da operação de OI, e a redução de concentrado salino de ser evaporado, sabendo que o processo de separação por membrana consome energia específica de 0,8 a 3,3 kg/m³ de água tratada, enquanto o processo convencional de evaporação, cerca de 11,5 kw/m³. A categoria de custos foi a segunda mais impactada, com redução de quase 40% de SI $\rightarrow$ SIII, e de 30% de SI $\rightarrow$ SII, sendo inferiores os

investimentos em implantação/operação nos processos de dessupersaturação/precipitação e OI, quando comparados às correspondentes reduções de custos de processos evaporativos. A melhoria na categoria ambiental foi de 30% do cenário base para SII e para SIII. Valores melhores não puderam ser obtidos dado o impacto ambiental relacionado à obtenção de reagentes químicos (CaO , HCl , MgSO_4) em SIII e dado o impacto de toxicidade relacionado ao rejeito de BaSO_4 na etapa de dessupersaturação, em SII e SIII.

Figura 8.2: Indicadores de ecoeficiência nos cenários SI (■), SII (▲), SIII (◆).

Fonte: Própria autora (2019)

8.3 Conclusões

Utilizando uma qualidade de água típica de efluente de refinaria de petróleo, três cenários de reúso de água com descarga zero de líquido (ZLD) foram propostos para tratamento terciário. Uma recuperação de 59% de água na etapa de OI no cenário padrão (SI) foi elevada até 89,2% em SII em decorrência da aplicação de uma etapa de dessupersaturação

de BaSO_4 . Obteve-se uma recuperação de 96,3% na etapa de OI em SIII, no qual, além da dessupersaturação, foi aplicada uma etapa de precipitação química. Tais aumentos de recuperação de água resultam da remoção de compostos incrustantes que interferem negativamente com as operações de OI. A implantação de etapas de dessupersaturação, precipitação e de unidades maiores de OI (a redução da incrustação aumenta a capacidade da operação com membranas), ainda que agreguem cargas ambientais e energéticas e culminem em custos adicionais de operação e instalação, levaram a um resultado global positivo de ecoeficiência. A minimização na geração de concentrado a ser termicamente tratado acarretou em reduções em custos de operação e de instalação de 36 a 42% (SI $\rightarrow$ SII e SI $\rightarrow$ SIII, respectivamente), devido ao consumo energético de 57 a 65% menor e aos investimentos 45% e 54% menores em unidades de evaporação e cristalização.

Melhorias ambientais – em relação ao consumo energético, emissão de gases de aquecimento global, depleção de recursos hídricos e degradação ecotoxicológica de água doce – foram de 30% (SI $\rightarrow$ SII e SIII). Tais efeitos devem-se principalmente à redução no consumo de energia na etapa de evaporação, que refletiu na redução de impactos ambientais atrelados à produção de energia da rede elétrica brasileira. Ainda que a adição de reagentes químicos (CaO , HCl , MgSO_4 , BaSO_4 e CaCO_3) demandam consumo energético em suas produções e que a disposição final do reagente BaSO_4 acarrete em aumento da ecotoxicidade de águas doces, tais efeitos foram inferiores aos demais benefícios ambientais atrelados à implantação de etapas de dessupersaturação e precipitação química.

9 Conclusões Gerais

No presente trabalho os tratamentos propostos para remoção de bário por dessupersaturação de BaSO_4 , adição de sulfato em excesso e precipitação de CaCO_3 por abrandamento mostraram-se técnicas promissoras para aumentar o rendimento de processos de separação por membranas (PSM's).

Modelagens termodinâmicas revelaram que a dessupersaturação de BaSO_4 a montante de PSM (pré-tratamento) é um tratamento promissor para efluentes de refinaria de petróleo que sejam supersaturados em BaSO_4 . Com uma rota inovadora de reciclo de concentrado de PSM (10% da vazão de alimentação) rico em sulfato, a formação de incrustação de bário foi reduzida a menos que 4% do valor sem dessupersaturação. Um melhor resultado (1% de bário passível de incrustar) pôde ser alcançado com adição do reagente sulfato. Aumentando a vazão de reciclo do concentrado e/ou a recuperação da EDR conseguiu-se reduzir eficientemente a incrustação de BaSO_4 sem adição extra de sulfato.

A remoção de bário por dessupersaturação foi confirmada experimentalmente em efluente sintético. Para o excesso de sulfato baixo, observa-se um tempo de indução de algumas horas. À medida que o excesso de sulfato é aumentado e/ou sementes de sulfato de bário são adicionadas, a precipitação prossegue dentro de alguns minutos. Além disso, o excesso de sulfato melhora a remoção do íon bário devido ao efeito do íon comum. As razões de supersaturação residuais (após a reação de precipitação do BaSO_4) encontraram-se dentro da faixa de 1,1 a 3,0 e podem ser reduzidas a 1,0 aumentando a carga de sementes de BaSO_4 . Verificou-se que a carga de sementes de BaSO_4 é diretamente proporcional à depleção de supersaturação, que as sementes heterogêneas (CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) são ineficazes para a precipitação do BaSO_4 e que os íons de cálcio inibem a precipitação de BaSO_4 . Os experimentos foram empregados para se determinar a cinética de precipitação do BaSO_4 a partir de modelo matemático aqui desenvolvido. Foi verificada uma dependência de quarta ordem da taxa de crescimento do cristal com a razão de saturação. O modelo do processo permite escolher condições que proporcionem uma elevada conversão de bário para a fase sólida num curto tempo.

A precipitação de CaCO_3 (em mix de vaterita e calcita) por abrandamento em efluente sintético foi eficaz para remover bário da solução. O mecanismo que controla o processo foi identificado como sendo a substituição isomórfica do íon cálcio pelo íon bário no retículo cristalino do carbonato de cálcio. Consequentemente, a remoção de bário da solução é favorecida quando se aumenta a quantidade de carbonato de cálcio precipitado e quando o

coeficiente de distribuição aparente em vateita e calcita (D_{Ba} , que indica a quantidade de bário incorporada ao sólido) é elevado. Valores altos de pH e de concentração de cálcio elevam a precipitação de $CaCO_3$ e, portanto, maximizam a remoção de bário. O coeficiente de distribuição do bário mostra-se independente do pH inicial (na faixa de 9,5 a 11,7) e aumenta com a concentração de cálcio. Ele também aumenta com a quantidade de sementes de calcita, o que pode ser consequência de uma maior incorporação de bário em camadas que crescem sobre substratos puros de $CaCO_3$, ou ainda, pode ser devido à manifestação de mecanismos adsorptivos com o aumento de lugares ativos disponíveis para incorporação de bário.

Em experimentos com efluente real, ao contrário do observado com soluções sintéticas, a remoção de bário por dessupersaturação foi realizada com eficiência mesmo em presença do íon cálcio (devido provavelmente a sua complexação com aditivos orgânicos). Em precipitação de calcita observou-se que a incorporação de bário em sólido é compatível com o mecanismo de substituição isomórfica, assim como em efluente sintético. Fatores que aumentam a supersaturação inicial, como adição de carbonato e aumento do pH, elevaram a precipitação de $CaCO_3$, o que maximizou a remoção de bário. Tais fatores, no entanto, reduziram valores de D_{Ba} em calcita, possivelmente devido à diminuição na sorção de íons que estimulam a incorporação do bário. Dosagens de sulfato (insuficientes para precipitar $BaSO_4$) reduziram a quantidade de calcita precipitada, diminuindo a remoção de bário, mas proporcionaram elevações no D_{Ba} em calcita. Semeadura com calcita e $BaSO_4$ foram eficazes na remoção do bário e, além disso sementes de calcita aumentaram o D_{Ba} , assim como verificado em efluente sintético.

Por fim foi realizada uma análise de ecoeficiência dos processos de precipitação estudados (dessupersaturação e abrandamento), considerando sua aplicação para reúso de água com zero de descarte líquido. A aplicação de etapas de precipitação acarretou melhores recuperações de água na operação de osmose inversa (OI), e consequentemente, em reduções no consumo de energia no tratamento térmico do concentrado da OI, diminuindo proporcionalmente a emissão de gases de efeito estufa, consumo de água e degradação ecotoxicológica de água doce. Além disso, verificou-se redução de capital de investimento (dada à aquisição de equipamentos de evaporação menores) e redução nos custos energéticos operacionais.

10 Referências Bibliográficas

ACE WATER TREATMENT. *Spiral reverse osmosis membrane*. 2019. Disponível em: <http://www.acewater.co.jp/en/en_d_basis.html>. Acesso em: 11 fev. 2019.

ALNOURI, S. Y.; LINKE, P.; EL-HALWAGI, M.M. Accounting for central and distributed zero liquid discharge options in interplant water network design. *Journal of Cleaner Production*, v. 171, pp. 644-66, 2018.

