

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

João Paulo Lazari

Estudo da remoção de sílica de águas residuárias na indústria de petróleo

SÃO PAULO
2020

JOÃO PAULO LAZARI

Estudo da remoção de sílica de águas residuárias na indústria de petróleo

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Mestre em Ciências

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler

SÃO PAULO

2020

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 à 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

Lazari, João Paulo
ESTUDO DA REMOÇÃO DE SÍLICA DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS NA
INDÚSTRIA DE PETRÓLEO / J. P. Lazari -- versão corr. -- São Paulo, 2020.
108 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Sílica 2.Precipitação Alcalina 3.Cristalização Industrial I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Aos meus pais, João e Maria, aos meus avós do coração, José e Dinorah, aos meus padrinhos, Attilio e Rosymari, e à minha 'esposa', Lauana, por todo o apoio e amor nessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler, pela amizade, respeito e suporte.

Ao Professor Dr. José Luis Pires Camacho pelo auxílio, orientação e paciência com a estatística.

Ao Professor Dr. Mauro Bertotti, pelo auxílio e suporte com o método espectrofotométrico.

Aos meus companheiros do Departamento de Engenharia Química, por todos os bons momentos e conhecimentos compartilhados. Em especial ao MSc. Victor de Martino, Amanda Lanzotti, MSc. Adriano Costa, Dra. Flávia Ronquim, Denise Trigilio, Dra. Lígia Carradori, Isabela Barreto, MSc. Fernando Cardoso e Layane Souza.

Aos meus amigos, que são nossos chatos favoritos. Em especial a Diego Marques, Ma. Márcia Rosângela, MSc. Matheus Harth, Rosemary Baldi, Ilda Ferreira, Jairo Galiciani, Deolinda Oliveira, Osvaldo Oliveira, Mara Deolin, Camila Sato, Amora Tereza, Mirtilo Frederico e Chulica (*in memoriam*).

Aos melhores orientadores de IC que eu poderia ter: Dra. Mariana Oliveira, Dr. Vinicius Masquetti, Dra. Aline Takaoka, Dra. Aline Gohara, Dr. Aloísio Henrique e Dra. Angélica Marquetotti. Sem os quais essa caminhada não seria possível.

Aos membros da equipe do Laboratório de Controle da Qualidade da COCAMAR, pelo auxílio com a técnica de detecção de sílica. Em especial a Silvio, Miota, Eliane, Priscila e Felipe.

A Petrobras e ao CNPq pelo apoio financeiro concedido.

“Ele costumava sempre dizer que só havia uma Estrada, que se assemelhava a um grande rio: suas nascentes estavam em todas as portas, e todos os caminhos eram seus afluentes. ‘É perigoso sair porta afora Frodo’, ele costumava dizer. ‘Você pisa na Estrada, e se não controlar seus pés, não há como saber até onde você pode ser levado...”

(Frodo, citando Bilbo – A Sociedade do Anel, O Senhor dos Anéis)

John R. R. Tolkien (2000)

RESUMO

LAZARI, João Paulo. **Estudo da remoção de sílica de águas residuárias na indústria de petróleo**. 2020. 107 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

No presente trabalho foram avaliados os efeitos de cátions bivalentes nos processos de polimerização e precipitação alcalina de sílica. Como as formas pelas quais a sílica deixa a solução varia de acordo com os demais constituintes da solução, faz-se necessário estudá-los caso a caso, considerando as particularidades de cada sistema. Foram selecionados cátions bivalentes da família dos metais alcalino-terrosos, cujos sais apresentam potencial incrustante, a saber: carbonato de cálcio, carbonato de magnésio, sulfato de bário, sulfato de estrôncio, entre outros. Inicialmente avaliou-se a interferência dos cátions escolhidos sobre o processo de polimerização da sílica, de onde pode-se concluir que o cálcio é o elemento que primordialmente age como catalizador da reação. Quanto ao processo de precipitação alcalina, estudaram-se dois agentes alcalinizantes, hidróxido de sódio e a combinação de hidróxido de cálcio e carbonato de sódio, com remoções máximas de sílica de 88,2% e 94,5%, respectivamente. Para ambos os casos pode-se concluir que o magnésio favorece a remoção de sílica das correntes líquidas, assim como os respectivos hidróxidos. Foi desenvolvido um modelo matemático de regressão capaz de representar as remoções de sílica da solução na região de composições estudada, modelo este que aponta para uma limitação no uso de hidróxido de cálcio em soluções concentradas em sílica. Por fim, foi definida uma função de desejabilidade para a remoção conjunta de sílica e cálcio pela adição de hidróxido de cálcio e carbonato de sódio. Tal modelo indica que o carbonato de sódio e o magnésio são os compostos que mais contribuem para a remoção de ambos os analitos.

Palavras-chave: Sílica. Precipitação Alcalina. Cristalização Industrial.

ABSTRACT

LAZARI, João Paulo. **Study of silica removal from wastewater in the oil industry**. 2020. 107 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

In the present work, the effects of bivalent cations on the processes of silica polymerization and alkaline precipitation were evaluated. As the ways in which silica leaves solution varies according to the other constituents in solution, it is necessary a study case by case, considering the particularities of each system. Bivalent cations from the alkaline earth metal family were selected, whose salts have an incrusting potential, namely: calcium carbonate, magnesium carbonate, barium sulfate, strontium sulfate, among others. Initially, the interference of the chosen cations on silica polymerization was evaluated, from which it can be concluded that calcium is the element that primarily acts as a catalyst. As for the alkaline precipitation process, two alkalizing agents were studied, sodium hydroxide and the combination of lime and soda ash, with maximum silica removals of 88,2% and 94,5%, respectively. For both cases, it can be concluded that magnesium favors the removal of silica from liquid streams, as well as the respective hydroxides. A mathematical regression model, capable of representing silica removals from the solution in the studied compositions region, was developed, this model points to a limitation in the use of calcium hydroxide in silica concentrated solutions. Finally, a desirability function was defined for the joint removal of silica and calcium by the addition of lime and soda ash. Such a model built from the desirability function indicates that soda ash and magnesium are the major compound that contribute to the removal of both analytes.

Keywords: Silica. Alkaline Precipitation. Industrial Crystallization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Etapas típicas de tratamento de água em uma refinaria.....	20
Figura 3.2 - Esquema simplificado de uma ETAC.....	21
Figura 3.3 - Representação do mecanismo reversível de dissolução da sílica a ácido silícico.	25
Figura 3.4 - Dependência da solubilidade da sílica amorfa com o pH.....	27
Figura 4.1 – Exemplo de curva de consumo do monômero de sílica pelo tempo	44
Figura 4.2 – Exemplo de curva adaptada de consumo do monômero de sílica pelo tempo.	45
Figura 4.3 - Comparação dos pontos experimentais e do modelo ajustado para o experimento 3	48
Figura 4.4 - Gráfico dos efeitos versus os valores de z	50
Figura 5.1 - Equipamento 'jar-test'	59
Figura 5.2 - Gráfico dos contrastes contra valores de z	63
Figura 5.3 - Visualização dos coeficientes e seus intervalos de confiança	66
Figura 5.4 - Superfícies de resposta do modelo reduzido.....	69
Figura 6.1 - Gráfico dos contrastes contra valores de z	77
Figura 6.2 - Visualização dos coeficientes e seus respectivos intervalos de confiança	80
Figura 6.3 - Superfície de resposta do modelo reduzido [a) - d)].....	83
Figura 6.4 - Superfícies de resposta do modelo reduzido [e) - f)].....	84
Figura 6.5 - Superfícies de resposta função desejabilidade [a) – h)].....	90
Figura 6.6 - Superfícies de resposta função desejabilidade [i) - o)].....	91
Figura 6.7 - Superfície de resposta para concentrações médias de efluente de refinarias....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Parâmetros de qualidade requeridos para o uso de água recuperada em processos industriais.....	18
Tabela 3.2 - Sumário de técnicas que podem ser utilizadas na remoção de sílica de correntes líquidas com suas respectivas vantagens e desvantagens.....	33
Tabela 3.3 – Resumo da estratégia experimental.....	38
Tabela 4.1 - Faixas de concentração dos cátions de interesse.....	39
Tabela 4.2 - Configuração dos 20 experimentos realizados visando a obtenção do efeito dos cátions no processo de polimerização.....	40
Tabela 4.3 - Configuração dos 20 experimentos realizados visando a obtenção do efeito dos cátions no processo de polimerização, tendo as variáveis codificadas.....	41
Tabela 4.4 - Valores de α e k_A calculados a partir da curva reduzida.....	46
Tabela 4.5 - Valores dos tempos de meia vida.....	47
Tabela 4.6 - Efeitos e a contribuição que cada efeito exerce sobre a soma dos quadrados dos efeitos.....	49
Tabela 4.7 - Tabela ANOVA para o modelo de regressão.....	52
Tabela 5.1 - Faixas de concentração dos compostos.....	54
Tabela 5.2 - Configuração dos experimentos do planejamento 2^{6-1}	55
Tabela 5.3 - Configuração dos experimentos dos pontos centrais e axiais.....	56
Tabela 5.4 - Configuração dos experimentos do planejamento 2^{6-1} , tendo as variáveis codificadas.....	57
Tabela 5.5 - Configuração dos experimentos dos pontos centrais e axiais, com variáveis codificadas.....	58
Tabela 5.6 - Percentual de remoção de sílica para cada corrida experimental.....	60
Tabela 5.7 - Contrastes e a contribuição que cada contraste exerce sobre a soma dos quadrados dos contrastes.....	61
Tabela 5.8 - Tabela ANOVA.....	65
Tabela 5.9 - Tabela ANOVA modelo simplificado.....	67
Tabela 6.1 - Faixas de concentração dos compostos.....	70
Tabela 6.2 - Configuração dos experimentos do planejamento 2^{7-2} , com as variáveis codificadas.....	71
Tabela 6.3 - Configuração dos experimentos dos pontos axiais e centrais, com variáveis codificadas.....	72
Tabela 6.4 - Percentual de remoção de sílica para cada corrida experimental.....	74
Tabela 6.5 - Contrastes e a contribuição que cada contraste exerce sobre a soma dos quadrados dos contrastes.....	75
Tabela 6.6 - Tabela ANOVA.....	79
Tabela 6.7 - Tabela ANOVA modelo reduzido.....	81
Tabela 6.8 – Remoções, desejabilidades individuais e global para os pontos centrais e axiais.....	86
Tabela 6.9 – Remoções, desejabilidades individuais e global para os pontos fatoriais.....	87
Tabela 6.10 - ANOVA função desejabilidade.....	88

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS.....	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1. SITUAÇÃO DA ÁGUA NO GLOBO E NO BRASIL	14
3.2. ÁGUA E A INDÚSTRIA DE PETRÓLEO	19
3.3. PROBLEMAS DE INCRUSTAÇÃO	22
3.4. SÍLICA.....	23
3.4.1. SOLUBILIDADE DA SÍLICA	26
3.5. MÉTODOS DE REMOÇÃO DE SÍLICA	29
3.5.1. MÉTODO SELECIONADO.....	32
3.6. PRECIPITAÇÃO ALCALINA.....	34
3.6.1. SELEÇÃO DE AGENTES PRECIPITANTES.....	36
3.7. SÍNTESE	37
4. ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO	39
4.1. METODOLOGIA	39
4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5. PRECIPITAÇÃO DE EFLUENTE SINTÉTICO COM NaOH COMO AGENTE PRECIPITANTE	54
5.1. METODOLOGIA	54
5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
6. PRECIPITAÇÃO DE EFLUENTE SINTÉTICO COM Ca(OH)₂/NaCO₃ COMO AGENTE PRECIPITANTE	70
6.1. METODOLOGIA	70
6.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
6.2.1. REMOÇÃO DE SÍLICA.....	74
6.2.2. REMOÇÃO SIMULTÂNEA DE SÍLICA E CÁLCIO	85
7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	94
REFERÊNCIAS	96
ANEXO 1.....	101
APÊNDICE 1	104
APÊNDICE 2	106
APÊNDICE 3	107

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Devido à demanda crescente por recursos hídricos e a pressão exercida sobre os mesmos pelas atividades humanas, vem-se buscando alternativas que permitam sua reutilização. Dentre os fatores que limitam a reutilização da água em plantas industriais está o acúmulo de sais nas correntes líquidas ao longo dos processos (ASANO et al., 2007; GABELICH et al., 2007).

Os compostos incrustantes prevalentes são o cálcio e o magnésio. Eles tendem a formar depósitos em dutos e equipamentos, principalmente na forma de carbonatos, e são convenientemente removidos pelo processo de abrandamento (GABELICH et al., 2007).

Com a remoção parcial dos compostos de cálcio e magnésio, compostos como a sílica, o estrôncio e o bário passam a ser os principais formadores de incrustações, sendo então necessária a implantação de tratamentos adicionais que removam parcial ou completamente tais compostos (MILNE et al., 2014).

A sílica é um composto incrustante de difícil remoção que pode levar a ineficiência na transferência de calor, além de redução de seção transversal de tubulações em equipamentos para reuso de água. Por isso, diversos esforços têm sido voltados à remoção de sílica de águas residuárias (MILNE et al., 2014). Dentre as diversas técnicas utilizadas para a remoção de sílica de correntes líquidas estão a precipitação alcalina, a eletrocoagulação, a troca iônica e os processos por membrana. Cada uma apresentando pontos positivos e negativos com relação à remoção de sílica. A troca iônica, por exemplo, apresenta limitações quanto às espécies de sílica presentes no meio, sendo efetiva apenas para os íons silicato, além de requerer ciclos de regeneração da resina, que variam com a concentração e vazão da corrente que se deseja tratar (MILNE et al., 2014). Outra dificuldade em se propor um tratamento específico para a sílica é que os processos físicos e químicos envolvidos em sua remoção variam de acordo com os demais constituintes da solução, tornando-a um estudo caso a caso (DARTON, 1999).

A precipitação de sílica pode se dar por duas maneiras distintas, por meio da formação de silicatos metálicos ou pela polimerização do ácido silícico, forma solúvel da sílica. Na

primeira, o íon silicato reage com cátions metálicos e deixa a solução, em pHs básicos, como os demais sais inorgânicos. Já na segunda, duas ou mais moléculas de ácido silícico se unem por meio de uma reação de condensação, formando polímeros de sílica. Esta última forma é especialmente problemática quando o limite de saturação do monômero de sílica é ultrapassado (ILER, 1979).

Na indústria de refino de petróleo, onde autorização para a captação de água a partir de corpos hídricos enfrenta legislações cada vez mais restritivas, a recuperação e reuso de água contida em seus efluentes aquosos vem se tornando uma opção atrativa, uma vez que o efluente já passou por uma série de tratamentos a priori. No entanto, alguns compostos que até então não causavam problemas nos processos passam a preocupar, devido ao seu acúmulo nos repetidos ciclos de utilização da água (ASANO et al., 2007). O efluente típico de uma refinaria brasileira apresenta concentrações de sílica por volta de 20 ppm (MOREIRA, 2017), próximo ao limite de 30 ppm para o uso em caldeiras de baixa pressão, e quase metade do máximo aconselhável para o uso em torres de resfriamento (ASANO et al., 2007). Além disso, tais efluentes contêm sais dissolvidos oriundos originalmente das águas superficiais e do próprio petróleo, sendo os mais abundantes os sais de sódio, cálcio e magnésio.

No presente trabalho busca-se compreender como os cátions de cálcio, magnésio, bário e estrôncio atuam nos processos de remoção de sílica, levando-se em consideração a composição média dos efluentes de refinarias no Brasil (MOREIRA, 2017). Para tanto, dividiu-se o trabalho em duas partes, uma primeira que trata da interferência dos cátions de interesse no processo de polimerização da sílica e uma segunda onde o processo de precipitação alcalina é investigado. Em todas as partes do trabalho foi utilizado planejamento de experimentos do tipo fatorial, o que permitiu a construção de modelos de regressão que representassem as regiões estudadas.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

Tendo em vista o contexto apresentado no capítulo anterior, no presente trabalho propõe-se avaliar a influência de cátions polivalentes nos processos de remoção de sílica de soluções, polimerização e precipitação alcalina por adição de hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio associado com carbonato de sódio.

O estudo do processo de polimerização objetiva verificar o possível efeito catalisador dos cátions de interesse na reação de condensação do ácido silícico, enquanto, o estudo do processo de precipitação busca compreender quais cátions favorecem uma maior remoção da sílica de correntes líquidas para as faixas de concentração estudadas.

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo serão apresentados os trabalhos que colaboraram para embasar a presente dissertação.

3.1. SITUAÇÃO DA ÁGUA NO GLOBO E NO BRASIL

A água constitui fator primordial à existência da vida como a conhecemos, sendo, portanto, um dos primeiros compostos que se busca quando se pretende avaliar a possibilidade de vida em outros corpos celestes. Na Terra, embora o volume total de água disponível no ciclo hidrológico seja muitas vezes maior do que o necessário para manter o atual nível de atividade humana, existem regiões que sofrem de escassez, uma vez que apenas cerca de 30% da água potável está de fato acessível as atividades humanas (SHIKLOMANOV, 1998 apud CONCEIÇÃO, 2012)¹.

Apesar de ao longo das últimas décadas terem ocorrido avanços consideráveis na eficácia do uso da água, principalmente nos países desenvolvidos, o crescimento populacional e da atividade econômica continuam a fazer a demanda por água potável crescer no globo. De acordo com o Relatório Mundial da Água das Nações Unidas (UN-WWAP, 2009), em 2025 cerca de metade da população mundial viverá em países ou regiões com estresse hídrico (aquelas com menos de 1700 metros cúbicos de água renovável per capita por ano) e cerca de 1,8 bilhões de pessoas viverão em situação de escassez absoluta de água (com disponibilidade de menos de 100 m³/pessoa/ano).

Com tais estimativas, se faz necessário repensar a forma como a humanidade se relaciona com os recursos hídricos, e como os sistemas de captação, tratamento, distribuição, uso e pós uso são pensados, construídos e gerenciados. Uma vez que fornecer quantidades adequadas de água de qualidade, que supram as necessidades sociais, esbarra em fatores econômicos,

¹ SHIKLOMANOV, I. A.. World WaterResources – A New Appraisal and Assessment for the 21st Century. Paris: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization – UNESCO, 1998.

sociais, geográficos, hidrológicos e técnicos (ASANO et al., 2007). Em algumas regiões essas limitações já fazem com que a demanda exceda as reservas disponíveis, como o Kuwait (BENNETT, 2000; SATO et al., 2013).

Além de não se encontrar igualmente distribuída pelo globo, a água também sofre com problemas relacionados ao uso. Aproximadamente 70% da água utilizada por atividades humanas têm como destino a irrigação, fazendo da agricultura a principal consumidora de recursos hídricos (FAO-AQUASTAT, 2014). Com o crescimento populacional e da atividade industrial, e conseqüentemente do uso de água por esses setores, a competição por recursos hídricos com a agricultura já é uma realidade.

No Brasil, que abriga cerca de 12% de toda a água doce do planeta, no entanto, ainda impera um senso de abundância, de que a água é um recurso renovável infinito. Todavia, devido à fatores geográficos e climatológicos, regiões do Brasil sofrem com a falta de água, sendo a região nordeste do país a mais afetada. A falsa sensação de abundância favorece também uma má gestão dos sistemas hídricos no país, onde as perdas nos sistemas de abastecimento somam em média 38,8%, segundo dados de 2011 (ABES, 2013; ANA, 2007).

O Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SINGREH), criado por meio da Lei 9.433/97 é composto pelo Conselho Nacional dos Recursos Hídricos, a ANA (Agência Nacional de Água), os Conselhos de Recursos Hídricos dos Estados e do Distrito Federal, os Comitês de Bacia Hidrográfica, os órgãos dos poderes públicos federal, estaduais, do Distrito Federal e municípios cujas competências se relacionam com a gestão de recursos hídricos. Tal sistema visa implementar uma Política Nacional de Recursos Hídricos, ao planejar, regular e controlar o uso, a preservação e a recuperação dos recursos hídricos, além de promover a cobrança pelos mesmos através de uma gestão integrada.

Cabe à ANA disciplinar, em caráter normativo, a implementação, a operacionalização, o controle e a avaliação dos instrumentos da Política Nacional dos Recursos Hídricos. A agência é ainda responsável pela implementação da outorga do uso dos recursos hídricos e a cobrança da mesma, em sua esfera de atuação, assim como o funcionamento do Sistema Nacional de Informações sobre Recursos Hídricos (SNIRH). Além disso, também são atribuições da ANA “estimular e apoiar as iniciativas voltadas para a criação de comitês de bacias hidrográficas”, “prestar apoio aos estados na criação de órgãos gestores de recursos

hídricos”, “estimular a pesquisa e a capacitação de recursos humanos para a gestão de recursos hídricos” (ANA, 2019).

Com a elevação dos padrões de lançamento de efluentes ao longo das duas últimas décadas e um número cada vez maior de regiões atingindo a capacidade máxima de utilização das fontes prontamente disponíveis de água, Lazarova e Bahri (2005) apontam que o reciclo de água é a única alternativa, com significante baixo custo, para fins não potáveis na agricultura, indústria e cidades. Já Asano e colaboradores (2007, p. 11) enumeram alguns fatores que vêm tornando o reuso de água uma opção atrativa.

“O reuso de água contribui para a conservação e prolongamento da disponibilidade de água ao (1) utilizar água recuperada para fins que não necessitem de água de alta qualidade, (2) aumentar as fontes de água e prover uma fonte alternativa que auxilie a suprir as necessidades presentes e futuras, (3) proteger ambientes aquáticos ao reduzir o total de água desviada, reduzindo a quantidade de nutrientes e contaminantes que adentram os corpos receptores, (4) reduzindo a necessidade de estruturas de controle hídrico, e (5) cumprindo regulamentações ambientais ao melhor gerenciar o consumo de água e lançamento de efluentes.”

Asano e colaboradores (2007) afirmam ainda, que a sociedade, cada vez mais, não pode se dar ao luxo de utilizar a água apenas uma vez, particularmente em situações em que as fontes de água já se encontram super comprometidas, casos nos quais a recuperação de água fecha o ciclo hidrológico na própria comunidade, tornando a água prontamente acessível à mesma.

Diversas tecnologias possibilitam que águas residuárias se tornem uma fonte sustentável de água para um grande número de propósitos de reuso, permitindo que a água doce de alta qualidade seja reservada para fins mais nobres, como a dessedentação humana. No entanto, o desenvolvimento e implantação de projetos de reuso de água esbarram em questões ligadas à viabilidade do processo, disponibilidade de recursos, aos aspectos ligados à saúde pública e ao meio ambiente, e em alguns casos à aceitação pública (LAZAROVA; BAHRI, 2005).

Em países desenvolvidos, onde ainda não existe escassez de água, o reuso de efluente tratado para a irrigação paisagística ou em fins menos nobres, tais como o uso em descargas se deve a legislações cada vez mais restritivas quanto à qualidade de lançamento do mesmo, assim como a maior preocupação da sociedade civil com temas relacionados ao meio ambiente. Já em países em desenvolvimento, o tratamento de efluentes é limitado, uma vez que os

investimentos em instalações de coleta e tratamento não acompanham o crescimento da população, fazendo com que parte do efluente coletado seja disposto sem tratamento ou com tratamento insuficiente (SATO et al., 2013).

No panorama traçado por Sato e colaboradores (2013), sobre a produção, tratamento e uso de efluentes em 181 países, a América Latina apresenta uma média de tratamento de efluente gerado de 20%. No Brasil, segundo dados de 1996, a quantidade gerada anualmente é de 2,567 km³/ano, dos quais apenas 0,885 km³/ano passavam por tratamento, ou seja, cerca de 35% do total gerado. Do total tratado estimou-se em 2008 que apenas 0,009 km³ tenham sido reutilizados (FAO - AQUASTAT DATABASE, 2016).

Com os órgãos ambientais e de regulamentação ao redor do globo elevando cada vez mais os padrões de lançamento de efluentes, muitas vezes acima ou muito próximos aos requeridos por certas aplicações industriais, o reúso vem se tornando elemento cada vez mais constante em unidades industriais. Em aplicações como limpeza, que exige grandes volumes de água de baixa qualidade, a água recuperada pode ser utilizada sem a necessidade de tratamentos adicionais, já para fins mais nobres, como produção ou alimentação de caldeiras, tratamentos adicionais se fazem necessários (ASANO et al., 2007).

As indústrias que mais consomem água são as termoelétricas, refinarias de óleo e fábricas onde água é utilizada principalmente nos sistemas de refrigeração. Para sua utilização, a água recuperada deve atender a alguns padrões de qualidade, a fim de se evitar problemas com corrosão, incrustação ou crescimento de biofilmes em tubulações e equipamentos de troca térmica. Visando evitar/minimizar tais problemas, os níveis de cloretos, sólidos totais dissolvidos, oxigênio e matéria orgânica residual devem ser avaliados. Além destes, quaisquer outros compostos que possam se acumular ao longo do processo, atingindo seus limites de saturação devem ser controlados de modo a se evitar problemas de incrustação (ASANO et al., 2007). Na tabela 3.1, que segue, são dados valores recomendados para o uso geral de água em processos de refrigeração e geração de vapor.

Tabela 3.1 - Parâmetros de qualidade requeridos para o uso de água recuperada em processos industriais.

Parâmetros	Unidade	Alimentação Caldeira				Água de Resfriamento			
		Faixas de pressão de operação (bar)				Passagem única		Recirculação	
		0 – 10	10 – 12	48 – 103	103 – 344	Doce	Salobra	Doce	Salobra
Sílica	mg/L	30	10	0,1	0,01	50	25	50	25
Alumínio	mg/L	5	0,1	0,01	0,01			0,1	
Ferro	mg/L	1	0,3	0,05	0,01			0,5	
Manganês	mg/L	0,3	0,1	0,01				0,5	
Cobre	mg/L	0,5	0,05	0,05	0,01				
Cálcio	mg/L				*	200	520	50	420
Magnésio	mg/L				*				
Bicarbonato	mg/L	170	120	50	*	600		25	
Sólidos diss.	mg/L	700	500	200	0,5	1000	35000	50	35000
Sólidos sus.	mg/L	10	5	0	0	5000	2500	100	100
Dureza	mg/L como CaCO ₃	20	1	0,1	0,07	850	6250	130	6250
Alcalinidade	mg/L como CaCO ₃	140	100	40	0	500	112	20	115
pH		8 – 10	8 – 10	8,2 – 9,2	8,2 – 9,2	5 – 8,3			

*Determinado pelo tratamento de outros constituintes.

Fonte: Adaptado de Asano e colaboradores (2007).

3.2. ÁGUA E A INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

A água é um recurso essencial à atividade de extração e principalmente de refino de petróleo. Nas refinarias a relação média de água captada é de 0,9 metro cúbico para cada metro cúbico de óleo processado (AMORIM, 2005; BRESCIANI, 2009), sendo 15% da água destinada para processos e serviços, 23% para a produção de água desmineralizada, 40% para as torres de resfriamento, 20% como reserva para combate a incêndios e 2% para a geração de água potável (BRESCIANI et al., 2006 apud MOREIRA, 2017)². E, no que cabe ao lançamento de efluentes, as refinarias produzem em média 0,5 metro cúbico de efluente para cada metro cúbico de óleo processado, segundo Amorim (2005) e Schor (2006).

Portanto, ao considerar a produção total de derivados de petróleo pelas refinarias brasileiras, que foi de 104.195.592 m³ em 2018 (ANP, 2019) (uma média de 285.467 m³/dia), e adotando as relações de água captada por óleo processado de 0,9 e efluente por óleo processado de 0,5, tem-se uma captação média de 256.920 m³/dia e um lançamento de efluente médio de 142.734 m³/dia. Os volumes individuais de captação e lançamento variam de acordo com a configuração, localização, complexidade, capacidade, projeto e tecnologias aplicadas em cada uma das refinarias.

Devido ao grande volume de água que deve estar disponível para atender à demanda dos processos e aos requisitos de qualidade, além do grande volume de efluente a ser tratado, as refinarias, no geral, têm instalados seus próprios sistemas de tratamento de água bruta e efluentes. O tratamento de água bruta irá depender da fonte de água utilizada (superficial, subterrânea ou marinha), enquanto o tratamento do efluente é definido de acordo com as características do mesmo em conjunto com os padrões de lançamento ou reuso.

Amorim (2005) apresenta uma breve descrição do processo de tratamento da água em refinarias de petróleo, e em qual estágio do processo parcelas são removidas para usos específicos. O fluxograma mostrado na figura 3.1, a seguir, apresenta as etapas do tratamento e as correntes de utilização.

² BRESCIANI, A. E. et al.. Água nas Indústrias: Otimização do Uso e Reuso. Revista Brasileira de Engenharia Química, v. 12, p. 18 – 23, 2006.



Figura 3.1 - Etapas típicas de tratamento de água em uma refinaria.

Fonte: Adaptado de Amorim (2005).

A água, após passar pelo gradeamento, remoção de sólidos grosseiros, geralmente é direcionada para o sistema de clarificação, onde agentes coagulantes são dosados, a fim de se neutralizar a dupla camada elétrica de partículas suspensas na água. Tais partículas então reagem com o álcali dando origem a flocos, que podem ser removidos por meio da decantação. Essa técnica permite a remoção de compostos que conferem cor e turbidez à água. Os agentes coagulantes mais empregados são: sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)$), policloreto de alumínio (PAC) ou o cloreto férrico (FeCl_3). A elevação do pH geralmente se dá pela adição de carbonato de sódio (Na_2CO_3), hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou hidróxido de sódio (NaOH). Nesta etapa do processo também é realizada a desinfecção da água, sendo o gás cloro (Cl_2), o hipoclorito de sódio (NaClO) ou o ozônio (O_3) os produtos químicos mais utilizados.

Após a clarificação, a água passa por filtros, sendo o meio filtrante geralmente composto por areia. Nesta etapa são removidos os sólidos suspensos remanescentes e os flocos que por ventura não decantaram no processo de clarificação. A água filtrada é utilizada para reposição do sistema de resfriamento além de ser distribuída como água de processo e serviço. Além disso, parte da água filtrada passa por nova etapa de desinfecção para distribuição como água potável. Com o avanço e barateamento dos processos com membranas, algumas refinarias já utilizam módulos de micro ou ultrafiltração em substituição aos filtros de areia, que produzem uma água de melhor qualidade e reduz o uso de produtos químicos.

A etapa de desmineralização consiste na remoção de sólidos dissolvidos presentes na água clarificada e filtrada. Osmose reversa e troca iônica são as técnicas comumente empregadas. Para proteção das resinas de troca iônica e das membranas de osmose reversa é necessária a remoção do cloro remanescente. Com esse objetivo, filtros de carvão ativado ou bissulfito de sódio (NaHSO_3) são utilizados.

No que cabe aos efluentes gerados pelas refinarias, Bagajewicz (2000) afirma que a maior parte dos contaminantes presentes nos efluentes são oriundos do óleo cru ou são subprodutos do processo de refino. Tais poluentes tendem a não serem removidos por técnicas convencionais de tratamento.

Uma estação de tratamento de águas contaminadas (ETAC) abrange tratamentos físico-químicos, químicos e biológicos. Chaudhuri (2011) descreve uma ETAC típica, conforme ilustrado na figura 3.2.

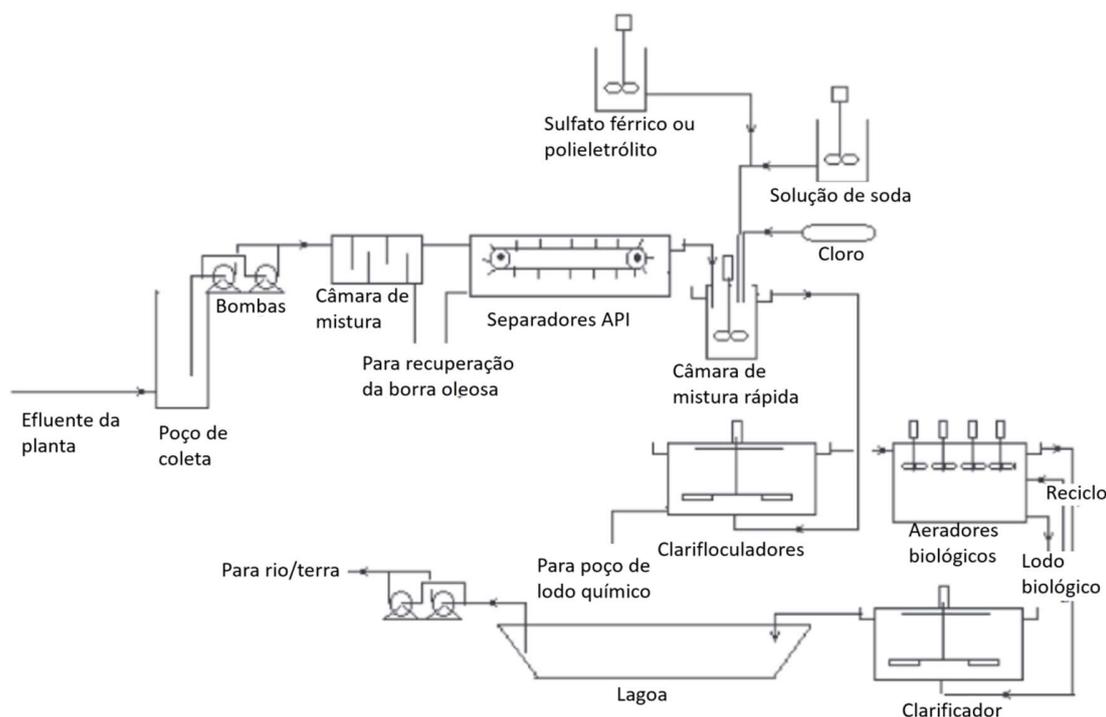


Figura 3.2 - Esquema simplificado de uma ETAC.

Fonte: Adaptado de Chaudhuri (2011).

Assim que o efluente adentra a ETAC, ele passa por um decantador, onde os sólidos suspensos tendem a ficar retidos. O sobrenadante, agora formado principalmente por água e óleo, passa por processos que visam remover o óleo, sendo os mais utilizados: separadores API (projetado segundo normas do American Petroleum Institute), separador de placas e flotores por gás dissolvido. O óleo coletado em tais etapas é conhecido como borra oleosa, a qual é reprocessada junto com o óleo cru.