ALTHAUS, H. J.; HISCHIER, R.; OSSES, M.; PRIMAS, A.; HELLWEG, S.; JUNGBLUTH, N.; CHUDACOFF, M. Life Cycle Inventories of Chemicals. Ecoinvent report n. 8, v. 2.0. Dübendorf: EMPA Dübendorf, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, 2007.

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica, 2018. *Ranking das tarifas*. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/ranking-das-tarifas>>. Acesso em 13 abr. 2018.

ANTONY, A.; LOW, J. H.; GRAY, S.; CHILDRESS, A. E.; LE-CLECH, P.; LESLIE, G. Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review. *Journal of Membrane Science*, v. 383, n. 1-2, pp. 1-16, 2011.

AOUN, M.; PLASARI, E.; DAVID, R.; VILLERMAUX, J. Are barium sulphate kinetics sufficiently known for testing precipitation reactor models? *Chemical Engineering Science*, v. 51, n.10, pp. 2449-2458, 1996.

APELL, J.; BOYER, T. Combined ion exchange treatment for removal of dissolved organic matter and hardness. *Water Research*, v. 44, n. 8, p. 2419-2430, 2010.

APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20. ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environmental Federation, 1998.

ASTILLEROS, J. M.; PINA, C. M.; FERNANDÉZ-DÍAZ, L.; PRIETO, M.; A PUTNIS. Nanoscale phenomena during the growth of solid solutions on calcite {1014} surfaces. *Chemical Geology*, v. 225, pp. 322-335, 2006.

ASTILLEROS, J.; PINA, C.; FERNANDEZ-DIAZ, L.; PUTNIS, A. Metastable phenomena on calcite {10 $\bar{1}$ 4} surfaces growing from Sr²⁺-Ca²⁺-CO₃²⁻ aqueous solutions. *Chemical Geology*, v. 193, pp. 93-107, 2003.

ASTILLEROS, J.; PINA, C.; FERNANDEZ-DIAZ, L.; PUTNIS, A. The effect of barium on calcite {1014} surfaces during growth, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 64, n. 17, pp. 2965-2972, 2000.

AYOUB, G. M.; ZAYYAT R. M.; AL-HINDI M. Precipitation softening: a pretreatment process for seawater desalination. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, pp. 2876-2887, 2014.

AZEREDO, P. *Hidraulicart: Osmose Inversa*. 2014. Disponível em:<<http://www.hidraulicart.pt/osmose-inversa/>> Acesso em 18 jul. 2018.

BANCO CENTRAL DO BRASIL. *Dólar americano*, 2018. Disponível em:<<http://www4.bcb.gov.br/pec/taxas/batch/taxas.asp?id=txdolar>>. Acesso em 18 fev. 2018.

BANCROFT G. M.; BROWN J. R.; FYFE, W. S. Quantitative X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA): studies of Ba²⁺ sorption on calcite. *Chemical Geology*, v. 19, pp. 131-144, 1977.

BENEFIELD, L.; JUDKINS, J.; WEAND, B. *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*. 1. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1981.

BENTON, W. J.; COLLINS, I. R.; GRIMSEYJ, I. M.; PARKINSON, G. M.; RODGER, S. A. Nucleation, Growth and Inhibition of Barium Sulfate-controlled Modification with Organic and Inorganic Additives. *Faraday Discussions*, v. 95, pp. 281-297, 1993.

BOERLAGE, S. F. E.; KENNEDY, M. D.; ANIYE, M. P.; ABOGREAN, E. M.; GALJAARD, G.; SCHIPPERS, J. C. Monitoring particulate fouling in membrane systems. *Desalination*, v. 118, n. 1-3, pp. 131-142, 1998.

BOERLAGE, S. F. E.; KENNEDY, M. D.; BREMERE, I.; WITKAMP, G. J.; VAN DER HOEKC, J. P.; SCHIPPERS, J. C. Stable barium sulphate supersaturation in reverse osmosis. *Journal of Membrane Science*, v. 179, n. 1-2, pp. 53-68, 2000.

BOERLAGE, S. F. E.; KENNEDY, M. D.; BREMERE, I.; WITKAMP, G. J.; VAN DER HOEKC, J. P.; SCHIPPERS, J. C. The scaling potential of barium sulphate in reverse osmosis systems. *Journal of Membrane Science*, v. 197, n. 1-2, pp. 251-268, 2002.

BOERLAGE, S. F. E.; KENNEDY, WITKAMP, G. J.; VAN DER HOEKC, J. P.; SCHIPPERS, J. C. BaSO₄ solubility prediction in reverse osmosis membrane systems. *Journal of Membrane Science*, v. 159, n. 1-2, pp. 47-59, 1999.

BOERLAGE, S. F. E. Scaling and Particulate Fouling in Membrane Filtration Systems. 2001. *Tese (Doutorado) – International Institute for Infrastructural, Hydraulic and Environmental Engineering, Wageningen University, Delft.*

BOND, R.; VEERAPANENI, S. Zeroing in on ZLD technologies for inland desalination. *Journal American Water Works Association*, v. 100, n. 9, p. 76, 2008.

BOYER, T. H.; SINGER, P. C. Stoichiometry of removal of natural organic matter by ion exchange. *Environmental Science & Technology*, v. 42, pp. 608-613, 2008.

BRACCO, J. N.; GOOIJER, Y.; HIGGINS, S. R. Hydrothermal atomic force microscopy observations of barite step growth rates as a function of the aqueous barium-to-sulfate ratio. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 183, pp. 1 -13, 2016.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. RESOLUÇÃO CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da União: República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, n. 92, 16 maio 2011. p. 89.

BRASIL. Lei n. 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de

março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Diário Oficial da União: República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, n.29, 8 janeiro 1997. p. 15.

BREČEVIĆ, L.; NOETHIG-LASLO, V.; KRALJ, D.; POPOVIĆ, S. Effect of divalent cations on the formation and structure of calcium carbonate polymorphs. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, v. 92, n. 6, pp. 1017-1022, 1996.

BREMERE, I.; KENNEDY, M.; JOHNSON A.; VAN EMMERIK, R.; WITKAMP, G. J.; SCHIPPERS, J. Increasing conversion in membrane filtration systems using a desupersaturation unit to prevent scaling. *Desalination*, v. 119, n. 1-3, pp. 199-204, 1998.

BREMERE, I.; KENNEDY, M.; MICHEL, P.; VAN EMMERIK, R.; WITKAMP, G. J.; SCHIPPERS, J. Controlling scaling in membrane filtration systems using a desupersaturation unit. *Desalination*, v. 124, n. 1-3, pp. 51-62, 1999.

BUKUAGHANGIN, O.; SANNI, O.; KAPUR, N.; HUGGAN, M.; NEVILLE, A.; CHARPENTIER, T. Kinetics study of barium sulphate surface scaling and inhibition with a once-through flow system, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 147, pp. 699-706, 2016.

CHEAQS Pro®: *Chemical Equilibria in Aquatic Systems*. Países Baixos: Wilko Verweij, 2013. Disponível em: <<http://www.cheaqs.eu/download.html>>. Acesso em: 03 jan. 2015.

CHEMICAL ENGINEERING, 2018. *CEPCI updates*: January 2018 (prelim.) and December 2017 (final). Disponível em: <<http://www.chemengonline.com/cepci-updates-january-2018-prelim-and-december-2017-final/>>. Acesso em 18 fev. 2018.

CINGOLANI, D.; EUSEBI, A. L.; BATTISTIONI, P. Osmosis process for leachate treatment in industrial platform: economic and performances evaluations to zero liquid discharge. *Journal of Environmental Management*, v. 203, pp. 782-790, 2017.

COBBETT, W. G., FRENCH, C. M. The precipitation of barium sulphate from aqueous solutions. *Discussions of the Faraday Society*. v.18, pp. 113-119, 1954.

COLLINS, I. R. Surface Electrical Properties of Barium Sulfate Modified by Adsorption of Poly α , β , Aspartic Acid *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 212, pp. 535-544, 1999.

COMSTOCK, S.; BOYER, T.; GRAF, K. Treatment of nanofiltration and reverse osmosis concentrates: Comparison of precipitative softening, coagulation, and anion exchange. *Water Research*, v. 45, n. 16, p. 4855-4865, 2011.

DARWISH, M. A. Thermal Analysis of Vapor Compression Desalination System. *Desalination*, v. 69, pp. 275-295, 1988.

DAVEY, R.; GARSIDE, J. From molecules to Crystallizers: An Introduction to Crystallization. Manchester: Oxford Chemistry Primers, 2000.

DEMOPOULOS, G.; KONDOS, P.; PAPANGELAKIS, V. Prediction of solubilities in chemical-compound precipitation systems. *Cim Bulletin*, v. 80, n. 903, p. 92-92, 1987.

DICKINSON S. R.; MCGRATH, K. M. Quantitative determination of binary and tertiary calcium carbonate mixtures using powder X-ray diffraction. *Analyst*, 126, pp. 1118-1121, 2001.

DOERNER, H. A.; HOSKINS, W. M. Co-precipitation of radium and barium sulfates. *Journal of the American Chemical Society*, v. 47, pp. 662-675, 1925.

DOREMUS, R. H. Crystallization of slightly soluble salts from solution. *Journal of Physical Chemistry*, v. 74, n. 7, pp. 1405-1408, 1970.

EL-KORASHY, S. A. Studies on divalent ion uptake of transition metal cations by calcite through crystallization and cation exchange process. *Journal of Materials Science*, v. 38, pp.1709-1719, 2003.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. *Balanco Energético Brasileiro 2016 – Ano 2015*. Rio de Janeiro: EPE, p. 294, 2016a

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. *Energia Termelétrica: Gás Natural, Biomassa, Carvão, Nuclear*. Rio de Janeiro: EPE, p. 417, 2016b.

FISCHER, R. B.; RHINEHAMMER, T. B. Rapid precipitation of barium sulfate. *Analytical Chemistry*, v. 25, n. 10, pp. 1544-1548, 1953.

FRISCHKNECHT, R.; JUNGBLUTH, N.; ALTHAUS, H. J.; BAUER, C.; DOKA, G.; DONES, R.; HISCHIER, R.; HELLWEG, S.; HUMBERT, S.; KÖLLNER, T.; LOERINCİK, Y.; MARGNI, M.; NEMECEK, T. *Implementation of Life Cycle Assessment Methods*. Ecoinvent report N°. 3, v2.0. Dübendorf: Swiss Centre for Life Cycle Inventories, pp. 151, 2007

GABELICH, C.; RAHARDIANTO, A.; NORTHRUP, C.; YUN, T.; COHEN, Y. Process evaluation of intermediate chemical demineralization for water recovery enhancement in production-scale brackish water desalting. *Desalination*, v. 272, n. 1-3, pp. 36-45, 2011.

GABELICH, C. J.; WILLIAMS, M. D.; RAHARDIANTO A.; FRANKLIN, J. C.; COHEN., Y. High-recovery reverse osmosis desalination using intermediate chemical demineralization. *Journal of Membrane Science*, v. 301, n. 1-2, pp. 131-141, 2007.

GALUCHI, T. P. D. Montagem e caracterização de unidade de eletrodialise em escala de laboratório para tratamento de soluções salinas. 2010. *Dissertação (Mestrado em ciência) – Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.*

GREENLEE, L. F.; LAWLER, D. F.; FREEMAN, B. D.; MARROT, B., MOULIN, P. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Research*, v. 43, n. 9, pp. 2317-2348, 2009.

GRIPP, V. S. *Análise ambiental energética e econômica de arranjo processual para reúso de água em refinaria de petróleo*. 2014. *Dissertação (Mestrado em ciência) – Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.*

GUINÉE, J. B. *Handbook on life cycle assessment. Operational guide to the ISO standards*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002.

GUNN, D.; MURTHY, M. Kinetics and mechanisms of precipitations. *Chemical Engineering Science*, v. 27, n. 6, pp. 1293-1313, 1972.

HAUSCHILD, M.Z.; GOEDKOOP, M.; GUINÉE, J.; HEIJUNGS, R.; HUIJBREGTS, M.; JOLLIET, O.; MARGNI, M.; DE SCHRYVER, A.; HUMBERT, S.; LAURENT, A.; SALA, S.; PANT, R. Identifying best existing practice for characterization modeling in life cycle impact assessment. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, v. 18, pp. 683-697, 2013.

HEIJMAN, S. G. J.; GUO, H.; LI, S.; VAN DIJK, J. C.; WESSELS, L. P. Zero liquid discharge: Heading for 99% recovery in nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination*, v. 236, n. 1-3, pp. 357-362, 2009.

HENNESSY, A. J. B.; GRAHAM, G. M. The effect of additives on the co-crystallisation of calcium with barium sulphate. *Journal of Crystal Growth*, v. 237-239, pp. 2153-2159, 2002.

HUIJBREGTS, M.; STEINMANN, Z.; ELSHOUT, P.; STAM, G.; VERONES, F.; VIEIRA, M.; ZIJP, M.; HOLLANDER, A.; ZELM, R. 2017. A harmonized life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. Disponível em: < <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2016-0104.pdf>>. Acesso em 05 jan. 2018.

IMSDesign®: Integrated Membrane System Design. Version 1.222.79%: Hydranautics Nitto Group Company. Disponível em:< <http://www.hydranauticsprojections.net/imsd/downloads/>>. Acesso em 05 mai. 2018,

JONES, F.; OLIVIERA, A.; PARKINSON, G.; ROHL, A.; STANLEY, A.; UPSON, T. The effect of calcium cations on the precipitation of barium sulfate 2: calcium ions in the presence of organic additives. *Journal of Crystal Growth*, v. 270, n. 3-4, pp. 593-603, 2004a.

JONES, F.; OLIVIERA, A.; PARKINSON, G.; ROHL, A.; STANLEY, A.; UPSON, T. The effect of calcium ions on the precipitation of barium sulphate 1: calcium ions in the absence of organic additives. *Journal of Crystal Growth*, v. 262 pp. 572-580, 2004b.

JONGEMA, P. 1983. Optimization of the Fuel Consumption of an Evaporation Salt Plant with the Aid of the Exergy Concept. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SALT, 6., 1983, Toronto. *Anais...* Toronto: Salt Institute, 1983.v. II, pp. 463-469.

JUBY, G.; ZACHEIS, A.; SHIH, W.; RAVISHANKER, P.; MORTAZAVI, B.; NUSSER, M. D. *Program, Evaluation and Selection of Available Processes for a Zero-liquid Discharge System for the Perris*. California: Ground Water Basin, U.S. Department of the Interior, Bureau of Reclamation, Technical Service Center, Water and Environmental Services Division, Water Treatment Engineering Research Team, pp. 40, 2008.

JUNG, W. M.; KANG S. H.; KIM, K. S.; KIM, W. S.; CHOI, C. K. Precipitation of calcium carbonate particles by gas–liquid reaction: Morphology and size distribution of particles in Couette-Taylor and stirred tank reactors. *Journal of Crystal Growth*, v. 312, n. 22, pp. 3331-3339, 2010.

KATSIFARAS, A.; SPANOS, N. Effect of inorganic phosphate ions on the spontaneous precipitation of vaterite and on the transformation of vaterite to calcite. *Journal of Crystal Growth*, v. 204, pp.183-190, 1999.

KELLAND, M. A. Effect of Various Cations on the Formation of Calcium Carbonate and Barium Sulfate Scale with and without Scale Inhibitors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, pp. 5852-5861, 2011.

KUCHER, M.; BABIC, D.; KIND, M. Precipitation of barium sulfate: Experimental investigation about the influence of supersaturation and free lattice ion ratio on particle formation. *Chemical Engineering and Processing*, v. 45, n. 10, pp. 900-907, 2006.

KUCHER, M.; BEIERLEIN, T.; KIND, M. In situ WAXS synchrotron radiation study on particle formation of precipitated barium sulfate. *Aiche Journal*, v. 54, n. 5, pp. 1178-1188, 2008.

KÜGLER, R. T.; BEIßERT, K.; KIND, M. On heterogeneous nucleation during the precipitation of barium sulfate. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 114, pp. 30-38, 2016.

KINSMAN, D. J. J.; HOLLAND, H. D. The co-precipitation of cations with CaCO_3 -IV. The co-precipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16° and 96°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 33. pp. 4-17, 1969.

KÜGLER, R. T.; DOYLE, S.; KIND, M. Fundamental insights into barium sulfate precipitation by time-resolved in situ synchrotron radiation wide-angle X-ray scattering (WAXS). *Chemical Engineering Science*, v. 133, pp. 140-147, 2015.

LALLEMAN, S.; BERTRAND, M.; PLASARI, E.; SOREL, C.; MOISY, P. Determination of the Bromley contributions to estimate the activity coefficient of neodymium electrolytes. *Chemical Engineering Science*, v. 77, pp. 189-195, 2012.

LATOUR, I.; MIRANDA, R.; BLANCO, A. Optimization of silica removal with magnesium chloride in papermaking effluents: mechanistic and kinetic studies. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, pp. 3707-3717, 2016.

LIU, S.; NANCOLLAS, G.; GASIECKI, E. Scanning electron-microscopic and kinetic studies of crystallization and dissolution of barium sulfate crystals. *Journal of Crystal Growth*, v. 33, n. 1, pp. 11-20, 1976.

LEWIS, A. E.; SECKLER, M. M.; KRAMER, H.; VAN ROSMALEN, G. M.; *Industrial Crystallization: Fundamentals and Applications*, Cambridge: Cambridge University Press, 2015.