Após o tratamento físico, o efluente segue para o tratamento químico, onde é clarificado por meio da adição de sulfato férrico, cal ou polieletrólitos, que são misturados em alta velocidade, a fim de fazer flocular o óleo residual e o restante dos sólidos suspensos que não foram removidos pelos processos físicos.

Por fim, o efluente adentra o tratamento biológico (ou secundário). O tratamento secundário visa reduzir o teor de matéria orgânica no efluente, e o faz por meio da degradação biológica (aeróbica ou anaeróbica). Biorreatores de membrana (MBR), biorreatores de leito móvel (MBBR), lodos ativados, lagoas de estabilização, entre outros são utilizados nessa etapa do processo de tratamento. Caso o efluente tratado já se encontre dentro dos limites estabelecidos para lançamento ele é disposto, caso contrário, tratamentos de polimento se fazem necessários.

Devido aos custos associados ao tratamento de efluentes cada vez mais complexos para atender às regulamentações cada vez mais restritivas, autores como Lazarova e Bahri (2005) e Asano et al. (2007) propõem a recuperação e reuso de água como forma de diversificar as fontes de fornecimento de água, reduzir o gasto com tratamento de água bruta (uma vez que os efluentes já passaram por um bom nível de tratamento) e minimizar impactos ambientais.

3.3. PROBLEMAS DE INCRUSTAÇÃO

Incrustações são depósitos, nas superfícies internas de equipamentos e dutos, formados usualmente pela deposição de sais inorgânicos, sendo a precipitação a causa mais prevalente. A precipitação pode ocorrer pela queda de pressão, variações de temperatura, do pH ou da concentração das espécies iônicas presentes no meio. A precipitação pode ocorrer em

qualquer parte das instalações industriais, desde que o limite de saturação do composto seja excedido (DONALDSON; CHILINGARIAN; YEN, 1985).

A composição das incrustações tende a variar com a composição da corrente líquida, sendo carbonato de cálcio (CaCO_3), sulfato de cálcio (CaSO_4), sulfato de bário (BaSO_4) e cloreto de sódio (NaCl) os compostos mais comumente encontrados nos depósitos (DONALDSON; CHILINGARIAN; YEN, 1985).

A sílica, embora não seja um sal inorgânico, é um composto incrustante que merece atenção especial, principalmente após o abrandamento da água (DARTON, 1999). As incrustações de sílica são de difícil remoção, exigindo em muitos casos o uso de ácido fluorídrico, o que pode acabar por danificar dutos e equipamentos. As incrustações por sílica são depósitos de sílica amorfa, que tendem a se formar por polimerização do ácido silícico (H_4SiO_4) na superfície de equipamentos, membranas e tubulações, pela deposição de coloides de sílica nas mesmas superfícies ou pela associação das duas (LEE; ANANTH; GILL, 1993; SAHACHAIYUNTA; KOO; SHEIKHOLESAMI, 2002; MILNE et al., 2014).

3.4. SÍLICA

Sendo o composto mais abundante na crosta terrestre, a sílica se apresenta em diversas formas, as quais podem ser divididas em dois grupos principais: cristalina e amorfa. Dentre os compostos cristalinos de sílica encontram-se o quartzo, a tridimita e a cristobalita. Já dentre as formas amorfas de sílica se encontram a sílica gel, a opala e os coloides de sílica, sendo a primeira a mais conhecida (KRAUSKOPF, 1956; ILER, 1979).

Devido à sua abundância, a sílica e seus derivados sempre estão presentes nos corpos hídricos, tanto superficiais quanto subterrâneos. Geralmente rios e lagos apresentam concentrações de sílica na faixa de 5 a 35 ppm, chegando, em alguns casos a até 75 ppm. Já os oceanos apresentam concentrações que variam de 2 a 14 ppm. A menor concentração em ambientes marinhos está relacionada a processos bioquímicos. Diatomáceas, esponjas e plantas removem sílica da solução e a armazenam como parte de seus tecidos. Além disso, hidróxidos de alumínio, ferro, manganês e magnésio podem reagir com a sílica, levando-a a precipitar (ILER, 1979).

Diversos termos são utilizados para descrever as formas de sílica, para evitar ambiguidades ou desentendimentos, a terminologia empregada por Sheikholeslami e Tan (1999) será a adotada para os fins do presente trabalho. Os termos e suas respectivas definições são apresentados a seguir.

- a) Sílica – termo genérico para descrever o dióxido de silício;
- b) Sílica cristalina – compostos de sílica em fase sólida que apresentem estrutura cristalina definida, o quartzo é o exemplo mais comum;
- c) Sílica amorfa – qualquer forma de sílica em fase sólida que não apresente retículo cristalino definido, por exemplo, sílica gel;
- d) Sílica dissolvida – também conhecida por sílica reativa ou ácido monossilícico (Si(OH)_4); é a sílica que reage com o molibdato de amônio formando um complexo em menos de dois minutos;
- e) Polímeros de ácido silícico – moléculas de ácido silícico contendo dois ou mais átomos de silício. Oligômeros de ácido silícico (cadeias curtas) reagem lentamente com molibdato de amônio ou se dissociam lentamente para formar monômeros;
- f) Sílica coloidal – longas cadeias poliméricas, geralmente de forma esférica e com tamanho superior a 50 Å;
- g) Sílica particulada – partículas com tamanho superior aos coloides, tal como areia;
- h) Sol de sílica – termo genérico para polímeros de ácido silícico e coloides.

O ácido monossilícico é a forma ‘solúvel’ da sílica, geralmente representado por Si(OH)_4 ou H_4SiO_4 . Apresenta-se essencialmente na forma não iônica em soluções neutras e levemente ácidas, não sendo transportado por correntes elétricas nesta forma. Além disso, não pode ser removido da solução por efeito de *salting out*, nem extraído por solventes orgânicos neutros (ILER, 1979; MILNE et al., 2014).

Iler (1979) ainda relata que o monômero de ácido silícico permanece em solução por longos períodos, desde que a concentração se encontre abaixo do limite de saturação (cerca de 120 ppm a 25°C). Após adentrar a região de supersaturação, a polimerização do ácido comumente se dá de forma rápida, gerando primeiramente oligômeros que posteriormente reagem para formar coloides de sílica.

Sílica é repetidamente dissolvida e precipitada em grande parte da superfície terrestre, sendo a sílica dissolvida proveniente, principalmente, da dissolução de minerais que, em alguns casos, levam à formação de depósitos de sílica amorfa, que então se dissolvem. A contribuição das areias da costa marítima ou do quartzo, que apresenta uma baixa solubilidade (cerca de 6 ppm a 25°C) e taxa de dissolução extremamente baixa, é praticamente desprezível (ILER, 1979). O mecanismo de dissolução da sílica é apresentado, a seguir, na figura 3.3.

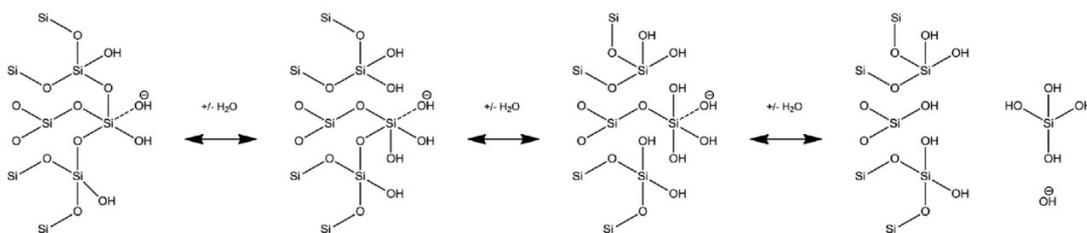
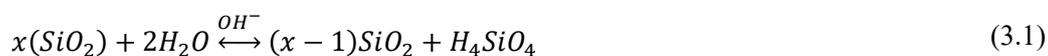


Figura 3.3 - Representação do mecanismo reversível de dissolução da sílica a ácido silícico.

Fonte: Milne et al. (2014).

A representação da dissolução apresentada na figura 3.3 diverge da representação geralmente apresentada para o fenômeno, como mostrado na equação (3.1). As divergências se devem às simplificações implícitas de cada representação, principalmente ao considerar, na equação (3.1), que a espécie a ser dissolvida é SiO_2 , que não existe na superfície de dissolução. Ao ignorar as reações na superfície, a equação considera que apenas duas moléculas de água são necessárias para a formação de uma molécula de ácido silícico a partir de uma rede de sílica, enquanto o mecanismo ilustrado na figura 3.3, ao considerar as reações na superfície revela a necessidade de duas moléculas de água e um próton para a formação da mesma molécula de ácido (MILNE et al., 2014).



Ao contrário, por exemplo, da sacarose que cristaliza da mesma forma que se encontrava em solução, os monômeros de ácido silícico sofrem uma reação de desidratação, a fim de formar SiO_2 . Como a reação de desidratação do ácido é lenta, à temperatura ambiente, a deposição de dióxido de silício na superfície de um cristal de quartzo só é possível em soluções extremamente diluídas e a uma taxa baixíssima. Assim, geralmente, a sílica deixa a solução como partículas de material amorfo, de formato esférico, que, dependendo da concentração,

temperatura e pH, permanecem como uma sol de sílica, são agregados para formar um gel ou coagulam como um precipitado. A sílica pode ainda deixar a solução na forma de silicatos, o que ocorre quando fatores como o pH e os demais constituintes da solução forem favoráveis ao processo de formação dos mesmos (ILER, 1979).

O rearranjo do estado amorfo para o cristalino da sílica tende a ser lento e requer condições específicas, como temperaturas elevadas e a presença de um solvente, como a água, em condições hidrotermais. Isso está diretamente relacionado ao tipo de ligação entre as moléculas de sílica, que são principalmente covalentes (ILER, 1979).

3.4.1. SOLUBILIDADE DA SÍLICA

Por apresentar solubilidade elevada, em relação às formas cristalinas, e ser tida como a forma que contribui com quase toda a sílica presente em solução e/ou suspensão, os efeitos da temperatura, pH e interações com demais espécies em solução na solubilidade da sílica serão aqui apresentados tendo por base os sólidos amorfos.

A solubilidade da sílica amorfa a 25°C e pH neutro pode variar entre 70 e 150 ppm, dependendo do grau de hidratação interna, do tamanho das partículas e da presença de impurezas. O equilíbrio de solubilidade da sílica em água é atingido lentamente, conforme já dito, entretanto, quanto mais finamente dividida a sílica amorfa, mais rapidamente a reação tende ao equilíbrio (ILER, 1979; MILNE et al., 2014).

A solubilidade da sílica amorfa apresenta variação linear com a temperatura, aproximando-se de zero pouco abaixo de 0°C, cita Iler (1955). Ainda segundo o mesmo autor, o quartzo, sob pressão autógena, é praticamente insolúvel em temperaturas inferiores a 150°C, a partir da qual também apresenta comportamento linear em relação à temperatura.

Tanto a elevação do pH, quanto a elevação da temperatura, não só promovem a elevação da solubilidade aparente da sílica, como tendem a aumentar a cinética de polimerização. Tal efeito, do aumento da cinética, pode levar, em alguns casos, a uma aparente diminuição da solubilidade por curtos períodos de tempo. Outro fator que deve ser levado em consideração quando o pH e/ou a temperatura da solução aumentam é que a solubilidade de certos silicatos metálicos tende a diminuir (MILNE et al., 2014; LATOUR; MIRANDA; BLANCO, 2016;

THOMPSON et al., 2017). Esses dois efeitos devem ser sempre avaliados, uma vez que podem levar à formação de incrustações, mesmo quando a concentração de sílica se encontra abaixo do limite de saturação.

Outro fator importante é que a solubilidade de sílica, em termos de ácido silícico em solução, é independente do pH. No entanto, na presença de álcalis ou ácido fluorídrico, mais sílica passa à solução na forma de silicato ou fluorsilicato, respectivamente. Assim sendo, a adição de íons silicato, em pHs básicos (principalmente acima de pH 9), faz com que a quantidade total de sílica em solução aumente. Tal aumento é mensurado pelo método do molibdato (ILER, 1955), uma vez que tanto o ácido silícico quanto o íon silicato são detectados. O aumento da solubilidade aparente pode ser verificado na figura 3.4, onde dados de diversos estudos são apresentados.

Em soluções alcalinas, como mencionado anteriormente, há a formação de íons silicato. Tais íons podem ser convertidos em silicatos metálicos, pouco solúveis, pela adição de cátions metálicos polivalentes à solução, que levam a formação de uma rede de íons silicato unidos pelos íons metálicos. Por outro lado, quando se adiciona um sal de metal monovalente à solução, ainda pode ocorrer a formação de precipitados, no entanto, caso a solução sofra alguma diluição o precipitado tende a se dissolver (ILER, 1955).

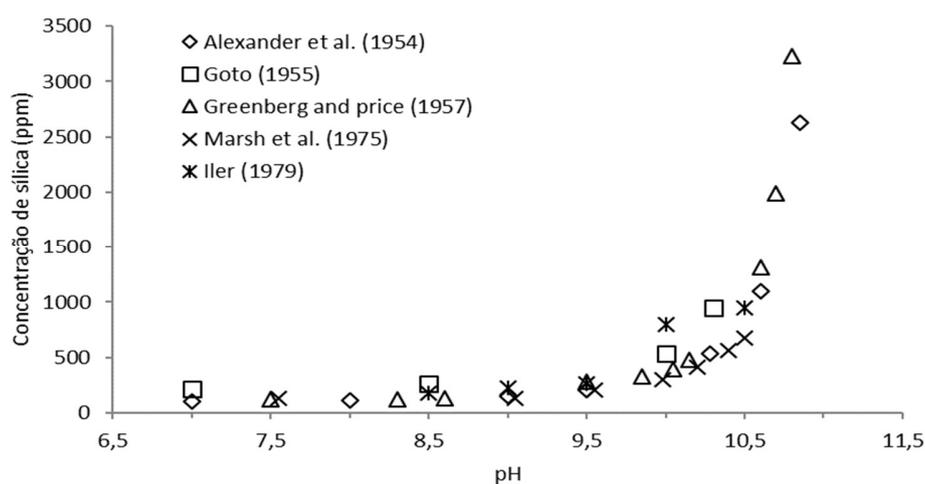


Figura 3.4 - Dependência da solubilidade da sílica amorfa com o pH.

Fonte: Dados adaptados do Apêndice A de Eikenberg (1990).

Quando o pH de uma solução contendo silicato é reduzido, por meio da adição de ácidos, os íons silicato são convertidos em monômeros de ácido silícico. A geração de novos monômeros de sílica leva à supersaturação, favorecendo os processos de polimerização da sílica. A fim de explicar o processo de polimerização, estudos, citados por Iler (1955), propõem que o número de coordenação do silício nas moléculas de ácido silícico seria de 6 e não de 4, como até então se acreditava. Tal mudança no entendimento no número de coordenação do silício nas moléculas de ácido silícico, se deu devido à verificação de que a molécula de ácido silícico, mesmo ao cumprir a tetravalência, permanecia instável. De tal forma as moléculas de ácido silícico buscam a estabilidade por meio do processo de polimerização, onde grupamentos hidroxila (OH^-) são compartilhados entre diferentes átomos de silício (íons de silício tetravalentes são envolvidos por octaedros de íons OH^-).

Dependendo do pH da solução as sols de sílica podem apresentar dois comportamentos. Em pHs inferiores a 4,5 a viscosidade do meio tende a aumentar devido à formação de redes de fibras, levando à formação de um gel de sílica. Já em pHs superiores a 7, o sol de sílica é relativamente estável, no entanto, podem ser desestabilizados pela ação de sais, que reduzem a carga iônica, promovendo, assim a floculação dos coloides (ILER, 1955).

Quanto à interferência das demais espécies em solução Milne e colaboradores (2014) listam os seguintes:

- a) Dureza – a solubilidade da sílica diminui na presença de compostos que conferem dureza à água, enquanto aumenta a taxa de polimerização da mesma. A solubilidade aparente diminui devido à formação de silicatos de cálcio e magnésio, assim como a adsorção de ácido silícico no hidróxido de magnésio e carbonatos de cálcio;
- b) Alumínio – a presença de íons alumínio (Al^{3+}) em solução contribui não só para a remoção de monômeros de sílica como também de coloides. A remoção de ácido silícico se dá tanto pela formação de aluminossilicatos quanto pela adsorção da sílica no hidróxido de alumínio, enquanto a remoção de coloides se deve à desestabilização da dupla camada elétrica, resultando em agregação e decantação dos flocos assim formados;
- c) Ferro – a presença de íons ferro (III) desestabiliza soluções supersaturadas, além de levar à formação de silicato de ferro;

- d) Outros metais – no geral, cátions polivalentes tendem a diminuir a solubilidade aparente da sílica além de levar à formação de incrustações mesmo em condições abaixo da saturação, uma vez que silicatos metálicos são facilmente formados em pHs elevados;
- e) Carbonato – ainda não existe consenso quanto ao efeito do íon carbonato em solução. Alguns estudos dizem que o mesmo tende a aumentar a taxa de nucleação no processo de polimerização, aumentando assim a taxa de precipitação, enquanto outros afirmam que a presença dos íons carbonato aumenta a solubilidade aparente da sílica;
- f) Sulfato – a solubilidade aparente da sílica tende a aumentar na presença de íons sulfato, fator atribuído à possível formação de um complexo sulfato-silicato.