LORENS, R. B. Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 45, pp. 553-561, 1981.

LUCAS, M.; TABOURIER, B. The mechanical vapour compression process applied to seawater desalination: a 1,500 ton/day unit installed in the nuclear power plant of Flamanville, France. *Desalination*, v. 52, pp. 123-133, 1985.

MACIEL, M.; SAKAMOTO, H.; KULAY, L. 2017. Contribution to the planning of future supply of Natural Gas in Brazil. In: CONFERENCIA INTERNACIONAL DE ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA EN LATINOAMÉRICA, 7., 2017, Medellín. *Anais...* Medellín. 2017, pp. 195-198.

MANSOUR, F.; ALNOURI, S.Y.; AL-HINDI, M.; AZIZI, F.; LINKE, P. Screening and cost assessment strategies for end-of-Pipe Zero Liquid Discharge systems. *Journal of Cleaner Production*, v. 179, pp. 460-477, 2018.

MCCOOL, B. C.; RAHARDIANTO A.; FARIA, J. I.; COHEN, Y. Evaluation of chemically-enhanced seeded precipitation of RO concentrate for high recovery desalting of high salinity brackish water. *Desalination*, v. 317, pp. 116-126, 2013.

MCNEILL, L. S.; EDWARDS, M. Arsenic removal during precipitative softening. *Journal of Environmental Engineering*. v.123, n. 5, pp.453-460, 1997.

MEGANCK, R.; RAST, W.; RODGERS, K. P. *Desalination by reverse osmosis*. Department of Sustainable Development (DSD). OAS - Organization of American States. Disponível em: <<http://www.oas.org/DSD/publications/Unit/oea59e/ch20.htm>> Acesso em 04 jan. 2015.

METZGER, L.; KIND, M. The influence of mixing on fast precipitation processes – A coupled 3D CFD-PBE approach using the direct quadrature method of moments (DQMOM). *Chemical Engineering Science*, v. 169, pp. 284-298, 2017.

MOREIRA, R. H. *Desenvolvimento de um processo de reúso do efluente de refinaria baseado em sistema de osmose reversa combinado com precipitação*. 2017. Dissertação (Mestrado em ciência) – Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, pp. 111.

MULLIN, J. W. *Crystallization*. 4. ed. Londres: Butterworth Heinemann, 2001. 268 pp.

MURRAY, J. *Activity Scales and Activity Corrections*. Lecture Notes. University of Washington 2004. Disponível em <http://www.ocean.washington.edu/courses/oc400/Lecture_Notes/CHPT6.pdf> acesso em 04/05/2014.

MURRAY J. Oxford English Dictionary. 7. ed. Oxford: Language Matters English Press, 2016.

NANCOLLAS, G.; PURDIE, N. Crystallization of barium sulphate in aqueous solution. *Transactions of the Faraday Society*, v. 59, n. 483, pp. 735-740, 1963.

NIELSEN, A. Electrolyte crystal-growth mechanisms. *Journal of Crystal Growth*, v. 67, n. 2, pp. 289-310, 1984.

NIELSEN, A. The kinetics of crystal growth in barium sulfate precipitation. III Mixed surface reaction and diffusion controlled rate of growth. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 13, pp. 1680-1686, 1959.

NIELSEN, A.; SÖHNEL, O. Interfacial tensions electrolyte crystal-aqueous solution, from nucleation data. *Journal of Crystal Growth*, v. 11, n. 3, pp. 233-242, 1971.

NING, R. Y.; TARQUIN, A.; TRZCINSKI, M. C.; PATWARDHAN, G. Recovery optimization of RO concentrate from desert wells. *Desalination*, v. 201, n. 1-3, pp. 315-322, 2006.

NING, R.; TROYER, T. Tandem reverse osmosis process for zero-liquid discharge. *Desalination*, v. 237, n. 1-3, pp. 238-242, 2009.

NITTO GROUP COMPANY – Hydranautics. *Chemical pretreatment for RO and NF*. Technical Application Bulletin n° 111. Oceanside, pp. 16, 2013.

O'DONNELL, A. J.; LYTLE, D. A.; HARMON, S.; VU, K.; CHAIT, H.; DIONYSIOU, D. D. Removal of strontium from drinking water by conventional treatment and lime softening in bench-scale studies. *Water Research*, v. 103, pp. 319-333, 2016.

OLI Studio®. Version 9.8.2. Cedar Knolls: OLI Systems, Inc., 1997. Disponível em: <<https://www.olisystems.com/oli-studio-stream-analyzer>>. Acesso em 30 abr. 2017.

ONCUL, A.; SUNDMACHER, K.; THEVENIN, D. Numerical investigation of the influence of the activity coefficient on barium sulphate crystallization. *Chemical Engineering Science*, v. 60, n. 19, p. 5395-5405, 2005.

OREN, Y.; KORNGOLD, E.; DALTROPHE, N.; MESSALEM, R.; VOLKMAN, Y.; ARONOV, L.; WEISMANN, M.; BOURIAKOV, N.; GLUECKSTERN, P.; GILRON, J. Pilot studies on high recovery BWRO-EDR for near zero liquid discharge approach. *Desalination*. v. 261, n. 3, 321-330, 2010.

PARKS, J. L.; EDWARDS, M. Precipitative removal of As, Ba, B, Cr, Sr and V using sodium carbonate. *Journal of Environmental Engineering*, v. 132, n. 5, pp. 489-496, 2006.

PENTAIR. *Tecnologia de membrana*. Disponível em <<https://xflow.pentair.com/pt-pt/technologies/membrane-technology-in-general>> acesso em 19 jul. 2018.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D. *Plant design and economics for chemical engineers*. 4. ed. New York: McGraw Hill, 1991.

PETROBRAS, *Editais nº 1 - PETROBRAS/PSP RH 2017.1, 2017a*. Disponível em <<http://www.cesgranrio.org.br/concursos/evento.aspx?id=petrobras0117>>. Acesso em 03 abr. 2018.

PETROBRAS. *Relatório Anual*, 2017b. Disponível em <<http://www.investidorpetrobras.com.br/download/6092>>. Acesso em 20 abr. 2018.

RAHARDIANTO, A.; GAO, J.; GABELICH, C. J.; WILLIAMS, M. D.; COHEN, Y. High recovery membrane desalting of low-salinity brackish water: Integration of accelerated precipitation softening with membrane RO. *Journal of Membrane Science*, v. 289, n. 1-2, p. 123-137, 2007.

RAJAKUMARI, S. P. ; KANMANI, S. Environmental life cycle assessment of zero liquid discharge treatment technologies for textile industries, Tirupur - A case study. *Journal of Scientific and Industrial Research*, v. 67, n. 6, pp.461-467, 2008.

Visual MINTEQ®. Version 3.1, beta. Suécia: John Peter Gustafsson, 2014. Disponível em: <<https://vminteq.lwr.kth.se/download/>>. Acesso em 15 mar. 2016.

REDFERN, S. E.; PARKER, S. C. Atomistic simulation of the effects of calcium and strontium defects on the surface structure and stability of BaSO₄. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 94, pp. 1947-1952, 1998.

REEDER, R. Interaction of divalent cobalt, zinc, cadmium, and barium with the calcite surface during layer growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, n. 9, pp. 1543-1552, 1996.

RIMSTIDT, J. D.; BALOG, A.; WEBB, J. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 62, n. 11, pp. 1851-1863, 1998.

RIOYO J.; ARAVINTHAN V.; BUNDSCHUH J.; LYNCH M. Research on ‘high-pH precipitation treatment’ for RO concentrate minimization and salt recovery in a municipal groundwater desalination facility. *Desalination*, v. 439, pp. 168-178, 2018.

RONQUIM, M. F.; COTRIM, M. E. B.; GUILHEN, S. N.; BERNARDO, A.; SECKLER M. M. Improved barium removal and supersaturation depletion in wastewater by precipitation with excess sulfate. *Journal of Water Process Engineering*, v. 23, pp. 265-276, 2018.

RONQUIM, F. M.; HELENO, R.; TOGNON, M. H.; SECKLER, M. M. Desenvolvimento de processo para reuso da água produzida na indústria de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2015, Florianópolis. *Anais...* São Paulo: Edgard Blücher, 2015. p. 7602.

RONQUIM, F. M.; SECKLER, M. M. Avaliação do processo de precipitação de sais pouco solúveis no pré-tratamento para EDR e no tratamento do seu concentrado. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA QUÍMICA, 21., 2016, Fortaleza. *Anais... Campinas: GALOÁ*. 2016. Disponível em: <<https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2016/papers/avaliacao-do-processo-de-precipitacao-de-sais-pouco-soluveis-no-pre-tratamento-para-edr-e-no-tratamento-do-seu-concentra>>. Acesso em: 08 fev. 2019.