3.5. MÉTODOS DE REMOÇÃO DE SÍLICA

Como mencionado anteriormente, a sílica apresenta potencial incrustante. Devido às especificações de alimentação de certos equipamentos, tais como caldeiras e torres de evaporação e aos problemas que podem decorrer da formação de depósitos em tubulações, membranas e superfícies de troca térmica, métodos de remoção de sílica vem sendo estudados ao longo do último século (ILER, 1979). Dentre os possíveis métodos para a remoção de sílica, encontram-se os seguintes:

- a) Precipitação: A remoção de sílica por precipitação é o método mais estudado e também o que apresenta maior aplicação na indústria, devido à sua capacidade de remover outros compostos incrustantes, tais como sais de cálcio e magnésio. É efetiva para concentrações iniciais de sílica de 20 até mais de 500 ppm (SHEIKHOESLAMI; TAN, 1999; KOO; LEE; SHEIKHOESLAMI, 2001; SHEIKHOESLAMI et al., 2001, 2002; SHEIKHOESLAMI; BRIGHT, 2002; AL-REHAILI, 2003; COB et al., 2012), atingindo remoções superiores a 95% quando o controle do processo é realizado adequadamente (MILNE et al., 2014).

Sais metálicos, em alguns casos, são adicionados na tentativa de se aumentar a remoção de sílica. Os sais metálicos ao se dissociarem podem favorecer a formação de silicatos metálicos. Além disso, cátions polivalentes, como o alumínio e ferro, atuam

como pontes entre coloides de sílica, promovendo assim a sua coagulação e consequente remoção.

Como desvantagens, o método apresenta a formação de lodo, principalmente quando, em conjunto com a precipitação da sílica, ocorre a coprecipitação de hidróxido de magnésio (tornando o lodo mais volumoso e fazendo com que o mesmo retenha mais água), e a necessidade de grandes alterações de pH.

- b) Eletrocoagulação: Caracteriza-se pelo uso de um circuito que promove a passagem de uma corrente elétrica entre dois pratos metálicos imersos em uma solução, fazendo com que se formem íons metálicos *in situ*, a partir de um ânodo de sacrifício, geralmente de alumínio.

A técnica se mostra eficiente na remoção tanto de sílica solúvel quanto de coloides. Os coloides são removidos por meio da migração eletroforética, devido à sua dupla camada elétrica, enquanto os hidróxidos metálicos gerados junto ao anodo reagem com as moléculas de ácido silícico, em um processo análogo ao da precipitação alcalina (DEN; WANG, 2008).

Den e Wang (2008) conduziram estudos com concentrações de sílica entre 80 e 200 ppm, testando sistemas monopolar e bipolar, ambos com ânodo de alumínio. A corrente e o tempo de retenção hidráulica também foram alterados para ambas as configurações, com o sistema bipolar apresentando melhores teores de remoção, acima de 80%.

Hamilton³ (2009 apud MILNE et al., 2014) e Gorni-Pinkesfeld e colaboradores (2017) mencionam que o processo já é utilizado em sistemas que tratam água de torres de resfriamento, obtendo remoções de até 95%. Entretanto, mesmo já sendo utilizado em escala industrial, tal processo é considerado uma técnica emergente.

- c) Adsorção: Sílica pode ser removida por adsorção desde que se apresente em sua forma iônica, o que segundo Iler (1979), ocorre quando o pH da solução se encontra acima de sete. Além disso, o adsorvente deve ser escolhido para reagir especificamente com a sílica, evitando assim a competição por sítios ativos com outros compostos presentes em solução (MILNE et al., 2014).

³ HAMILTON, R. L., 2009. Evaluation of Lime Softening VS. Electrocoagulation for Treatment of Produced Water. Hamilton Engineering. Denver, USA.

Óxidos e hidróxidos metálicos são comumente escolhidos como material adsorvente devido à presença do grupamento hidroxila em suas superfícies. A adsorção se processa de forma similar à polimerização do ácido silícico, com uma reação de condensação entre o sítio ativo e o ácido. A adsorção, caracterizada pela monocamada, pode se transformar em uma deposição em superfície devido à possibilidade de reação de oligômeros com os sítios ativos ou a polimerização em superfície (MILNE et al., 2014).

Milne e colaboradores (2014) salientam ainda que os materiais adsorventes mais estudados são os compostos que apresentam ferro (III) e alumínio. Tais compostos apresentam pH ótimo em torno de nove e foram testados em escala de bancada em soluções com concentrações de sílica próximas a 50 mg/l.

Os adsorventes a base de ferro (III) têm sua regeneração impedida pelas características do depósito formado em sua superfície (de caráter vítreo), entretanto, apresentam disposição facilitada quando comparado com os resíduos de métodos precipitativos, por se tratar de composto de menor complexidade. No caso dos compostos de alumínio, em especial a alumina, o tempo de reação e a regeneração são fundamentais do ponto de vista econômico, entretanto, devido à necessidade de banhos ácidos e básicos para sua regeneração, podem não ser interessantes do ponto de vista técnico e ambiental (MILNE et al., 2014).

- d) Troca iônica: Técnica efetiva para a remoção da forma iônica do ácido silícico, assim como a adsorção. É um processo limitado pelo número de sítios ativos e, portanto, recomendado para a remoção/recuperação de quantidade limitadas da espécie de interesse, devido aos sucessivos ciclos de recuperação da resina de troca iônica (WOODS, 1995; MILNE et al., 2014).

Pesam contra o uso da troca iônica para a remoção de sílica, a geração de um efluente após o processo de regeneração da resina, o que é feito com o uso de hidróxido de sódio, a competição por sítios ativos com outros ânions, o que reduz a eficiência na remoção da sílica, e dificuldades na regeneração da resina caso ocorra polimerização ou deposição de oligômeros (MILNE et al., 2014).

- e) Eletrodialise reversa: Baseada nos princípios de atração e repulsão eletrostática, a eletrodialise reversa consiste de um ânodo e um cátodo com membranas de troca

aniônica e catiônica intercaladas entre eles. O sentido da corrente é alternado constantemente de forma a prevenir a formação de incrustações nas membranas (MILNE et al., 2014).

Quanto à remoção de sílica, a eletrodialise reversa, assim como a troca iônica e adsorção, necessita que o ácido silícico se encontre na forma iônica. Entretanto, ao contrário das técnicas mencionadas, onde a presença de sílica coloidal não interfere de forma significativa no processo, na eletrodialise reversa a presença de coloides de sílica e de talco (silicato de magnésio) pode levar ao entupimento das membranas (OREN et al., 2010).

A tabela 3.2 apresenta um resumo das vantagens e desvantagens das técnicas acima listadas.

3.5.1. MÉTODO SELECIONADO

Ao se analisar as técnicas listadas na literatura, e brevemente descritas anteriormente, excluiu-se de imediato a eletrodialise reversa, devido à limitação da técnica no que tange à remoção de coloides de sílica, assim como as implicações técnicas do processo de regeneração das resinas de troca iônica, fator esse que também foi utilizado para o descarte da remoção por troca iônica.

A adsorção, embora promissora, enfrenta limitações técnicas no que tange à obtenção dos elementos adsorventes, no caso dos óxidos de ferro (III), e limitações econômicas e operacionais no que cabe aos adsorventes de alumínio, devido à complexidade do processo de regeneração do adsorvente e disposição dos efluentes gerados no processo, desestimulando a aplicação da técnica.

Por fim, entre a eletrocoagulação e a precipitação alcalina, optou-se pela última, uma vez que os processos de remoção de sílica ativa em ambos os casos se dão pela remoção da sílica com um hidróxido metálico. Como na eletrocoagulação ainda haveria a interferência da migração eletroforética, o que poderia influenciar na avaliação dos cátions polivalentes na remoção de sílica, optou-se, como já dito, pela precipitação alcalina.

Tabela 3.2 - Sumário de técnicas que podem ser utilizadas na remoção de sílica de correntes líquidas com suas respectivas vantagens e desvantagens

Técnica	Vantagens	Desvantagens
Precipitação com Ca(OH)_2	Alta recuperação provada Técnica de tratamento bem estabelecida	Significante produção de lodo, quimicamente complexo Cálcio residual deve ser removido Mudança de pH não é conveniente para águas com alto poder tamponante
Precipitação com NaOH	Alta recuperação provada Maior eficiência na remoção de sílica do que com Ca(OH)_2 Menor necessidade de adição de coagulantes Sem cálcio residual para ser gerido	Mais caro quando comparado com Ca(OH)_2 Produção de lodo Mudança de pH não é conveniente para águas com alto poder tamponante (questões de controle podem aparecer também)
Eletrocoagulação	Aplicável para sílica coloidal e reativa Menor produção de lodo do que outras técnicas de precipitação Logística de entrega de anodos mais simples do que a de coagulantes químicos	Grande investimento Alumínio residual deve ser controlado
Adsorção (Ferro)	O sólido formado pode ser disposto mais facilmente do que lodos dos processos de precipitação Rápida cinética de adsorção	Capacidade de regeneração desconhecida Potencial para ferro residual que precisará ser removido
Adsorção (Alumínio)	Bem conhecida no tratamento de água Alta capacidade de adsorção pra sílica	Problemas conhecidos associados com a regeneração Potencial interferência de cátions que conferem dureza Alumínio residual precisa ser removido
Troca iônica	Técnica bem conhecida para o tratamento de água Resíduo sólido não é produzido, efluente pode ser tratado como salmoura	Interferência significativa de outros ânions, particularmente sulfato Limitação de sítios ativos
Eletrodialise reversa	Pode ser utilizada para produzir sílica sólida relativamente pura, facilitando a disposição	Entupimento significativo das membranas de eletrodialise reversa.

Fonte: adaptado de Milne et al. (2014).

Embora se trate de técnica amplamente estudada e aplicada na remoção de sílica, a precipitação alcalina deve ser investigada levando-se em consideração as demais espécies na solução que se deseja tratar. Tal conhecimento de caso específico pode contribuir para elevar a remoção da sílica e outros compostos incrustantes, elevando a recuperação de água, além de permitir melhor administração dos reagentes precipitantes e melhor entendimento do sólido formado.

3.6. PRECIPITAÇÃO ALCALINA

Segundo Lewis e colaboradores (2015), a precipitação se caracteriza pela alteração das condições físico-químicas do meio de modo a fazer com que o produto de solubilidade da espécie de interesse seja excedido, levando à precipitação da mesma. Para compostos inorgânicos, a alteração de pH geralmente é o fator escolhido. Além disso, pode-se reagir a espécie de interesse para a formação de uma forma menos solúvel, aumentando dessa forma sua recuperação.

A precipitação alcalina de sílica se dá ao elevar o pH da solução para valores superiores a dez, utilizando-se geralmente de óxido de cálcio e carbonato de sódio. Tal técnica permite não só a remoção de sílica, como também a remoção de compostos que conferem dureza à água. O óxido de cálcio é adicionado para se elevar o pH e iniciar a precipitação de silicatos metálicos. Como apenas parte deste cálcio será utilizado nesta precipitação, na forma de silicato de cálcio, o carbonato de sódio é adicionado para a remoção de seu excesso (MILNE et al., 2014).

O aumento do pH é realizado principalmente para favorecer a formação de silicatos metálicos (metais polivalentes), que tendem a apresentar solubilidade reduzida, como por exemplo os silicatos de ferro, que apresentam solubilidade dez vezes menor que a sílica amorfa (ILER, 1979; GALLUP, 1998; MILNE et al., 2014). Além disso, em soluções básicas, ocorre a formação de hidróxidos metálicos, como o hidróxido de magnésio, no qual o monômero de sílica pode ser adsorvido e, assim, precipitado (ILER, 1979; SHEIKHOESLAMI et al., 2001, 2002; MILNE et al., 2014).

A elevação do pH na precipitação alcalina da sílica aumenta a solubilidade aparente da sílica amorfa (espécie de interesse), ao deslocar o equilíbrio em direção a formação de íons silicato. Assim sendo, neste método a probabilidade de ocorrer a precipitação de sílica amorfa é reduzida, uma vez que a concentração do ácido silícico tende a permanecer menor na região de subsaturação.

A formação de polímeros, e eventualmente partículas coloidais, de ácido silícico deve também ser considerada, uma vez que tanto a elevação da temperatura quanto do pH favorecem a polimerização. Os polímeros de ácido silícico podem voltar à forma monomérica, com a redução da concentração de sílica em meio aquoso, devido ao deslocamento do equilíbrio. Ou ainda, podem coagular na presença de cátions polivalentes, devido à redução do potencial zeta, possibilitando assim a filtração ou decantação (ILER, 1979).

Como citado anteriormente, geralmente, na precipitação alcalina de sílica, utiliza-se a combinação de óxido de cálcio e o carbonato de sódio. Entretanto, trabalhos como os de Sheikholeslami e Bright (2002), Al-rehaili (2003) e Rahardianto e colaboradores (2007) fazem uso do hidróxido de sódio, uma opção mais cara, mas que apresenta remoções superiores de sílica. Milne e colaboradores (2014) relatam uma média de remoção de 91% ao se utilizar hidróxido de sódio contra 77% para dosagens equivalentes (em massa) de óxido de cálcio. Outros fatores que podem estimular o uso do hidróxido de sódio são o fato de o mesmo se manter em solução, ao contrário do óxido de cálcio que tende a decantar, e a adição de cálcio ao meio, elemento que também apresenta potencial incrustante (AL-REHAILI, 2003).

Estudos que tratam da investigação da interferência de íons sobre os processos de remoção de sílica focam principalmente, nos cátions de cálcio e magnésio, por serem esses também formadores de agentes incrustantes. No entanto, tais estudos ainda não foram capazes de criar consenso sobre a influência de cada cátion individualmente (SHEIKHOLESAMI; TAN, 1999; KOO; LEE; SHEIKHOLESAMI, 2001; SHEIKHOLESAMI et al., 2002; MILNE et al., 2014). Outro íon sobre o qual ainda não há consenso é o carbonato (MILNE et al., 2014). Com respeito a outros cátions polivalentes, existe pouca informação sobre o efeito dos mesmos sobre a polimerização da sílica, estudos como os de Sahachaiyunta, Koo e

Sheikholeslami (2002) e Sheikholeslami e Bright (2002) apresentam algum esclarecimento sobre o papel dos cátions de bário e níquel.

Por fim, a precipitação alcalina pode se tornar menos interessante econômica e ambientalmente quando a corrente líquida de interesse apresenta um alto poder tamponante ou um baixo pH inicial.

3.6.1. SELEÇÃO DE AGENTES PRECIPITANTES

Como mencionado anteriormente, a adição de reagentes se faz necessária na precipitação alcalina, a fim de se elevar o pH do efluente ou solução de que se deseja tratar, promovendo, de tal forma, a formação de silicatos metálicos pouco solúveis. Entre a gama de possíveis bases que podem ser utilizadas para tal fim, algumas são comumente citadas, sendo elas o óxido de cálcio, o hidróxido de sódio e o óxido de magnésio.

Em sua grande maioria, os trabalhos que tratam da remoção de sílica de sistemas aquosos utilizam óxido de cálcio associado com carbonato de sódio para promover a elevação do pH na solução e conseqüentemente a formação de silicatos pouco solúveis nessas condições (SHEIKHOESLAMI et al., 2001; SHEIKHOESLAMI; BRIGHT, 2002; AL-REHAILI, 2003). Existem ainda trabalhos como os de Latour, Miranda e Blanco (2014, 2016) que empregam sais pouco solúveis de magnésio, entretanto remoções significativas requerem pré-acidificação do meio ou longos tempos de contato, fazendo com que tais compostos percam competitividade.

Por fim, o hidróxido de sódio é citado em grande número de trabalhos e empregado em alguns como possível alternativa ao uso do óxido de cálcio por apresentar manuseio e dosagem passíveis de melhor controle, além de não adicionar cálcio à solução. Entretanto, é muitas vezes preterido devido ao custo, conforme citado por Milne e colaboradores (2014), e pode, segundo Rioyo et al. (2018), elevar a condutividade e alcalinidade do meio de forma mais severa que o óxido de cálcio.

Com o acima mencionado em vista, os ensaios de precipitação serão conduzidos, primeiramente, utilizando-se hidróxido de sódio (NaOH), devido à maior facilidade de dosagem. O hidróxido de sódio será adicionado em quantidades adequadas para promover a

elevação do pH da solução para valores próximos à faixa entre 10 e 11. Posteriormente ensaios utilizando a combinação óxido de cálcio (CaO) e carbonato de sódio (Na₂CO₃) serão realizados, a fim de se comparar a remoção de sílica e a remoção de sílica associada aos cátions de interesse, em dosagens equivalentes de NaOH e CaO.