ROSENBAUM, R. K.; BACHMANN, T. M.; SWIRSKY GOLD, L.; HUIJBREGTS, M. A. J.; JOLLIET, O.; JURASKE, R. KOEHLER, A.; LARSEN, H. F.; MACLEOD, M.; MARGNI, M.; MCKONE, T. E.; PAYET, J.; SCHUHMACHER M.; VAN DE MEENT, D.; HAUSCHILD, M. Z. USETox - The UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in Life Cycle Impact Assessment. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, v. 13, n. 7, pp. 532-546, 2008.

SAKAMOTO, H. M.; RONQUIM, F. M.; SECKLER, M. M.; KULAY, L. A. Study of the Energetic and Environmental Effects of Different Treatment Processes for Water Recovery: A

Case Study on Refinery Oil. In: LA SDEWES – LATIN AMERICA CONFERENCE OF SUSTAINABLE DEVELOPMENT OF ENERGY, WATER AND ENVIRONMENTAL SYSTEMS, 1., 2018, Rio de Janeiro. *Anais...* Zagreb: SDEWES Publisher, 2018. pp. 1-13.

SAKAMOTO, H. M.; RONQUIM, F. M.; SECKLER, M. M.; KULAY, L. A. Environmental Performance of Effluent Conditioning Systems for Reuse in Oil Refining Plants: A Case Study in Brazil. *Energies*, v. 12, pp. 326-339, 2019.

SANCIOLO, P.; OSTARCEVIC, E.; ATHERTON, P.; LESLIE, G.; FANE, T.; COHEN, Y.; PAYNE, M.; GRAY, S. Enhancement of reverse osmosis water recovery using interstage calcium precipitation. *Desalination*, v. 295, pp.43-52, 2012.

SCHNEIDER, P. R.; TSUTIYA, M. T. *Membranas Filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reúso*, 1. ed. São Paulo: ABES, 2001. 234 pp.

SimaPro®. Version 8. Amersfoort: PRé Consultants, 1990. Disponível em: <<https://www.acvbrasil.com.br/software/simapro>>. Acesso em 15 mar. 2016.

SOBHANI, R.; ABAHUSAYN, M.; GABELICH, C.J.; ROSSO, D. Energy Footprint analysis of brackish groundwater desalination with zero liquid discharge in inland areas of the Arabian Peninsula. *Desalination*, v. 291, pp.106-116, 2012.

SÖHNEL, O.; GARSIDE, J. *Precipitation: Basic principles and industrial applications*. Oxford: Butterworth Heinemann, 1992.

SPANOS, N.; KOUTSOUKOS, P. G. The transformation of vaterite to calcite: effect of the conditions of the solutions in contact with the mineral phase. *Journal of Crystal Growth*, v. 191, pp. 783-790, 1998.

STEYER, C.; SUNDMACHER, K. Impact of feeding policy and ion excess on particle shape in semi-batch precipitation of barium sulfate. *Journal of Crystal Growth*, v. 311, pp. 2702-2708, 2009.

STEYER, C.; MANGOLD, M.; SUNDMACHER, K. Modeling of Particle Size Distribution for Semibatch Precipitation of Barium Sulfate Using Different Activity Coefficient Models. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, pp. 2456-2468, 2010.

SUBRAMANI, A.; CRYER, E.; LIU, L.; LEHMAN, S. NING, R. Y. JACANGELO, J. G. Impact of intermediate concentrate softening on feed water recovery of reverse osmosis process during treatment of mining contaminated groundwater. *Separation and Purification Technology*, v. 88, n. 22, pp. 138-145, 2012.

SUBRAMANI, A.; JACANGELO, J. G. Desalination energy minimization using thin film nanocomposite membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 112, pp. 472-489, 2014.

SYMEOPOULOS, B.; KOUTSOUKOS, P. Spontaneous precipitation of barium-sulfate in aqueous-solution. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, v. 88, n. 20, pp. 3063-3066, 1992.

TAGUCHI, K.; GARSIDE, J.; TAVARE, N. S. Nucleation and growth kinetics of barium sulphate in batch precipitation. *Journal of Crystal Growth*, v. 163, n. 3, pp. 318-328, 1996.

TENG, H. H.; DOVE, P. M.; DEYOREO, J. J. Reversed calcite morphologies induced by microscopic growth kinetics: Insight into biomineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, pp. 2087-2098, 1999.

TERAKADO, Y.; TANIGUCHI, M. Method for the study of trace element partitioning between calcium carbonate and aqueous solution: A test case for Sr and Ba incorporation into calcite, *Geochemical Journal*, v. 40, pp. 161-170, 2006.

TESORIERO, A.; PANKOW, J. Solid solution partitioning of Sr^{2+} , Ba^{2+} , and Cd^{2+} to calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, n. 6, pp. 1053-1063, 1996.

TSAI, J. H.; MACEDONIO, F.; DRIOLI, E.; GIORNO, L.; CHOU, C. Y.; HU, F. C.; LI, C. L.; CHUANG, C. J.; TUNG, K. L. Membrane-based zero liquid discharge: Myth or reality? *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 80, pp. 192-202, 2017.

TUNUSOĞLU, O.; SHAHWAN, T.; EROĞLU, A. Retention of aqueous Ba^{2+} ions by calcite and aragonite over a wide range of concentrations: Characterization of the uptake capacity, and kinetics of sorption and precipitate formation, *Geochemical Journal*, 41, pp. 379-389, 2007.

TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A.; BHATTACHARYYA, D. *Analysis, synthesis and design of chemical process*. 4. ed. Michigan: Prentice Hall, 2015.

US-EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Basic Information about Barium in Drinking Water*. Disponível em: <<http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/barium.cfm>>. Acesso em 07 set. 2014.

US-EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry*, method 200.7, Revisão 4.4, Cincinnati, Ohio, 2015. Disponível em: <http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/bioindicators/upload/2007_07_10_methods_method_200_7.pdf>. Acesso em 04 jan. 2015.

URIELI, I. *Saturation Properties for Steam - Pressure Table (1 kPa - 1 MPa)*. 2018 Disponível em: <https://www.ohio.edu/mechanical/thermo/property_tables/H2O/H2O_PresSat1.html>. Acesso em 12 mar. 2018.

VAN DER LEEDEN, M. C.; KASHCHIEV, D.; VAN ROSMALEN, G. M. Precipitation of barium sulfate: induction time and the effect of an additive on nucleation and growth. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 152, n. 2, pp 338-350. 1992.

VAN LEEUWEN, M. *Precipitation and Mixing*. 1998. Tese (doutorado em ciência) – Chemical Engineering Institute. Delft University of Technology, Delft.

VAVOURAKI, A. I.; PUTNIS, C. V.; PUTNIS, A.; OELKERS, E. H.; KOUTSOUKOS, P. G. Macro to nanoscale study of the effect of aqueous sulphate on calcite growth. *Mineralogical Magazine*, v. 72, n. 1, pp. 141-144, 2008.

VEZA, J. M. Mechanical vapour compression desalination plants - A case study. *Desalination*, v. 101, pp.1-10, 1995.

VICUM, L.; MAZZOTTI, M.; BALDYGA, J. Applying a thermodynamic model to the non-stoichiometric precipitation of barium sulfate. *Chemical Engineering & Technology*, v. 26, n. 3, p. 325-333, 2003.

Visual MINTEQ®. Version 3.1, beta. Suécia: John Peter Gustafsson, 2014. Disponível em: <<https://vminteq.lwr.kth.se/download/>>. Acesso em 15 mar. 2016.

VOUTCHKOV, N. Overview of seawater concentrate disposal alternatives. *Desalination*, 273, pp. 205-219, 2011.

WATEREUSE ASSOCIATION. Seawater Concentrate Management. *White Paper*, 2018, pp. 37. Disponível em:< https://watereuse.org/wp-content/uploads/2015/10/Seawater_Concentrate_WP.pdf>. Acesso em 04 jan. 2015.

WANG, N.; MENG, Q. L. Study of the influence between barium ions and calcium ions on morphology and size of coprecipitation in microemulsion. *Surface Review and Letters*, v. 22, n. 3, pp. 1550036.1 - 1550036.10, 2015.

WANG, Z.; MAO, Z.; YANG, C.; SHEN, X. Numerical investigation of the influence of kinetics and shape factor on barium sulfate precipitation in a continuous stirred tank. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, China, pp. 272-281, 2009.

WATSON, I. C.; MORIN, J. R.; O. J.; HENTHORNE, L. Desalting Handbook for Planners. *Desalination Research and Development Program, Report n° 72. 3. ed. Denver: U.S. Department of the Interior*, 2003.

WONG, D. C. Y.; JAWORSKI, Z.; NIENOW, A. W. Effect of ion excess on particle size and morphology during barium sulphate precipitation: an experimental study. *Chemical Engineering Science*, 56, pp. 727-734, 2001.