3.7. SÍNTESE

Com a implementação de práticas de recuperação de água, compostos que normalmente se encontravam dentro de limites aceitáveis para descarte em corpos hídricos podem exceder os limites máximos permitidos para certas aplicações de reuso. Um desses compostos é a sílica, que, ao não ser devidamente controlada, pode levar à formação de depósitos, em dutos e equipamentos, de difícil remoção. Tais depósitos são ainda mais problemáticos quando ocorrem na superfície de membranas, uma vez que a remoção mecânica ou o uso de ácido fluorídrico podem danificar o septo da membrana.

A presente pesquisa tem como objeto de estudo a remoção de sílica de efluentes da indústria do petróleo. O estudo será direcionado para composições típicas de efluentes de refinaria de petróleo, pois esta indústria é grande consumidora de água, e que, portanto, vem sofrendo com limitações de oferta e legislações cada vez mais restritivas.

Dentre as diversas técnicas de remoção de sílica citadas pela literatura, a remoção por precipitação alcalina se mostrou uma opção interessante, ao remover não somente a sílica como outros compostos incrustantes, a exemplo dos compostos de cálcio, magnésio e bário. Assim sendo, tal técnica foi a escolhida na presente pesquisa. Os ensaios de precipitação foram realizados em batelada para avaliar o potencial de remoção de sílica, quando hidróxido de sódio ou óxido de cálcio são utilizados como agentes promotores da elevação do potencial hidrogeniônico na presença de cátions polivalentes de cálcio, magnésio, estrôncio e bário. Tais íons foram escolhidos devido à sua presença no efluente em questão, por serem passíveis de remoção pela precipitação alcalina e serem comumente associados a problemas de incrustação.

Outro aspecto relevante para a remoção de sílica de correntes líquidas é entender como os demais constituintes da solução interferem em seu processo de polimerização. A

polimerização de sílica ocorre em soluções concentradas, e, portanto, é passível de ocorrer em equipamentos onde ocorre a recuperação de água. Os íons em solução podem favorecer ou não a reação de polimerização e, portanto, interferir na formação de incrustações. Com vista a entender melhor a influência dos cátions supra citados, foram realizados ensaios, em batelada, de polimerização de sílica, com concentração inicial de sílica em sua região de metaestabilidade. Tais ensaios buscam compreender a influência de cada cátion no processo de polimerização por meio de seus efeitos sobre o tempo de meia vida de polimerização.

A melhor compreensão de ambos os fenômenos pode levar ao aprimoramento e/ou desenvolvimento de processos de tratamento de correntes líquidas que contenham sílica. Assim, inicialmente, no capítulo 4 será realizado um estudo experimental da polimerização, utilizando planejamento fatorial. Os tempos de meia vida da reação são correlacionados com as concentrações do cálcio, magnésio, bário e estrôncio por meio de um modelo matemático.

No capítulo 5 será estudado o efeito dos cátions metálicos no processo de precipitação quando o hidróxido de sódio é utilizado como agente precipitante. O efeito dos cátions será avaliado por meio de modelo matemático que correlaciona suas respectivas concentrações com o percentual de remoção de sílica total da solução.

Por fim, no capítulo 6, o hidróxido de cálcio associado ao carbonato de sódio será utilizado como agente precipitante a fim de investigar o efeito dos cátions de interesse no processo de precipitação. Um novo modelo matemático será gerado de forma a verificar se a alteração do agente precipitante interfere no processo de remoção da sílica das soluções. A tabela 3.3 apresenta uma breve descrição da estratégia experimental desenvolvida no presente trabalho.

Tabela 3.3 – Resumo da estratégia experimental

	Nº. de exp.	Arranjo experimental	Variáveis	Resposta mensurada
Polimerização	20	Batelada – volume constante	[Ca], [Mg], [Ba], [Sr]	Consumo de sílica reativa no tempo
Precipitação com NaOH	50	Batelada – ‘Jar-test’	[Ca], [Mg], [Ba], [Sr], [SiO ₂], [NaOH]	% de remoção de sílica
Precipitação com Ca(OH) ₂	52	Batelada – ‘Jar-test’	[Ca], [Mg], [Ba], [Sr], [SiO ₂], [Ca(OH) ₂], [Na ₂ CO ₃]	% de remoção de sílica % de remoção de cálcio

Fonte: o autor.

CAPÍTULO 4

ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO

Como apresentado no capítulo anterior, a sílica é um dos principais incrustantes em processos de recuperação de água. Sua polimerização é especialmente problemática e pode ser influenciada pelos demais compostos presentes em solução. Compreender os possíveis efeitos dos cátions de cálcio, magnésio, bário e estrôncio, que também são agentes formadores de incrustações, pode contribuir para a elaboração de um processo que aumente a recuperação de água. De tal forma o presente capítulo tem por objetivo entender o papel dos cátions de interesse no processo de polimerização.

4.1. METODOLOGIA

Ensaio de polimerização em efluente sintético foram organizados tendo por base um planejamento fatorial 2^k completo com repetição do ponto central conforme Neto e colaboradores (2001) e Filho (2018). As faixas de concentração dos cátions estudados são dadas pela tabela 4.1, abaixo, e foram definidas com base nas características médias do efluente de refinarias de petróleo no Brasil, conforme apresentado por Moreira (2017). A concentração inicial de sílica foi de 300 ppm, por se encontrar próxima ao seu limite metaestável, a partir do qual a polimerização ocorre de forma espontânea e independe dos demais constituintes da solução. Com os dados apresentados é possível apresentar a configuração dos experimentos, conforme tabela 4.2.

Tabela 4.1 - Faixas de concentração dos cátions de interesse

Identificação	Elemento	Faixa de concentração (ppm)
1	Ca	50 – 250
2	Mg	10 – 50
3	Ba	0,2 – 2
4	Sr	2 – 10

Fonte: o autor.

Tabela 4.2 - Configuração dos 20 experimentos realizados visando a obtenção do efeito dos cátions no processo de polimerização

Experimentos	Concentração dos cátions (ppm)			
	Ca	Mg	Ba	Sr
1	50	10	0,2	2
2	250	10	0,2	2
3	50	50	0,2	2
4	250	50	0,2	2
5	50	10	0,2	10
6	250	10	0,2	10
7	50	50	0,2	10
8	250	50	0,2	10
9	50	10	2	2
10	250	10	2	2
11	50	50	2	2
12	50	10	2	10
13	250	50	2	2
14	250	10	2	10
15	50	50	2	10
16	250	50	2	10
17	150	30	1,1	6
18	150	30	1,1	6
19	150	30	1,1	6
20	150	30	1,1	6

Fonte: o autor.

As informações da tabela 4.2 podem ser expostas de forma codificada, conforme tabela 4.3. Todas as variáveis, passam a ser descritas em uma única escala, entre -1 e 1. Tais experimentos foram realizados em ordem aleatória para evitar a introdução de erros sistemáticos.

Tabela 4.3 - Configuração dos 20 experimentos realizados visando a obtenção do efeito dos cátions no processo de polimerização, tendo as variáveis codificadas

Experimentos	Concentrações codificadas			
	Ca	Mg	Ba	Sr
1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1
5	-1	-1	-1	+1
6	+1	-1	-1	+1
7	-1	+1	-1	+1
8	+1	+1	-1	+1
9	-1	-1	+1	-1
10	+1	-1	+1	-1
11	-1	+1	+1	-1
12	-1	-1	+1	+1
13	+1	+1	+1	-1
14	+1	-1	+1	+1
15	-1	+1	+1	+1
16	+1	+1	+1	+1
17	0	0	0	0
18	0	0	0	0
19	0	0	0	0
20	0	0	0	0

Fonte: o autor.

Os ensaios foram conduzidos em bateladas de 4 litros, para minimizar a variação do volume total ao longo do experimento, uma vez que são tomadas amostras ao longo do tempo de reação. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (aproximadamente 22°C). O preparo das bateladas foi realizado como segue:

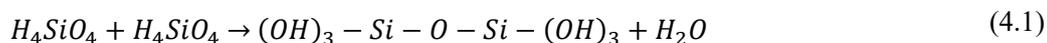
- a) Primeiramente pesaram-se 4,2491 gramas de metassilicato de sódio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) que foi então dissolvido em aproximadamente 3,5 litros de água deionizada;
- b) O pH da solução de metassilicato de sódio foi corrigido para a faixa $6,5 \pm 0,1$ com ácido clorídrico e hidróxido de sódio, quando necessário. O pH foi estipulado de forma a minimizar a influência do íon silicato no processo de polimerização, além de

estar contido na faixa de pH que apresenta as maiores taxas de polimerização, conforme descrito por Sheikholeslami e colaboradores (2001, 2002);

- c) Às soluções com o pH corrigido foram adicionadas alíquotas de soluções estoque de cloretos dos respectivos cátions de interesse, conforme a concentração final desejada (as concentrações de cálcio, magnésio, bário e estrôncio nas soluções estoque eram de 100.000, 20.000, 1.000 e 10.000 ppm respectivamente);
- d) Por fim, completou-se o volume para 4 litros com água deionizada.

Ao término da preparação de cada uma das bateladas teve início a coleta de amostras. As alíquotas coletadas eram então filtradas em filtros de 0,22 μm , e os filtrados eram submetidos à análise de sílica reativa conforme método espectrofotométrico descrito no Anexo A. A coleta de amostras se dava três vezes ao dia, exceto aos finais de semana, até que a concentração permanecesse constante para cada uma das condições estudadas.

Assim sendo, foi determinado o consumo do monômero de ácido silícico em função do tempo para cada uma das condições estudadas. Foi considerada a reação de polimerização de sílica a partir do ácido silícico em solução, conforme equação (4.1), abaixo.



A taxa de consumo do monômero de ácido silícico é dependente da concentração inicial do mesmo, quanto maior a concentração inicial, em relação a concentração de equilíbrio (C_{Aeq}), maior a taxa de consumo. Isto é, a supersaturação do meio age como força motriz do processo. Quando a concentração de sílica reativa se aproxima da concentração de equilíbrio vemos uma aparente interrupção da reação, pois a taxa de consumo tende a zero. Assim sendo, considera-se que a cinética de reação pode ser escrita na forma da lei das potências, conforme expressado na equação (4.2).

$$-r_A = k_A \left(\frac{C_A - C_{Aeq}}{C_{Aeq}} \right)^\alpha \quad (4.2)$$

onde $-r_A$ é a taxa de consumo de sílica (mg de H_4SiO_4/L de solução hora), k_A é a constante cinética ($(dm^3/ppm)^{\alpha-1}/h$), C_A é a concentração de sílica (mg/L) em um dado instante t (h), C_{Aeq} é a concentração de sílica no equilíbrio (mg/L), e α é um fator exponencial de ajuste.

Além disso, o termo $\left(\frac{C_A - C_{Aeq}}{C_{Aeq}}\right)$ é definido como a supersaturação relativa de ácido silícico no meio, ou seja, mensura o distanciamento entre a concentração do sistema, no instante t, e a concentração de equilíbrio, e é indicativo da propensão de um soluto deixar ou não a solução. É possível, então, por meio da combinação da cinética de reação com o balanço molar para reatores batelada, equação (4.3), estabelecer o modelo matemático que relaciona concentração com tempo, a partir da integração da equação (4.3), expresso pela equação (4.4). Na integração da equação (4.3) considerou-se que, tanto k_A , quanto α são positivos.

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_A \left(\frac{C_A - C_{Aeq}}{C_{Aeq}}\right)^\alpha \quad (4.3)$$

$$C_A = C_{Aeq} + \left[(C_{A_0} - C_{Aeq})^{1-\alpha} - \frac{(1-\alpha)k_A t}{C_{Aeq}^\alpha} \right]^{1/(1-\alpha)} \quad (4.4)$$

onde C_{A_0} é a concentração de sílica no instante $t = 0$ h.

Partindo então da equação (4.4) e dos dados experimentais de concentração do monômero de ácido silícico pelo tempo pede-se estimar os valores da constante cinética (k_A) e da pseudo ordem de reação (α) de forma a minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre os valores medidos (C_{Am}) e os valores calculados (C_{Ac}). A soma dos quadrados das diferenças é expressa pela equação (4.5) abaixo.

$$S^2 = \sum_{i=1}^N [C_{Ami} - C_{Aci}]^2 \quad (4.5)$$

Com os valores obtidos é então possível calcular o tempo de meia vida da reação de polimerização, ou seja, o tempo necessário para que a concentração inicial de sílica em solução seja reduzida pela metade, tendo como referência a concentração de equilíbrio, apresentado na equação (4.6).

$$t_{1/2} = - \frac{C_{Aeq}^\alpha \left[\left(\frac{C_{A_0} - C_{Aeq}}{2}\right)^{1-\alpha} - (C_{A_0} - C_{Aeq})^{1-\alpha} \right]}{k(1-\alpha)} \quad (4.6)$$

Por fim, a partir dos tempos de meia vida, será então possível determinar qual a influência dos cátions testados sobre o processo de polimerização do ácido silícico.

4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com os valores das absorvâncias medidas foi calculada a concentração de sílica reativa ao longo do tempo para cada experimento, e verificado o consumo de monômeros de ácido silícico no processo de polimerização. A figura 4.1, a seguir, apresenta a curva de consumo de ácido silícico pelo tempo para o experimento 3.

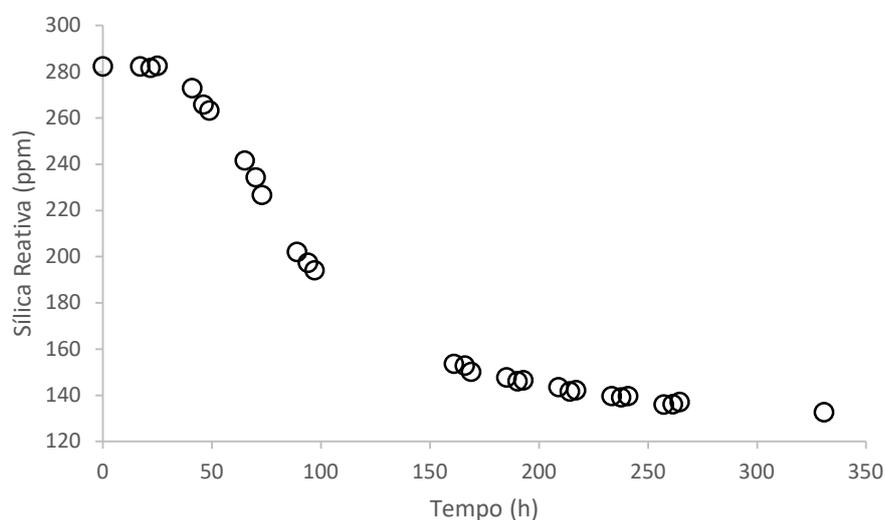


Figura 4.1 – Exemplo de curva de consumo do monômero de sílica pelo tempo

Fonte: o autor.

A figura 4.1 mostra que existe um período de indução no processo de polimerização, que apresentou duração média de $29,12 \pm 8,96$ horas nos ensaios da tabela 4.3. Os tempos de indução se encontram dentro do observado por Koo e colaboradores (2001), entre 15 e 45 horas e são superiores as 16,5 horas descritas por George (1983). Trabalhos como os de Sheikholeslami e colaboradores (2001, 2002) que também discorrem quanto ao processo de polimerização da sílica não mencionam a ocorrência de um tempo de indução.

O tempo de indução parece estar associado com o fenômeno de nucleação primária, que gera no seio da solução uma enorme quantidade de núcleos, oligômeros de ácido silícico, que

passam então a crescer, consumindo a supersaturação (KOO; LEE; SHEIKHOESLAMI, 2001). Após o evento de nucleação, a taxa de consumo do monômero é elevada, mas nos estágios intermediário e final da batelada, com a redução da supersaturação, a velocidade de consumo da sílica reativa diminui até que após 200 horas de ensaio a concentração de sílica reativa praticamente não se altera, tendo se aproximado do seu limite de saturação (concentração de equilíbrio), que para as condições estudadas é de cerca de 120 ppm.

Sheikholeslami e colaboradores (2001) ainda mencionam que quanto maior a supersaturação inicial do sistema mais rapidamente o equilíbrio é atingido, devido ao efeito da supersaturação, e que elevadas concentrações iniciais (400 – 600 ppm) também levam a rápidos eventos de nucleação primária homogênea, enquanto concentrações menores (200 – 250 ppm) levam a lentos processos de nucleação heterogênea e à deposição de sílica nas superfícies.

No modelo cinético aqui adotado, a nucleação não é considerada, ao invés disso assume-se que a reação de polimerização do ácido silícico tem início após o período de indução, o que leva a um novo perfil de concentração por tempo, como ilustrado na figura 4.2, abaixo (curva adaptada para o experimento 3). Com este novo perfil é possível realizar o ajuste do modelo matemático proposto pela equação (4.4) e então inferir os valores de k_A e de α .