YOSHIDA, Y.; YOSHIKAWA, H.; NAKANISHI, T. Partition coefficients of Ra and Ba in calcite, *Geochemical Journal*, v. 42, pp. 295-304, 2008.

Apêndice 1

1 Projeto de Equipamentos

1.1 Reatores de dessupersaturação e precipitação

Para determinar o volume (m^3) atribuído aos reatores de dessupersaturação e precipitação, a vazão do Fluido Q (m^3/s) foi multiplicada pelo tempo de residência t_r (s) (Equação 1). As vazões de alimentação dos processos de dessupersaturação e precipitação como $Q_d=250 m^3/h$ e $Q_p=37,3 m^3/h$, respectivamente. Já os tempos de residência foram considerados como 5 min no processo de dessupersaturação e 20 min no de precipitação. Um fator de segurança de 20% foi atribuído ao volume final.

$$V_r = Q \cdot t_r \quad (1)$$

1.2 Filtro Cartucho

Para o cálculo da área dos filtros cartuchos (Equação 2) utilizados após o processo de dessupersaturação e de precipitação, utilizaram-se dados de fornecedores, os quais apresentaram velocidades médias de filtração $V_d=1.1m/s$ e $V_p=9m/h$ para filtros submicrométricos e micrométricos, respectivamente.

$$A_{filtro} = \frac{Q}{v} \quad (2)$$

1.3 Capacidade do filtro

A determinação da capacidade atribuída aos filtros (A_f em m^2) foi calculada pela Equação 3, onde T_m é a taxa média de filtração ($240 m^3/m^2.dia$), Q é a taxa de filtração, adotada como a vazão de entrada no cristalizador (em m^3/s), N é o número de filtros (1 unidade). Os valores de A_f foram extrapolados para $0,5m^2$, que é a área mínima para a abordagem de custeio adotada.

$$A_f = \frac{0.86400}{T_m \cdot N} \quad (3)$$

1.4 Bombas

A Equação 4 foi utilizada para a determinação das potências atribuídas às bombas, Pot_b (W), onde γ é o peso específico do fluido (Kg/m^3), calculado pela multiplicação entre a densidade do fluido, ρ (Kg/m^3) e a aceleração gravitacional g (m/s^2); Q é a vazão do fluido (m^3/s); η é a eficiência da bomba, adotada como 40% para bombas centrífugas e H_m é a perda de carga da bombeação (adota como 5 mca). Para a bomba que transporta a água tratada para a torre de resfriamento (a uma distância padrão de 200 m), foi atribuída a 4.313 mH_2O à queda de pressão tubo de aço com diâmetro interno de 193,7 mm e velocidade de vazão de 2,36 m/s), sendo o valor também extrapolado para 5mca. Nas etapas de cristalização, uma reciclagem de suspensão de cerca de 200 vezes a vazão de alimentação foi aplicada.

$$Pot_b = \frac{\gamma \cdot Q \cdot H_m}{\eta} \quad (4)$$

1.5 Evaporador e cristalizador

Os Projetos dos evaporadores e cristalizados à compressão de vapor foram desenvolvidos segundo diretrizes de Lucas e Tambourier (1985), segundo esquema apresentado na Figura 1. Para informações complementares, utilizou-se Darwish (1988), Veza (1995) e Jongema (1983).

Figura 1: Esquema de Evaporador/cristalizador por compressão a vapor.

Fonte: Lucas e Tambourier (1985)

1.5.1 Aquecedor de água

Para início de operação (*start up porpouses*), propõe-se aquecedor de água para elevar a temperatura da solução influente ao processo de 25 °C para cerca de 45 °C. Para cálculo do calor fornecido (ou potência do aquecedor), q em W, utilizou-se a Equação 5, em que $\dot{F}$ é o vazão mássica de influente (Kg/s), c é o calor específico da água (4.178×10^3 J/kg.K) e T_a e T_i são as temperaturas do influente e temperatura inicial do processo, respectivamente. Devido às características de custeio do equipamento, o limite mínimo de potência admitido foi de 650 Kw.

$$q = \dot{F} \cdot c \cdot (T_i - T_a) \quad (5)$$

1.5.2 Trocadores de calor (alimentação - evaporador/cristalizador) – *flat plate*

Após iniciado o processo de evaporação, a solução influente ao evaporador (25°C) pode ser aquecida à temperatura de alimentação do sistema (49 °C) por meio da recuperação de calor contido na salmoura (50.7° C) e no destilado produzido (52.7 °C). Neste processo, dois trocadores de calor tipo *flat plate* são instalados: um no fluxo de água residual e outro no fluxo de água do destilado (ambos com saída a 27 °C). Já no caso do cristalizador, instala-se somente um trocador de calor *flat plate* para recuperação do calor do destilado, sendo as temperaturas iguais às mencionadas acima. Para o cálculo de área de cada trocador de calor, a Equação 6 foi utilizada. A quantidade de calor, q , necessária para elevar a temperatura da água de 25 °C a 49 °C foi obtida pela Eq. 5. Adotou-se um coeficiente global de transferência de calor de água (fluido quente) para água (fluido frio), U , para trocadores de calor tubulares (1400 J/s.m².°C), conforme Perry (1999). A diferença de temperatura de transferência de calor através do evaporador, ΔT_c , foi calculado pela Equação 7. Devido às características de custeio do equipamento, o limite mínimo de área admitido foi de 10 m².

$$A_{he} = \frac{q}{U \cdot \Delta T_c} \quad (6)$$

Em que:

$$\Delta T_c = \frac{(T_{1h} - T_{2c}) - (T_{2h} - T_{1c})}{\ln(T_{1h} - T_{2c}) - \ln(T_{2h} - T_{1c})} \quad (7)$$

Onde:

T_{1h} = Temperatura de entrada do fluido quente (50.7 °C/ 52.7° C);

T_{1c} = Temperatura de entrada do fluido frio (25 °C);

T_{2h} = Temperature de saída do fluido quente (27 °C);

T_{2c} = Temperature de saída do fluido frio (49 °C).

1.5.3 Trocadores de calor (intermediário - evaporador) – *flat plate*

Em uma câmara mantida sob vácuo (isolada termicamente), as soluções de alimentação são aquecidas até a temperatura de ebulição do sistema, $T_1=49,5^\circ$ C. Em evaporadores com mais de um estágio, esta temperatura é compatível com a operação da câmara mais fria (último estágio), na qual a água de alimentação é introduzida diretamente. Pequenos aquecedores adicionais são instalados nas câmaras dos outros efeitos para elevar

gradualmente a temperatura de entrada da água. A área de cada trocador de calor é calculada pelas equações 1 e 2 adotando um coeficiente global de transferência de calor de vapor (fluido quente) para água (fluido frio), $U=2500 \text{ J/s.m}^2.\text{°C}$, conforme Perry (1999) e um $\Delta T_c=3,25$ (LUCAS e TAMBOURIER, 1985). Devido às características de custeio do equipamento, o limite mínimo de área admitido foi de 10 m^2 .

1.5.4 Compressor mecânico

Em uma câmara mantida sob vácuo (isolada termicamente), as soluções de alimentação são aquecidas até a temperatura de ebulição do sistema, $T_1=49,5^\circ \text{C}$, à pressão $P_1=12000 \text{ Pa}$ e peso específico do vapor saturado $\gamma_1=0,793 \text{ N/m}^3$ (OHIO, 2018). O vapor entra em um compressor eletromecânico onde é comprimido e descarregado como vapor superaquecido, com temperatura de saturação $T_2=62,5^\circ \text{C}$ à pressão $P_2=23000 \text{ Pa}$ no evaporador e de $T_2=72,7^\circ \text{C}$ à pressão $P_2=35000 \text{ Pa}$ no cristalizador (OHIO, 2018). A Equação 8 foi usada para determinar a capacidade atribuída aos compressores, $Pot_c \text{ (W)}$, onde k é uma constante adimensional ($\cong 1,41$ para vapor de água); $\dot{D}$ é a vazão mássica do destilado do evaporador (kg/s); g é a aceleração gravitacional ($\cong 9,8 \text{ m/s}^2$) e η é a eficiência do equipamento (75%). Devido às características de custeio do equipamento, o limite mínimo de potência admitido foi de 450 Kw .

$$Pot_c = \frac{k}{k-1} \cdot \frac{P_1}{\gamma_1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \frac{\dot{D} \cdot g_1}{\eta} \quad (8)$$

1.5.5 Evaporador – *long tube*

À pressão P_2 , o vapor que sai do compressor, flui dentro dos evaporadores de tubos longos instalado na câmara se condensa a $62,5^\circ \text{C}$, liberando o calor necessário para evaporar a água salgada borrifada no topo do feixe. A diferença de temperatura entre vapor de água e a solução borrifada no topo da câmara, ΔT_c , foi adotado como $3,25^\circ \text{C}$ para o equipamento evaporador, conforme Lucas e Tambourier (1985) e $8,5^\circ \text{C}$ para o cristalizador. As áreas superficiais dos tubos são calculadas através da Eq.6. A área total obtida foi dividida pelos números de efeito de cada equipamento, de forma que se tenham feixe de tubos de áreas equivalentes por efeito. A quantidade de calor, q , que é trocada no processo de aquecimento e evaporação é calculada pela Equação 9, em que L é o calor latente de vaporização da água (2