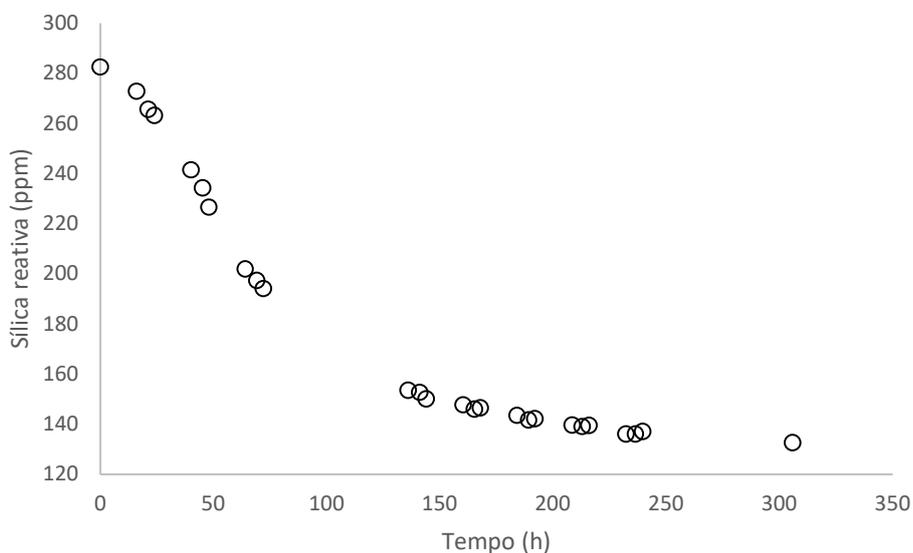


Figura 4.2 – Exemplo de curva adaptada de consumo do monômero de sílica pelo tempo

Fonte: o autor.

Os valores da constante cinética e da pseudo ordem de reação ajustados pelo método do mínimo da soma do quadrado das diferenças são dados na tabela 4.4. Ao observar os valores obtidos, nota-se que a pseudo ordem de reação apresenta valor médio de $0,91 \pm 0,23$ enquanto que o valor médio é de $1,45 \pm 0,44$ para a constante cinética. Os valores da pseudo ordem de reação aparentemente concordam com o trabalho de Koo e colaboradores (2001), que afirmam que a cinética de polimerização de sílica é de primeira ordem, para a concentração inicial de sílica de 300 ppm. Entretanto, como o modelo ao qual os dados experimentais foram ajustados não é apresentado no referido trabalho, a comparação com o presente estudo é limitada. O mesmo ocorre com o trabalho de Sheikholeslami et al. (2002), onde a cinética de polimerização é ajustada como sendo uma reação de segunda ordem, para concentrações iniciais de 500 ppm. Sheikholeslami e colaboradores (2002) ainda demonstram que para concentrações iniciais de 200 ppm a solução permanece metaestável por longos períodos, não sendo assim possível determinar a constante de reação ou a ordem de reação.

Tabela 4.4 - Valores de α e k_A calculados a partir da curva reduzida

Corrida	α	k_A
1	0,774	1,042
2	1,187	1,491
3	0,841	1,142
4	0,948	1,426
5	0,777	1,120
6	0,925	1,274
7	0,818	1,146
8	1,396	2,815
9	0,954	1,324
10	1,250	1,939
11	0,962	1,448
12	0,728	0,958
13	1,156	1,846
14	0,659	1,253
15	0,616	1,163
16	1,120	2,009
17	0,525	1,079
18	0,675	1,281
19	0,906	1,539
20	0,960	1,624

Fonte: o autor.

No presente estudo, optou-se por comparar as condições testadas pelos respectivos tempos de meia vida da reação. Com os dados apresentados na tabela 4.4 e a equação (4.6) é possível então obter os tempos de meia vida para cada corrida experimental, como apresentados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Valores dos tempos de meia vida

Experimentos	$t_{1/2}$ (h)
1	79,225
2	55,765
3	72,389
4	58,425
5	77,733
6	53,204
7	80,814
8	29,769
9	62,651
10	43,611
11	57,388
12	82,161
13	45,294
14	67,148
15	72,709
16	41,140
17	77,474
18	65,441
19	54,234
20	51,281

Fonte: o autor.

Na figura 4.3, pode-se comparar os pontos experimentais da curva reduzida com a curva gerada pelo modelo, além de ser possível visualizar o $t_{1/2}$.

Com os valores apresentados na tabela 4.5, foi então possível calcular os efeitos de cada um dos fatores estudados (cátions metálicos) e de suas interferências sobre o $t_{1/2}$. O cálculo dos efeitos foi realizado utilizando a equação (4.8), conforme mostrado abaixo.

$$Efeito = \bar{Y}_+ - \bar{Y}_- \quad (4.8)$$

em que \bar{Y}_+ e \bar{Y}_- são a média das respostas quando a variável em estudo está em nível alto e baixo, respectivamente. Os efeitos calculados, assim como a porcentagem do quadrado dos efeitos sobre a soma dos mesmos são apresentados na tabela 4.6.

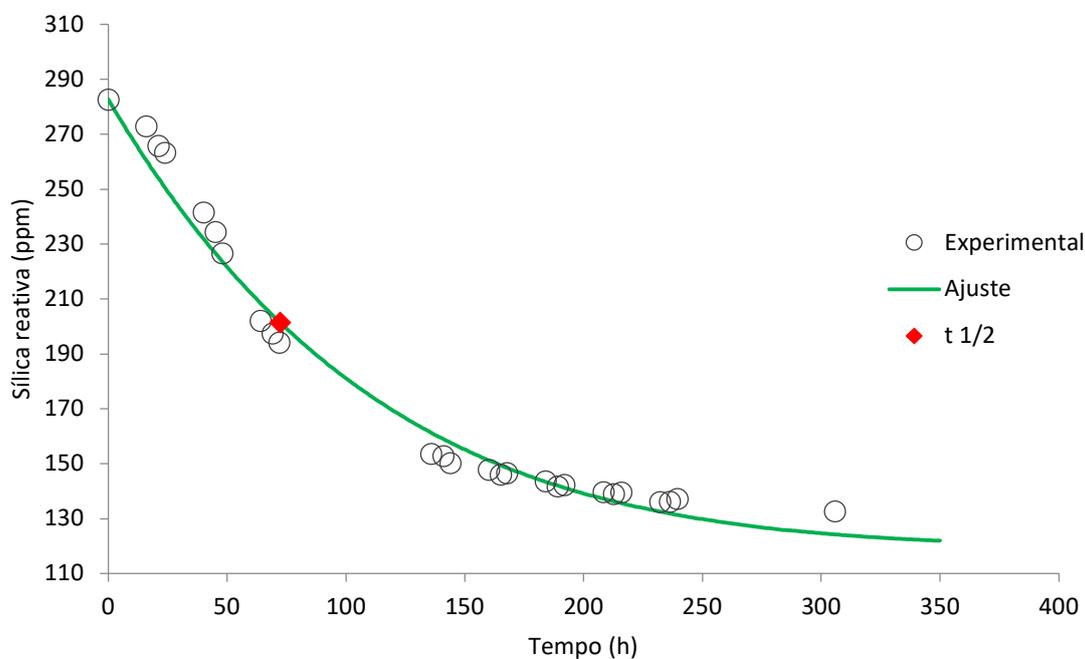


Figura 4.3 - Comparação dos pontos experimentais e do modelo ajustado para o experimento 3

Fonte: o autor.

Graficamente, é possível visualizar os efeitos mais importantes sobre o $t_{1/2}$ ao se plotar os efeitos contra os valores de probabilidade acumulada de uma curva gaussiana. Os efeitos são dispostos em ordem crescente no eixo das abcissas e no eixo das ordenadas os valores correspondentes da distribuição normal padronizada (z). A figura 4.4 mostra o gráfico dos efeitos *versus* os valores de z . Os efeitos que se encontram aglomerados em torno de zero e se ajustam relativamente bem a uma reta que passa pelo zero no eixo das abcissas podem ser considerados oriundos de uma população normal de média zero. Ou seja, eles representam efeitos sem nenhum significado físico, e podem então ser desconsiderados. Já os efeitos que se encontram afastados desta linha têm sua significância aumentada conforme se aumenta a distância em relação ao ponto zero das abcissas (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; BOX; HUNTER; HUNTER, 2005; FILHO, 2018).

Tabela 4.6 - Efeitos e a contribuição que cada efeito exerce sobre a soma dos quadrados dos efeitos

Identificação	Efeito	(Efeito) ²	% de cada (Efeito) ² em relação à soma
1	-21,634	468,034	51,040
2	-10,782	116,249	12,677
3	-3,850	14,820	1,616
4	4,616	21,307	2,324
12	-3,573	12,769	1,392
13	0,777	0,604	0,066
14	-4,495	20,102	2,203
23	-0,406	0,165	0,018
24	-8,843	78,196	8,527
34	10,365	107,439	11,716
123	2,599	6,754	0,736
124	-7,684	59,044	6,439
134	-0,795	0,633	0,069
234	-0,555	0,308	0,0334
1234	3,236	10,473	1,142

Fonte: o autor.

É possível ainda notar, pela figura 4.4, que os quatro cátions estudados apresentaram efeitos importantes sobre o $t_{1/2}$ do processo de polimerização da sílica, seja individualmente (cálcio e magnésio) ou por meio das interações dois a dois (bário/estrôncio e magnésio/estrôncio) e três a três (cálcio/magnésio/estrôncio). O cátion que mais interferiu, individualmente, no processo de polimerização foi o cálcio (cerca de 51% da soma do quadrado dos efeitos), em conformidade com Braun e colaboradores (2010). Entretanto, trabalhos como os de Sheikholeslami e Tan (1999), Koo e colaboradores (2001) e Sheikholeslami e colaboradores (2002) apresentam outras conclusões. Os dois primeiros (SHEIKHOESLAMI; TAN, 1999; KOO et al., 2001), afirmam que o magnésio, em relação ao cálcio, é o elemento que catalisa a reação de polimerização, enquanto que o último (SHEIKHOESLAMI et al., 2002), indica uma prevalência, também, do magnésio embora afirme que não é possível separar o efeito do cálcio e do magnésio no processo de polimerização.

Já Sheikholeslami et al. (2001), embora também afirme que o magnésio apresente maior poder de catalisar a reação de polimerização, demonstra que: quanto maior a concentração de

cálcio, maior a taxa de reação da polimerização. Os dados foram obtidos para valores intermediários de supersaturação inicial de sílica (entre 200 e 500 ppm).

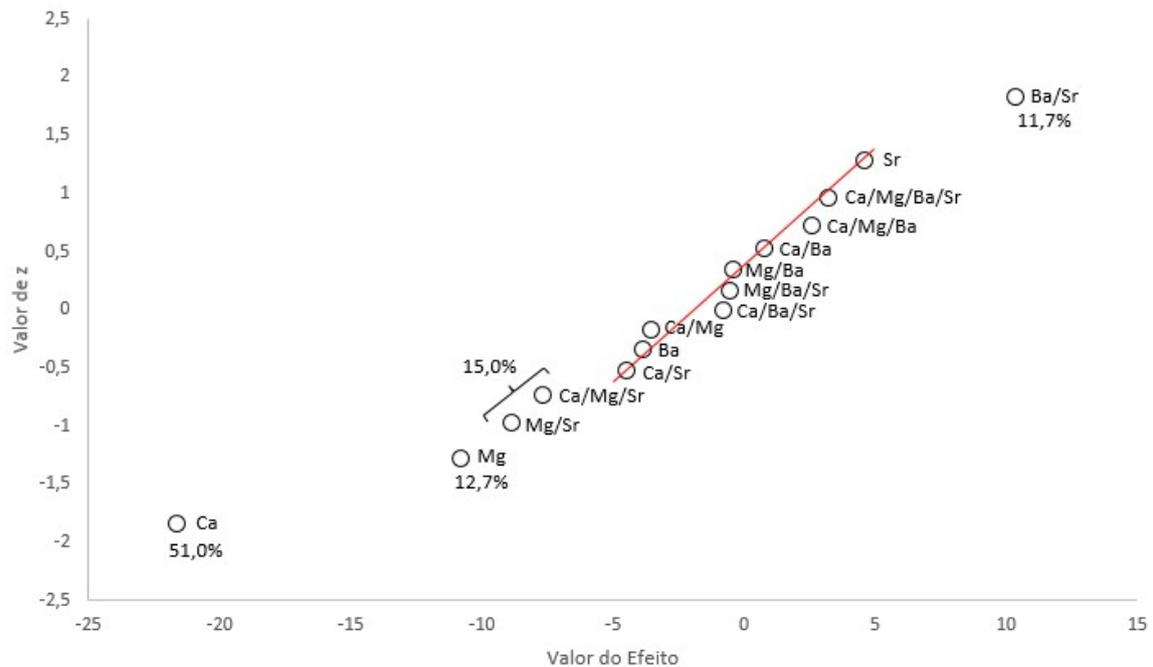


Figura 4.4 - Gráfico dos efeitos versus os valores de z

Fonte: o autor.

Ainda segundo a figura 4.4, é possível perceber que a interação entre os cátions de bário e estrôncio, quando ambos se encontram no mesmo nível (-1 ou +1), atua como um retardador da reação de polimerização, ao aumentar o tempo de meia vida.

Partindo dos tempos de meia vida, é também possível construir um modelo de regressão, para avaliar a significância dos efeitos e prever a variável resposta nos intervalos estudados. A construção do modelo de regressão se dá pela obtenção dos coeficientes, conforme equação (4.9).

$$b = (X^T X)^{-1} X^T y \quad (4.9)$$

onde b é o vetor contendo os coeficientes, X é a matriz contendo as informações dos experimentos e y é um vetor contendo as respostas, neste caso os tempos de meia vida.

O modelo foi construído segundo a metodologia descrita por Filho (2018) e apresenta apenas os coeficientes significativos ao nível de confiança de 95%, que são os mesmos que se mostraram significantes na figura 4.4. O modelo para as condições estudadas é apresentado na equação (4.10).

$$t_{1/2} = 61,74282 - 10,817x_{Ca} - 5,39095x_{Mg} - 4,42142x_{Mg}x_{Sr} + 5,18263x_{Ba}x_{Sr} - 3,84201x_{Ca}x_{Mg}x_{Sr} \quad (4.10)$$

Como não foram contemplados os pontos axiais na realização dos ensaios, para determinar se há ou não curvatura na região estudada, ou seja, verificar a existência de coeficientes que multipliquem termos do formato x_i^2 , um teste de curvatura se faz necessário (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). O teste de curvatura é realizado por meio de um teste t, com o valor de t calculado conforme mostrado na equação (4.11).

$$t_{curvatura} = \frac{\bar{y}_F - \bar{y}_C}{\sqrt{\hat{\sigma}^2 \left(\frac{1}{n_F} - \frac{1}{n_C} \right)}} \quad \text{onde} \quad \hat{\sigma}^2 = \frac{\sum_{\text{Pontos centrais}} (y_i - \bar{y}_C)^2}{n_C - 1} \quad (4.11)$$

onde \bar{y}_F é a média dos pontos fatoriais, \bar{y}_C é a média das replicatas do ponto central, y_i é o valor da variável resposta para a i ésima replicata do ponto central, n_F é o número de pontos fatoriais e n_C é o número de réplicas do ponto central.

Para o presente caso, a média dos 16 pontos fatoriais foi de 61,65 horas e a média das 4 replicatas do ponto central foram de 62,11 horas. Ao se calcular o $t_{curvatura}$ foi obtido o valor de $|t_{curvatura}| = 0,068$, que ao ser comparado com o valor tabelado de t, para 95% de confiança e 19 graus de liberdade ($t_{0,05,19} = 2,093$), demonstra que não há curvatura na região estudada. Com isso, o modelo pode ser utilizado como se encontra, e assim sendo, realizou-se uma análise de variância (ANOVA) entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo de regressão. A análise é apresentada na tabela 4.7.

Pela análise, nota-se que, de acordo com o primeiro teste F, o valor de F calculado (11,914) é quatro vezes maior que o valor de F tabelado (2,958), logo o modelo representa a região estudada, com 95% de confiança, e além disso, o erro puro se confunde com a falta de ajuste, segundo teste F (F calculado várias vezes menor que o F tabelado). Essa é a situação ideal para um modelo. Dessa forma, é possível afirmar que o modelo proposto não apresenta falta

de ajuste e a incapacidade do mesmo em se ajustar aos valores reais se confunde com o erro intrínseco das réplicas do ponto central.

Tabela 4.7 - Tabela ANOVA para o modelo de regressão

Parâmetro	SQ	GL	MQ	Teste F	F tabelado (95%)
Regressão	3315,848	5	663,1696	11,914	2,958
Resíduo	779,273	14	55,6624		
Total	4095,121	19	215,5327		
Erro puro	426,464	3	142,1548	0,226	8,763
Falta de Ajuste	352,809	11	32,0735		
Varição explicada (R^2)	0,8097	R	0,8998		
Máxima variação explicável	0,8959	R máximo	0,9465		

Fonte: o autor.

Por fim, pode-se concluir do presente capítulo que o cálcio é o cátion que majoritariamente contribui para o processo de polimerização, atuando como um catalizador da reação. Assim sendo, a redução das concentrações de cálcio na entrada de equipamentos de recuperação de água pode ser fator determinante para o aumento das taxas de recuperação de água. Além disso, pode, possivelmente, permitir maiores tempos de operação em equipamentos que utilizem separação por membranas, devido à redução do entupimento dos mesmos.

O magnésio, sendo o segundo cátion, que sozinho, mais favorece a polimerização da sílica pode tornar-se especialmente problemático com a remoção do cálcio. Portanto, o monitoramento e a remoção do excesso do mesmo devem ser considerados fatores de importância equivalente à do cálcio. Estudos com águas com pouco ou nenhum cálcio e ricas em magnésio podem ser úteis para entender o comportamento da sílica nas correntes líquidas após a remoção do cálcio.

Outro fator a ser ressaltado é a interação bário/estrôncio que, quando ambos se encontram no mesmo nível na escala codificada (-1 ou +1), aumentam o tempo de meia vida, ou seja, reduzem a velocidade de polimerização da sílica e conseqüentemente de deposição da mesma. Como compostos de ambos os elementos apresentam baixas solubilidades, em especial os sulfatos e carbonatos, é interessante trabalhar com ambos os compostos próximos ao nível -1, ou seja, com concentrações reduzidas. A remoção de ambos geralmente é obtida pela precipitação dos respectivos carbonatos durante o processo de abrandamento da água e pode,

portanto, também contribuir para a remoção de sílica, por adsorção ao sólido formado, e cálcio na formação de baritocalcita, por exemplo.

CAPÍTULO 5

PRECIPITAÇÃO DE EFLUENTE SINTÉTICO COM NaOH COMO AGENTE PRECIPITANTE

Como mencionado anteriormente, o método escolhido para remoção de sílica do efluente foi a precipitação alcalina. No presente capítulo apresenta-se o efeito dos cátions de interesse sobre o processo de precipitação, em particular sobre a porcentagem de remoção de sílica da fase líquida, ao se utilizar hidróxido de sódio como agente alcalinizante. Os ensaios foram realizados com efluentes sintéticos para se eliminar influências de outros compostos que possam estar presentes no efluente real.

5.1. METODOLOGIA

Os ensaios de precipitação em efluente sintético foram organizados tendo por base um planejamento fatorial 2^k fracionado, com geratriz 123456, repetições do ponto central e realização dos pontos axiais conforme descrito por Neto e colaboradores (2001) e Filho (2018). As faixas de concentração dos cátions estudados e da sílica são dadas pela tabela 5.1, abaixo, e foram definidas com base nas características médias do efluente de refinarias de petróleo no Brasil (MOREIRA, 2017). As concentrações de hidróxido de sódio (NaOH) foram definidas em ensaios complementares de tal forma que fossem suficientes para elevarem o pH para a faixa entre 10 e 11. Com os dados apresentados é possível então apresentar a configuração dos experimentos realizados, conforme tabelas 5.2 e 5.3.

Tabela 5.1 - Faixas de concentração dos compostos

Identificação	Composto	Faixa de concentração (ppm)
1	SiO ₂	20 - 100
2	Ca	50 - 450
3	Mg	10 - 100
4	Ba	0,2 - 2
5	Sr	2 - 10
6	NaOH	125 - 225

Fonte: o autor.

Tabela 5.2 - Configuração dos experimentos do planejamento 2⁶⁻¹

Experimento	Concentrações (ppm)					
	SiO ₂	Ca	Mg	Ba	Sr	NaOH
1	20	50	10	0,2	2	125
2	100	50	10	0,2	2	225
3	20	450	10	0,2	2	225
4	100	450	10	0,2	2	125
5	20	50	100	0,2	2	225
6	100	50	100	0,2	2	125
7	20	450	100	0,2	2	125
8	100	450	100	0,2	2	225
9	20	50	10	2	2	225
10	100	50	10	2	2	125
11	20	450	10	2	2	125
12	20	50	100	2	2	125
13	100	450	10	2	2	225
14	100	50	100	2	2	225
15	20	450	100	2	2	225
16	100	450	100	2	2	125
17	20	50	10	0,2	10	225
18	100	50	10	0,2	10	125
19	20	450	10	0,2	10	125
20	20	50	100	0,2	10	125
21	20	50	10	2	10	125
22	100	450	10	0,2	10	225
23	100	50	100	0,2	10	225
24	100	50	10	2	10	225
25	20	450	100	0,2	10	225
26	20	450	10	2	10	225
27	20	50	100	2	10	225
28	100	450	100	0,2	10	125
29	100	450	10	2	10	125
30	100	50	100	2	10	125
31	20	450	100	2	10	125
32	100	450	100	2	10	225

Fonte: o autor.

Tabela 5.3 - Configuração dos experimentos dos pontos centrais e axiais

Experimento	Concentrações (ppm)					
	SiO ₂	Ca	Mg	Ba	Sr	NaOH
33	60	250	55	1,1	6	175
34	60	250	55	1,1	6	175
35	60	250	55	1,1	6	175
36	60	250	55	1,1	6	175
37	60	250	55	1,1	6	175
38	60	250	55	1,1	6	175
39	120	250	55	1,1	6	175
40	0	250	55	1,1	6	175
41	60	500	55	1,1	6	175
42	60	0	55	1,1	6	175
43	60	250	110	1,1	6	175
44	60	250	0	1,1	6	175
45	60	250	55	2,2	6	175
46	60	250	55	0	6	175
47	60	250	55	1,1	12	175
48	60	250	55	1,1	0	175
49	60	250	55	1,1	6	293,9
50	60	250	55	1,1	6	56

Fonte: o autor.

Como mencionado anteriormente, no presente capítulo realizou-se apenas uma fração do planejamento fatorial completo, mais precisamente, apenas metade dos pontos fatoriais do planejamento completo foram executados. A execução de planejamentos fracionários é especialmente útil quando se tem um número de variáveis (k) maior ou igual a 5, isso porque, quanto maior o número de variáveis maiores as chances de que uma ou mais delas não sejam significativas. Além disso, quando o número de variáveis aumenta, a quantidade de interações aumenta, e geralmente as interações de ordem mais alta não possuem importância prática. Assim sendo, opta-se pela execução de um planejamento fracionado capaz de indicar as variáveis que de fato são significativas ao mesmo tempo em que se poupa tempo e recursos. Caso um refinamento do modelo gerado seja necessário, pode-se ampliar o número de pontos fatoriais avaliados (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; FILHO, 2018).

As informações das tabelas 5.2 e 5.3 podem ser colocadas de forma codificada, conforme tabelas 5.4 e 5.5. A codificação se faz necessária, pois atribui mesma relevância a todas as variáveis, uma vez que todas passam a ser descritas em uma única escala, entre -1 e 1

independentemente do seu valor original. A execução de tais experimentos foi ainda realizada em ordem aleatória para evitar a introdução de erros sistemáticos.

Tabela 5.4 - Configuração dos experimentos do planejamento 2^{6-1} , tendo as variáveis codificadas

Experimento	Concentrações codificadas					
	SiO ₂	Ca	Mg	Ba	Sr	NaOH
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1	-1	1
3	-1	1	-1	-1	-1	1
4	1	1	-1	-1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1	-1	1
6	1	-1	1	-1	-1	-1
7	-1	1	1	-1	-1	-1
8	1	1	1	-1	-1	1
9	-1	-1	-1	1	-1	1
10	1	-1	-1	1	-1	-1
11	-1	1	-1	1	-1	-1
12	-1	-1	1	1	-1	-1
13	1	1	-1	1	-1	1
14	1	-1	1	1	-1	1
15	-1	1	1	1	-1	1
16	1	1	1	1	-1	-1
17	-1	-1	-1	-1	1	1
18	1	-1	-1	-1	1	-1
19	-1	1	-1	-1	1	-1
20	-1	-1	1	-1	1	-1
21	-1	-1	-1	1	1	-1
22	1	1	-1	-1	1	1
23	1	-1	1	-1	1	1
24	1	-1	-1	1	1	1
25	-1	1	1	-1	1	1
26	-1	1	-1	1	1	1
27	-1	-1	1	1	1	1
28	1	1	1	-1	1	-1
29	1	1	-1	1	1	-1
30	1	-1	1	1	1	-1
31	-1	1	1	1	1	-1
32	1	1	1	1	1	1

Fonte: o autor.

Tabela 5.5 - Configuração dos experimentos dos pontos centrais e axiais, com variáveis codificadas

Experimento	Concentrações codificadas					
	SiO ₂	Ca	Mg	Ba	Sr	NaOH
33	0	0	0	0	0	0
34	0	0	0	0	0	0
35	0	0	0	0	0	0
36	0	0	0	0	0	0
37	0	0	0	0	0	0
38	0	0	0	0	0	0
39	1,5	0	0	0	0	0
40	-1,5	0	0	0	0	0
41	0	1,25	0	0	0	0
42	0	-1,25	0	0	0	0
43	0	0	1,2222	0	0	0
44	0	0	-1,2222	0	0	0
45	0	0	0	1,2222	0	0
46	0	0	0	-1,2222	0	0
47	0	0	0	0	1,5	0
48	0	0	0	0	-1,5	0
49	0	0	0	0	0	2,3784
50	0	0	0	0	0	-2,3784

Fonte: o autor.

Os ensaios foram conduzidos em bateladas de 2 litros cada, preparadas como segue:

- a) Primeiramente 3,4980 gramas de metassilicato de sódio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos em água deionizada, completando-se o volume para um litro, a fim de gerar uma solução estoque com concentração de 1000 ppm;
- b) Alíquotas da solução estoque de silicato, necessárias para cada corrida experimental, foram dosadas e adicionadas a béqueres de dois litros e tiveram o volume completado com água deionizada até aproximadamente 1,5 litros;
- c) O pH da solução de metassilicato de sódio foi corrigido para a faixa $6,5 \pm 0,1$ com o auxílio de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, quando necessário. A correção do pH é aplicada para evitar a formação de silicatos metálicos no momento em que os cátions de interesse são adicionados;

- d) Às soluções com o pH corrigido foram então adicionadas alíquotas de soluções estoque de cloretos dos respectivos cátions de interesse, conforme a concentração final desejada (as concentrações de cálcio, magnésio, bário e estrôncio nas soluções estoque eram de 100.000, 20.000, 1.000 e 10.000 ppm respectivamente);
- e) Após a adição dos cátions de interesse completou-se o volume para 2 litros com água deionizada;
- f) As soluções problema preparadas foram então transferidas para equipamento 'jar-test', conforme figura 5.1, e a base (NaOH) foi dosada em 'dispensers' do próprio equipamento;
- g) As soluções problema foram submetidas a duas fases de agitação, uma primeira mais vigorosa (150 rpm) por dois minutos, a partir da adição da base, seguida por uma agitação lenta (50 rpm) durante trinta minutos seguindo procedimentos descritos por Rioyo et al. (2018);
- h) Ao final da agitação, as soluções problema foram deixadas para decantar por 30 minutos.

Ao término da decantação das soluções problema coletaram-se amostras que foram então filtradas em filtros de 0,22 μm , os filtrados foram acondicionados em tubos falcon e analisadas por ICP-OES.

O contato com vidros foi evitado sempre que possível, a fim de se evitar interferências que a possível lixiviação/dissolução do mesmo pudesse acarretar nas concentrações de sílica. Além disso, todos os ensaios ocorreram a temperatura ambiente (aproximadamente 22°C).

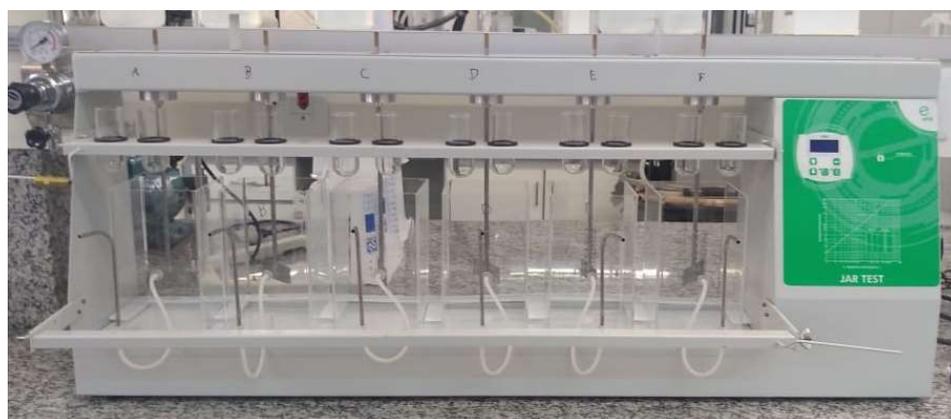


Figura 5.1 - Equipamento 'jar-test'

Fonte: o autor.

5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com os valores das concentrações iniciais e finais de sílica, calculou-se o percentual de remoção da mesma para cada um dos 50 ensaios. As remoções são apresentadas na tabela 5.6. Nota-se, em algumas corridas, remoções elevadas (superiores a 80%). Estas remoções, no entanto, ainda se encontram abaixo dos 96% de remoção que podem ser alcançados com um bom controle do meio reacional (MILNE et al., 2014).

Tabela 5.6 - Percentual de remoção de sílica para cada corrida experimental

Corrida	% Remoção	Corrida	% Remoção	Corrida	% Remoção
1	32,87%	21	43,01%	41	79,33%
2	87,75%	22	88,26%	42	74,62%
3	45,45%	23	80,13%	43	86,40%
4	32,10%	24	18,91%	44	5,68%
5	86,94%	25	86,16%	45	80,25%
6	53,45%	26	37,83%	46	79,11%
7	80,51%	27	87,72%	47	81,58%
8	83,64%	28	54,45%	48	80,55%
9	30,16%	29	33,21%	49	85,24%
10	15,12%	30	49,86%	50	29,93%
11	35,53%	31	84,80%		
12	84,24%	32	83,03%		
13	87,37%	33	78,74%		
14	83,13%	34	79,12%		
15	86,37%	35	80,45%		
16	55,44%	36	76,85%		
17	27,49%	37	79,47%		
18	25,57%	38	80,00%		
19	31,65%	39	59,89%		
20	81,96%	40	0,00%		

Fonte: o autor.

Com os dados apresentados na tabela 5.6 foi possível calcular os contrastes. Como se realizou apenas uma fração do planejamento não é possível calcular todos os efeitos, apenas uma fração dos mesmos. Os efeitos se encontram confundidos e, portanto, passam a ser chamados de contrastes. Para o presente caso os contrastes de 1ª ordem estão confundidos com os de 5ª ordem, os de 2ª ordem com os de 4ª e os de terceira estão confundidos entre si.

Os contrastes são calculados da mesma forma que os efeitos, utilizando-se a equação (4.8), onde o valor do contraste é dado pela diferença entre a média das amostras que estão no nível alto com a média das que se encontram no nível baixo. Os contrastes e a porcentagens dos quadrados dos contrastes sobre a soma dos mesmos são apresentados na tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Contrastes e a contribuição que cada contraste exerce sobre a soma dos quadrados dos contrastes

Identificação	Contraste	(Contraste) ²	% de cada (Contraste) ² em relação à soma
13 + 2456	-14,99%	0,0225	8,53%
23 + 1456	-6,47%	0,004188	1,59%
56 + 1234	-6,03%	0,003641	1,38%
14 + 2356	-5,99%	0,003594	1,36%
145 + 236	-5,19%	0,002696	1,02%
46 + 1235	-5,00%	0,002498	0,95%
136 + 245	-4,83%	0,002337	0,89%
5 + 12346	-4,13%	0,001703	0,65%
15 + 2346	-3,94%	0,001555	0,59%
4 + 12356	-3,91%	0,001533	0,58%
156 + 234	-3,78%	0,001431	0,54%
36 + 1245	-2,61%	0,00068	0,26%
1 + 23456	-1,95%	0,000382	0,14%
146 + 235	-1,93%	0,000371	0,14%
45 + 1236	-0,75%	5,55E-05	0,02%
126 + 345	0,50%	2,55E-05	0,01%
135 + 246	2,60%	0,000676	0,26%
25 + 1346	3,25%	0,001056	0,40%
35 + 1246	3,43%	0,001174	0,45%
24 + 1356	4,08%	0,001668	0,63%
26 + 1345	4,64%	0,002155	0,82%
34 + 1256	4,83%	0,002337	0,89%
125 + 346	4,92%	0,002424	0,92%
134 + 256	5,02%	0,002522	0,96%
12 + 3456	5,61%	0,003143	1,19%
123 + 456	5,61%	0,003143	1,19%
124 + 356	5,97%	0,003569	1,35%
2 + 13456	7,34%	0,00539	2,04%
16 + 2345	17,47%	0,030508	11,57%
6 + 12345	19,16%	0,036711	13,93%
3 + 12456	34,35%	0,117971	44,75%

Fonte: o autor.

Graficamente, podemos visualizar os efeitos mais importantes ao se plotar os contrastes contra os valores de probabilidade z de uma curva gaussiana, da mesma forma que foi realizado no capítulo anterior. A figura 5.2 mostra o gráfico dos contrastes *versus* os valores de z . Os contrastes que estão aglomerados em torno do zero no eixo das abscissas, ver linha contínua, podem ser desconsiderados por não apresentarem significado físico. Já os contrastes que apresentam significado físico estão afastados do zero e devem ser considerados.

É possível notar na figura 5.2, que os efeitos mais importantes são os efeitos individuais do magnésio e do hidróxido de sódio e os efeitos das interações sílica/hidróxido e sílica/magnésio. O efeito do hidróxido de sódio já era esperado, uma vez que o mesmo é responsável por deslocar o equilíbrio químico para a formação de íons silicato além de reduzir a solubilidade dos silicatos metálicos formados ao elevar o pH do meio reacional.