259 360 J/Kg). Dentro da câmara, a temperatura da solução de alimentação (T_f) é elevada para a temperatura de ebulição de cada estágio T_{1n} , sendo tal variação média total de 4,5 °C para o evaporador e 9 °C para o cristalizador. O valor de c foi adotado como $4,178 \times 10^3$ J/kg.K no evaporador e $3,347 \times 10^3$ J/kg.K no cristalizador, referentes à água pura e salmoura 9% segundo Perry (1999). O valor do coeficiente de troca térmica entre água e vapor em evaporadores tubulares horizontais, U_{HTE} (J/s.m².°C), foi calculado com auxílio da Equação 10, deduzida por Takada *et al.* apud Darwish (1988).

$$q = \dot{D} \cdot L + \dot{F} \cdot c \cdot (T_{1n} - T_f) \quad (9)$$

$$U_{HTE} = (3 + 0,05(T_1 - 60)) \cdot 1000 \quad (10)$$

1.5.6 Bandeija - Demister

A área da bandeja (m²) foi determinada pela Equação 11. A área total obtida foi dividida pelos números de efeito de cada equipamento, de forma que se tenham bandejas de áreas equivalentes por efeito. Tem-se que $\dot{D}_g$ é a vazão mássica gasosa do destilado (m³/s) e v_g é a velocidade gasosa da corrente de destilado (m/s).

$$A = \dot{D}_g / v_{g_{med}} \quad (11)$$

O valor de $\dot{D}_g$ pode ser calculado pela Equação 12, em que n é o número de mols por segundo, R é a constante dos gases ideais ($8,21 \times 10^{-5}$ m³.atm/K.mol), P é a pressão média dentro do equipamento à temperatura T_2 .

$$\dot{D}_g = n \cdot R \cdot T_2 / P \quad (12)$$

Por sua vez, V_g pode ser calculado com auxílio da Equação 13, em que K é uma constante (0.1m/s), ρ_l é a densidade do líquido (980,4 kg/m³ no evaporador e 970,9 kg/m³ no cristalizador) e ρ_g é a densidade do gás (0,131 kg/m³ no evaporador e 0,25 kg/m³ no cristalizador).

$$V_{g_{med}} = 75\%. K \sqrt{\frac{(\rho_l - \rho_g)}{\rho_g}} \quad (13)$$

1.6 Centrifugador

A partir da Equação 14, calculou-se a velocidade terminal, v_t (m/s) de partículas de até 1 μm de diâmetro em uma centrífuga. Ainda que o sólido a ser separado seja principalmente constituído por NaCl, cujas partículas são da ordem de 100 μm , sais pouco solúveis, que possuem tamanhos micrométricos também são considerados. Considerou-se a densidade da partícula, $\rho_p=2320 \text{ kg/m}^3$, compatível com o sal CaSO_4 , escolhido por ser menos denso que demais sais pouco-solúveis (sendo, portanto, o sal limitante). A densidade da água (a 65°C) foi considerada como 980 kg/m^3 , enquanto sua viscosidade $\mu=4,9 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}$. O raio da centrífuga foi adotado como 0,5 m, já a velocidade tangencial das partículas ω foram calculadas com base na Equação 15, em que N é a velocidade angular (na qual 1200 rpm são compatíveis como uma centrífuga de 0,5m de raio).

$$v_t = \frac{\omega^2 r D_p^2 (\rho_p - \rho)}{18\mu} \quad (14)$$

$$\omega = \frac{2\pi N}{60} \quad (15)$$

Nestas condições, v_t foi similar ao tempo de residência ($t_r \sim 7\text{min}$) obtido na Equação 16, em que V é o volume do tanque (representativo como $0,17\text{m}^3$ para o raio adotado) e Q é a vazão solução com 25% da massa salina.

$$t_r = \frac{V}{Q_{25\%}} \quad (16)$$

Apêndice 2

2.1. Cálculo de custeio dos equipamentos em SI.

Custos CEPCI 2017 (\$)	Nº	Equipamentos	Descrição	A	Un	Parâmetros		
						K1	K2	K3
OI-I								
27.236,52	1	Bomba	<i>Positive displacement</i>	87,0	Kw	3,4771	0,135	0,1438
31.335,52	1	Mixer (dissolução de reagentes)	Impeller	5,0	Kw	3,8511	0,7009	-0,0003
6.771,35	1	Bomba (adição de reagentes)	<i>Reciprocating</i>	0,1	Kw	3,8696	0,3161	0,122
Evaporação								
105.840,64	1	Aquecedor	<i>Hot water heater</i>	2378,0	Kw	2,0829	0,9074	-0,0243
419.869,79	1	trocador de calor (alimentação/destilado)	<i>Flat Plate</i>	684,8	m²	4,6656	-0,1557	0,1547
120.940,86	1	trocador de calor (alimentação/purga)	<i>Flat Plate</i>	79,1	m²	4,6656	-0,1557	0,1547
79.887,86	1	trocador de calor (intermediário)	<i>Flat Plate</i>	24,4	m²	4,6656	-0,1557	0,1547
75.409,98	1	trocador de calor (intermediário)	<i>Flat Plate</i>	19,5	m²	4,6656	-0,1557	0,1547
70.699,96	1	trocador de calor (intermediário)	<i>Flat Plate</i>	14,6	m²	4,6656	-0,1557	0,1547
66.035,18	1	trocador de calor (intermediário)	<i>Flat Plate</i>	10,0	m²	4,6656	-0,1557	0,1547
66.035,18	1	trocador de calor (intermediário)	<i>Flat Plate</i>	10,0	m²	4,6656	-0,1557	0,1547
5.540.279,13	6	Evaporador	<i>Long Tube</i>	1242,5	m²	4,642	0,3698	0,0025
277.836,76	1	Compressor	<i>Centrifugal</i>	621,7	Kw	2,2897	1,3604	-0,1027
43.249,41	6	Bandeja	<i>Demister</i>	4,6	m²	3,2353	0,4838	0,3434
4.155,31	1	Bomba (alimentação)	<i>Centrifugal</i>	3,5	Kw	3,3892	0,0536	0,1538
4.089,35	1	Bomba (destilado)	<i>Centrifugal</i>	3,2	Kw	3,3892	0,0536	0,1538
3.698,09	1	Bomba (purga)	<i>Centrifugal</i>	0,2	Kw	3,3892	0,0536	0,1538
Cristalização								
39.649,68	1	Aquecedor	<i>Hot water heater</i>	650,0	Kw	2,0829	0,9074	-0,0243
92.593,45	1	trocador de calor (alimentação/destilado)	<i>Flat Plate</i>	39,5	m²	4,6656	-0,1557	0,1547
458.705,57	1	Evaporador	<i>Long Tube</i>	200,2	m²	4,642	0,3698	0,0025
222.646,21	1	Compressor	<i>Centrifugal</i>	471,2	Kw	2,2897	1,3604	-0,1027
3.587,14	1	Bandeja	<i>Demister</i>	1,9	m²	3,2353	0,4838	0,3434
3.698,09	1	Bomba (alimentação)	<i>Centrifugal</i>	0,2	Kw	3,3892	0,0536	0,1538
3.732,14	1	Bomba (destilado)	<i>Centrifugal</i>	0,2	Kw	3,3892	0,0536	0,1538
13.347,77	1	Bomba (recirculação)	<i>Centrifugal</i>	59,9	Kw	3,3892	0,0536	0,1538
39.649,68			Centrifugação	650,0	Kw	2,0829	0,9074	-0,0243
92.593,45	1	Centrífuga	<i>centrifugal separator</i>	39,5	m²	4,6656	-0,1557	0,1547
Circulação geral								
5,333.02	1	Bomba	<i>Centrifugal</i>	8,5	Kw	3,3892	0,0536	0,1538

2.2.Cálculo de custeio dos equipamentos em SII

Custos CEPCI 2017 (\$)	Nº	Equipamentos	Descrição	A	Un	Parâmetros		
						K1	K2	K3
Dessupersaturação								
5.333,02	1	Bomba de alimentação	Centrifugal	8,50	Kw	3,3892	0,0536	0,1538
311.669,56	1	Reatores	Mixer/settler	25,00	m³	4,7116	0,4479	0,0004
33.924,42	1	Mixer (dissolução reagentes)	Impeller	5,60	Kw	3,8511	0,7009	-0,0003
177.906,25	2	Filtro Cartucho	Cartridge	117,19	m²	3,2107	0,7597	0,0027
7.029,26	2	Bomba do filtro Cartucho	Centrifugal	1,06	Kw	3,3892	0,0536	0,1538
21.442,87	1	Filtro prensa	Plate and frame	0,50	m²	4,2756	0,352	0,0714
OI-I								
27.086,16	1	Bomba	Positive displacement	86,3	Kw	3,4771	0,135	0,1438
31.335,52	1	Mixer (dissolução de reagentes)	Impeller	5,0	Kw	3,8511	0,7009	-0,0003
6.771,35	1	Bomba (adição de reagentes)	Reciprocating	0,1	Kw	3,8696	0,3161	0,122
OI-II								
15.337,06	1	Bomba	Positive displacement	35,3	Kw	3,4771	0,135	0,1438
31.335,52	1	Mixer (dissolução de reagentes)	Impeller	5,0	Kw	3,8511	0,7009	-0,0003
6.771,35	1	Bomba (adição de reagentes)	Reciprocating	0,1	Kw	3,8696	0,3161	0,122
Evaporação								
39.649,68	1	Aquecedor	Hot water heater	650,0	Kw	2,0829	0,9074	-0,0243
158.796,50	1	Trocador de calor (alimentação/destilado)	Flat Plate	141,1	m²	4,6656	-0,1557	0,1547
117.041,59	1	Trocador de calor (alimentação/purga)	Flat Plate	73,2	m²	4,6656	-0,1557	0,1547
66.035,18	1	trocador de calor (intermediário)	Flat Plate	10,0	m³	4,6656	-0,1557	0,1547
1.531.117,00	2	Evaporador	Long Tube	763,3	m²	4,642	0,3698	0,0025
214.459,48	1	Compressor	Centrifugal	450,0	Kw	2,2897	1,3604	-0,1027
9.511,91	2	Bandeja	Demister	2,8	m²	3,2353	0,4838	0,3434
3.487,41	1	Bomba (alimentação)	Centrifugal	0,9	Kw	3,3892	0,0536	0,1538
3.465,02	1	Bomba (destilado)	Centrifugal	0,7	Kw	3,3892	0,0536	0,1538
3.702,82	1	Bomba (purga)	Centrifugal	0,2	Kw	3,3892	0,0536	0,1538

Custos CEPCI 2017 (\$)	Nº	Equipamentos	Descrição	A	Un	Parâmetros		
						K1	K2	K3
Cristalização								
39.649,68	1	Aquecedor (KW)	Hot water heater	650,0	Kw	2,0829	0,9074	-0,0243
92.292,21	1	trocador de calor (alimentação/destilado)	Flat Plate	39,1	m²	4,6656	-0,1557	0,1547
451.968,41	1	Evaporador	Long Tube	192,6	m²	4,642	0,3698	0,0025
220.908,89	1	Compressor	Centrifugal	466,7	Kw	2,2897	1,3604	-0,1027
3.563,79	1	Bandeja	Demister	1,9	m²	3,2353	0,4838	0,3434
3.702,82	1	Bomba (alimentação)	Centrifugal	0,2	Kw	3,3892	0,0536	0,1538
3.737,24	1	Bomba (destilado)	Centrifugal	0,2	Kw	3,3892	0,0536	0,1538
11.707,71	1	Bomba (Circulação interna)	Centrifugal	47,9	Kw	3,3892	0,0536	0,1538
Centrifugação								
32.837,90	1	Centrífuga	centrifugal separator	1,0	m	4,3612	0,8764	-0,0049
Transporte até refinaria								
5.333,02	1	Bomba	Centrifugal	8,5	Kw	3,3892	0,0536	0,1538

2.3.Cálculo de custeio dos equipamentos em SIII.

Custos CEPCI 2017 (\$)	Nº	Equipamentos	Descrição	A	Un	Parâmetros		
						K1	K2	K3
Dessupersaturação								
5.333,02	1	Bomba de alimentação	<i>Centrifugal</i>	8.5	Kw	3,3892	0,0536	0,1538
311.669,56	1	Reatores	<i>Mixer/settler</i>	25	m³	4,7116	0,4479	0,0004
33.924,42	1	<i>Mixer</i> (dissolução de reagentes)	Impeller	5.6	Kw	3,8511	0,7009	-0,0003
177.906,25	2	Filtro Cartucho	<i>Cartridge</i>	117.2	m²	3,2107	0,7597	0,0027
7.029,26	2	Bomba do filtro Cartucho	<i>Centrifugal</i>	1.1	Kw	3,3892	0,0536	0,1538
Precipitação								
3.562,01	1	Bomba (alimentação)	<i>Centrifugal</i>	1.3	Kw	3,3892	0,0536	0,1538
247.167,80	1	Reatores	<i>Mixer/settler</i>	14.91	m³	4,7116	0,4479	0,0004
94.006,55	3	<i>Mixer</i> (dissolução de reagentes)	Impeller	5.0	Kw	3,8511	0,7009	-0,0003
20.314,05	3	Bomba (adição de reagentes)	<i>Reciprocating</i>	0.1	Kw	3,8696	0,3161	0,122
6.849,75	1	Filtro Cartucho	<i>Cartridge</i>	4.14	m²	3,2107	0,7597	0,0027
3.469,06	1	Bomba Filtro Cartucho	<i>Centrifugal</i>	0.76	Kw	3,3892	0,0536	0,1538
67.870,97	1	Filtro prensa	<i>Plate and frame</i>	9.0	m²	4,2756	0,352	0,0714
OI-I								
31.804,86	1	Bomba	<i>Positive displacement</i>	108.4	Kw	3,4771	0,135	0,1438
31.335,52	1	<i>Mixer</i> (dissolução de reagentes)	Impeller	5.0	Kw	3,8511	0,7009	-0,0003
6.771,35	1	Bomba (adição de reagentes)	<i>Reciprocating</i>	0.1	Kw	3,8696	0,3161	0,122
OI-II								
28.666,61	1	Bomba	<i>Positive displacement</i>	93.7	Kw	3,4771	0,135	0,1438
31.335,52	1	<i>Mixer</i> (dissolução de reagentes)	Impeller	5.0	Kw	3,8511	0,7009	-0,0003
6.771,35	1	Bomba (adição de reagentes)	<i>Reciprocating</i>	0.1	Kw	3,8696	0,3161	0,122
Evaporação								
39.649,68	1	Aquecedor	<i>Hot water heater</i>	650.0	Kw	2,0829	0,9074	-0,0243
75.500,63	1	Trocador de calor (alimentação/destilado)	<i>Flat Plate</i>	19.6	m²	4,6656	-0,1557	0,1547
115.916,15	1	Trocador de calor (alimentação/purga)	<i>Flat Plate</i>	71.6	m²	4,6656	-0,1557	0,1547
468.955,41	1	Evaporador	<i>Long Tube</i>	212.2	m²	4,642	0,3698	0,0025
214.459,48	1	Compressor	<i>Centrifugal</i>	450.0	Kw	2,2897	1,3604	-0,1027
2.201,92	1	Bandeja	<i>Demister</i>	0.8	m²	3,2353	0,4838	0,3434
3.595,31	1	Bomba (alimentação)	<i>Centrifugal</i>	0.3	Kw	3,3892	0,0536	0,1538
4.500,19	1	Bomba (destilado)	<i>Centrifugal</i>	0.1	Kw	3,3892	0,0536	0,1538
3.749,62	1	Bomba (purga)	<i>Centrifugal</i>	0.2	Kw	3,3892	0,0536	0,1538

Custos CEPCI 2017 (\$)	Nº	Equipamentos	Descrição	A	Un	Parâmetros		
						K1	K2	K3
Cristalização								
39.649,68	1	Aquecedor	Hot water heater	650.0	Kw	2,0829	0,9074	-0,0243
89.577,01	1	Trocador de calor (alimentação/destilado)	Flat Plate	35.8	m²	4,6656	-0,1557	0,1547
436.691,13	1	Evaporador	Long Tube	176.0	m²	4,642	0,3698	0,0025
214.459,48	1	Compressor	Centrifugal	450.0	Kw	2,2897	1,3604	-0,1027
3.587,14	1	Bandeija	Demister	1.9	m²	3,2353	0,4838	0,3434
3.749,62	1	Bomba (alimentação)	Centrifugal	0.2	Kw	3,3892	0,0536	0,1538
3.787,54	1	Bomba (destilado)	Centrifugal	0.2	Kw	3,3892	0,0536	0,1538
11.327,92	1	Bomba (circulação interna)	Centrifugal	45.1	Kw	3,3892	0,0536	0,1538
Centrifugação								
32.837,90	1	Centrífuga	centrifugal separator	1,0	m	4,3612	0,8764	-0,0049
Transporte até refinaria								
5.333,02	1	Bomba	Centrifugal	8,5	Kw	3,3892	0,0536	0,1538