O efeito do magnésio também já era esperado, entretanto ainda não existe consenso sobre o mecanismo pelo qual o mesmo atua no processo de precipitação da sílica. Autores como Al-Rehaili (2003) e Porto (2014) afirmam que a sílica deixa a solução após ser adsorvida no hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$) formado devido à elevação de pH. Já autores como Sheikholeslami e Bright (2002) e Moreira (2017) apostam na remoção de sílica por meio da formação de silicatos de magnésio, que apresentam baixas solubilidades na faixa de pH estudada. A análise do precipitado poderia contribuir para elucidar o mecanismo pelo qual sílica e magnésio deixam a solução, entretanto, como a quantidade de sólido produzido nos ensaios é diminuta e de difícil recuperação, não foi possível realizar a análise dos mesmos.

O cálcio, que se esperava que pudesse contribuir para a precipitação de sílica por meio da formação de silicatos de cálcio, conforme citado por autores como Iler (1979), Latour; Miranda e Blanco (2014) e Milne e colaboradores (2014), não apresentou efeitos significativos sobre o processo de remoção da mesma. Entretanto, como o cálcio pode ser removido durante a precipitação alcalina por meio da formação de carbonato de cálcio, é interessante que se remova o máximo possível do mesmo nesta etapa do tratamento, haja visto que no capítulo anterior verificou-se que o cálcio é o elemento que catalisa a reação de polimerização da sílica e que, portanto, pode levar a problemas de incrustação em equipamentos que promovam a concentração de sílica na corrente líquida. Assim como o cálcio, bário e estrôncio também não apresentaram efeitos significativos.

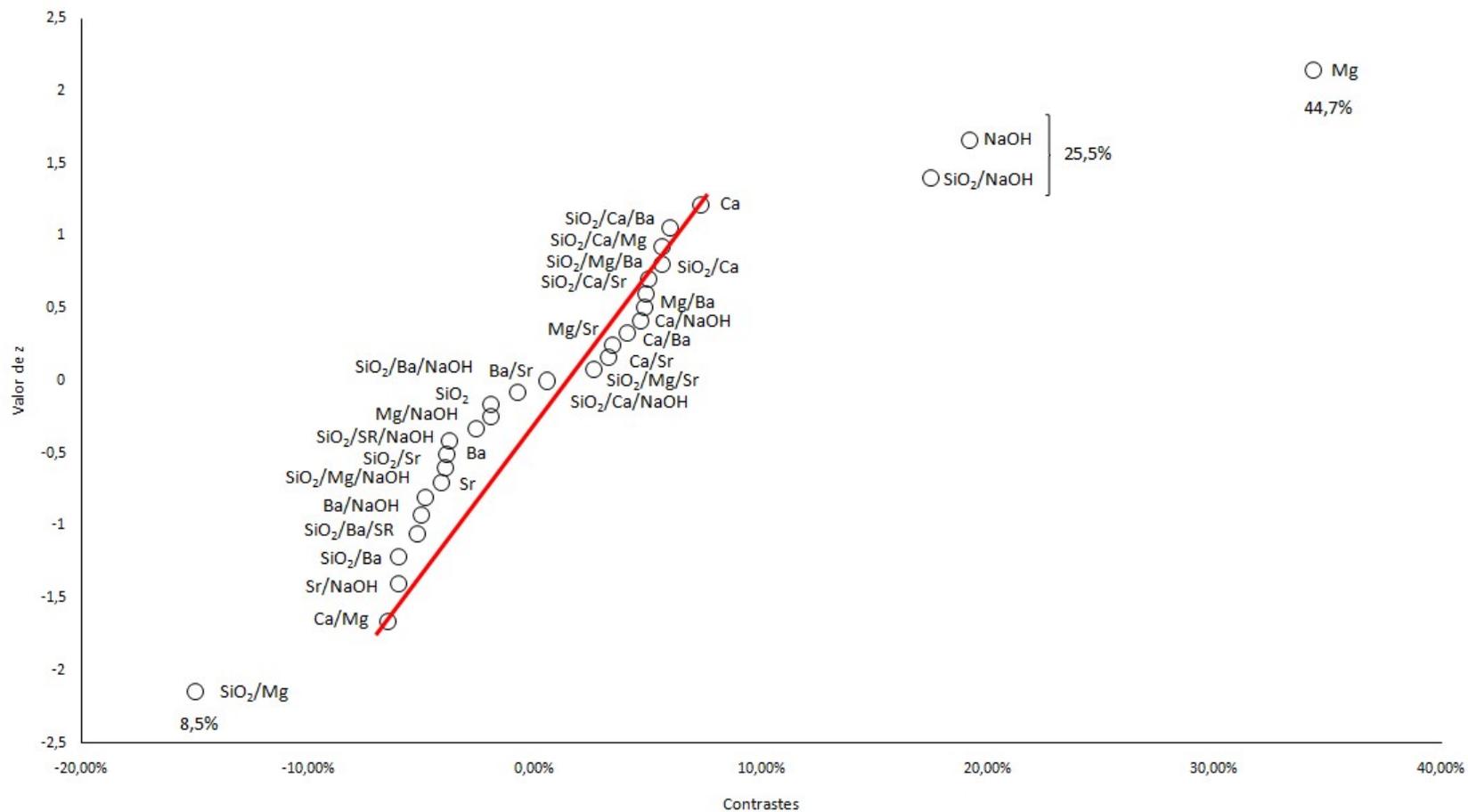


Figura 5.2 - Gráfico dos contrastes contra valores de z

Fonte: o autor.

A partir dos valores de remoção também foi possível construir um modelo de regressão para representar o sistema. O cálculo dos coeficientes do modelo é feito pela equação (4.9) e o modelo é apresentado na equação (5.1), que segue.

$$\begin{aligned}
 \% \text{ Remoção } SiO_2 &= 100 \\
 &\cdot (0.731224 + 0.016043x_{SiO_2} + 0.035121x_{Ca} + 0.185268x_{Mg} \\
 &- 0.0175x_{Ba} - 0.01766x_{Sr} + 0.101148x_{NaOH} - 0.17457x_{SiO_2}^2 \\
 &+ 0.060614x_{Ca}^2 - 0.142x_{Mg}^2 + 0.083243x_{Ba}^2 + 0.083243x_{Sr}^2 \\
 &- 0.02472x_{NaOH}^2 + 0.028033x_{SiO_2}x_{Ca} - 0.07496x_{SiO_2}x_{Mg} \\
 &- 0.02997x_{SiO_2}x_{Ba} - 0.01972x_{SiO_2}x_{Sr} + 0.087333x_{SiO_2}x_{NaOH} \\
 &- 0.03236x_{Ca}x_{Mg} + 0.020424x_{Ca}x_{Ba} + 0.016251x_{Ca}x_{Sr} \\
 &+ 0.02321x_{Ca}x_{NaOH} + 0.02417x_{Mg}x_{Ba} + 0.017135x_{Mg}x_{Sr} \\
 &- 0.01304x_{Mg}x_{NaOH} - 0.00373x_{Ba}x_{Sr} - 0.02499x_{Ba}x_{NaOH} \\
 &- 0.03017x_{Sr}x_{NaOH} - 0.029869x_{SiO_2}x_{Ca}x_{Mg} \\
 &+ 0.029869x_{SiO_2}x_{Ca}x_{Ba} + 0.024617x_{SiO_2}x_{Ca}x_{Sr} \\
 &+ 0.002524x_{SiO_2}x_{Ca}x_{NaOH} + 0.025112x_{SiO_2}x_{Mg}x_{Ba} \\
 &+ 0.012998x_{SiO_2}x_{Mg}x_{Sr} - 0.02417x_{SiO_2}x_{Mg}x_{NaOH} \\
 &- 0.02596x_{SiO_2}x_{Ba}x_{Sr} - 0.00963x_{SiO_2}x_{Ba}x_{NaOH} \\
 &- 0.01892x_{SiO_2}x_{Sr}x_{NaOH}) \quad (5.1)
 \end{aligned}$$

Ao se comparar os valores previstos pelo modelo e os valores experimentais, é possível realizar uma análise de variância (ANOVA) para o modelo. A tabela 5.8 apresenta a tabela ANOVA do modelo. Por meio do primeiro teste F realizado é possível afirmar com 95% de confiança que o modelo prevê bem o comportamento do sistema estudado. Já o segundo teste mostra que a falta de ajuste não se confunde com o erro puro, o que não é desejável, pois mostra que existe uma falta de ajuste do modelo e que ela não se deve à erros experimentais intrínsecos. Esta falta de ajuste muito provavelmente advém do fato de o atual planejamento ser apenas uma parcela do planejamento completo, ou ainda, por não considerar variável importante ao processo.

Com a análise de variância é possível ainda plotar os coeficientes calculados do modelo com seus respectivos intervalos de confiança, figura 5.3, o que permite, junto com a figura 5.2, verificar quais são de fato os coeficientes significativos do modelo. Os efeitos significativos são todos aqueles que a barra de erro não contempla o zero. No entanto, como não ocorre o confundimento do erro puro com a falta de ajuste, não podemos precisar o nível de confiança.

Tabela 5.8 - Tabela ANOVA

Parâmetro	SQ	GL	MQ	Teste F	F tabelado (95%)
Regressão	3,098	37	0,0837	3,351	2,436
Resíduo	0,300	12	0,0250		
Total	3,397	49	0,0693		
Erro puro	7,94E-04	5	0,0002	268,934	4,876
Falta de Ajuste	2,99E-01	7	0,0427		
Varição explicada (R ²)	0,9118	R	0,9549		
Máxima variação explicável	0,9998	R máximo	0,9999		

Fonte: o autor.

Com base na figura 5.3 podemos propor um outro modelo apenas considerando as variáveis correspondentes aos coeficientes b0, b3, b6, b11, b13 e b16. Além destas variáveis optou-se por manter o efeito do cálcio (coeficiente b2) por se tratar de elemento abundante e de interesse e o efeito quadrático do magnésio (coeficiente b33) por se encontrar muito próximo ao limite de significância. Após remover as variáveis que não são significativas o modelo foi recalculado e é apresentado na equação (5.2).

$$\begin{aligned}
 \% \text{ Remoção } SiO_2 &= 100 \cdot (0.755451 + 0.035121x_{Ca} + 0.185268x_{Mg} \\
 &+ 0.101148x_{NaOH} - 0.13666x_{SiO_2}^2 - 0.04777x_{Mg}^2 \\
 &- 0.07496x_{SiO_2}x_{Mg} + 0.087333x_{SiO_2}x_{NaOH}) \quad (5.2)
 \end{aligned}$$

O coeficiente b0 é o coeficiente linear do modelo, os coeficientes b3, b6, b11, b33, b13 e b16 são, respectivamente, os coeficientes que multiplicam a concentração codificada do magnésio, do hidróxido de sódio, da interação sílica/sílica, da interação magnésio/magnésio, da interação sílica/magnésio e da interação sílica/hidróxido de sódio. Partindo do modelo reduzido podemos realizar uma nova ANOVA, conforme apresentado na tabela 5.9.

Por meio da primeira análise de variância podemos observar que o modelo continua prevendo o comportamento do sistema ao nível de confiança de 95%. No entanto, o não confundimento do erro puro com a falta de ajuste ainda permanece no modelo reduzido.

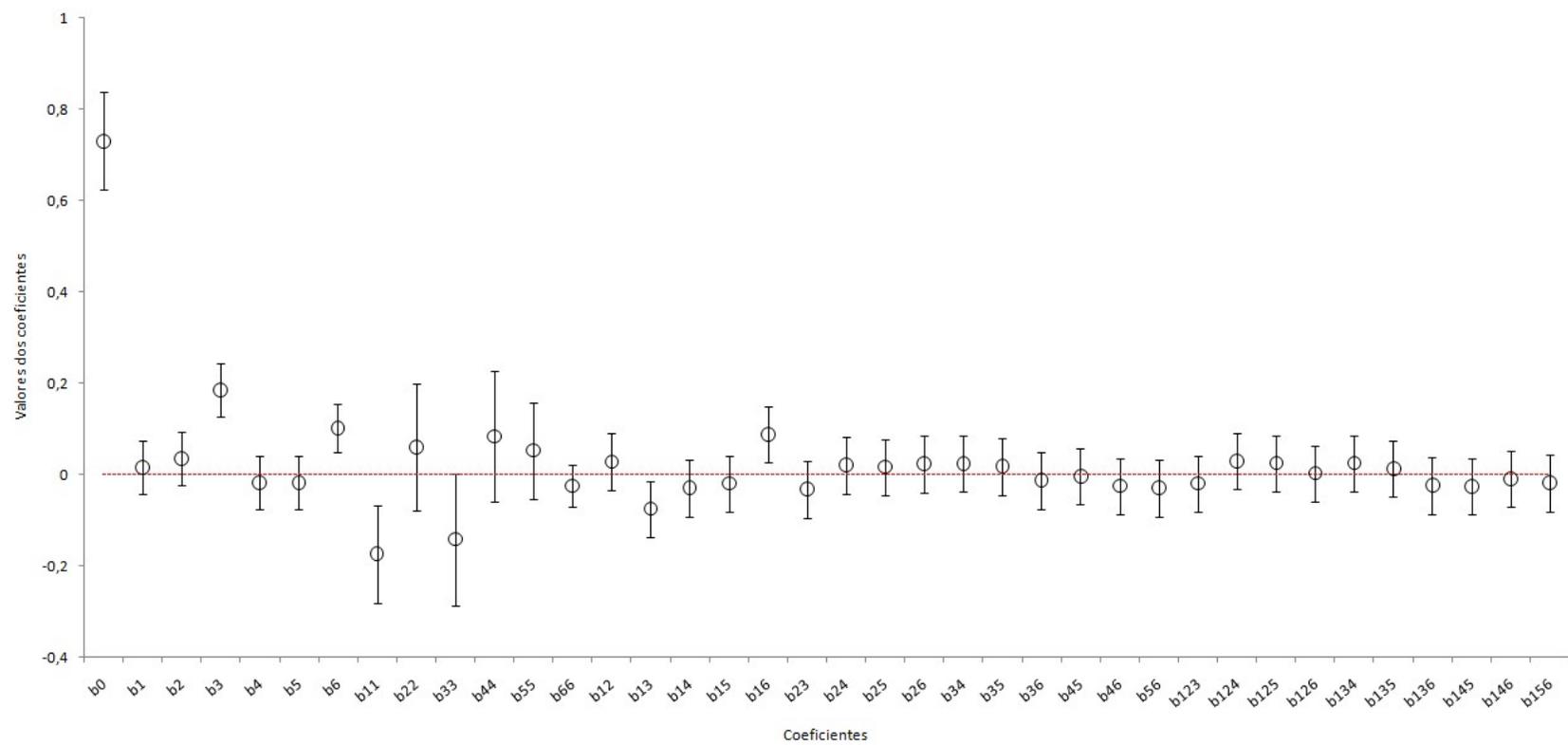


Figura 5.3 - Visualização dos coeficientes e seus intervalos de confiança

Fonte: o autor.

Tabela 5.9 - Tabela ANOVA modelo simplificado

Parâmetro	SQ	GL	MQ	Teste F	F tabelado (95%)
Regressão	2,512	7	0,3589	17,022	2,237
Resíduo	0,885	42	0,0211		
Total	3,397	49	0,0693		
Erro puro	1,49E-03	26	0,0001	907,8071	2,034
Falta de Ajuste	0,88	17	0,0520		
Varição explicada (R ²)	0,7394	R	0,8599		
Máxima variação explicável	0,9996	R máximo	0,9998		

Fonte: o autor.

Com base no modelo reduzido pode-se notar que as contribuições do magnésio e do hidróxido são de fato importantes, como já havia sido inferido por meio da figura 5.2 e contribuem positivamente para a remoção de sílica. Além disso, como no modelo as concentrações estão codificadas na mesma escala (entre -1 e +1) é possível comparar diretamente o efeito de cada variável sobre o processo. A interação sílica/hidróxido também apresenta impacto positivo, embora bem menor que os anteriores, e é um efeito esperado, uma vez que quanto maior a concentração inicial de ambos os compostos maior é a força motriz para o deslocamento do equilíbrio do sistema em direção a formação de íons silicato e conseqüentemente da precipitação de silicatos metálicos.

Já as interações sílica/sílica e sílica/magnésio apresentam impacto negativo quando se encontram no mesmo nível (-1 ou +1). A interação sílica/magnésio apresenta contribuição menor e pode ser explicada pelo fato de ambos consumirem a alcalinidade do meio, o primeiro para a formação do íon silicato e o segundo para a formação do respectivo hidróxido. Já a interação quadrática sílica/sílica se apresenta como uma surpresa, uma vez que pela teoria geral de cristalização espera-se que quanto maior a concentração inicial de um composto (maior supersaturação inicial) mais facilmente esse composto tende a deixar o meio, o que não acontece quando a sílica se encontra em seu nível alto. Tal comportamento da sílica corrobora para a tese de que o magnésio é o principal responsável pela remoção da sílica do sistema, pois embora exista a disponibilidade de íons metálicos em solução para a formação de silicatos metálicos a sílica permanece em solução. A permanência da sílica em solução então pode ser relacionada com a razão molar Mg/SiO₂. No presente trabalho a razão

Mg/SiO₂ variou entre 1:4 e 5:2 para a concentração inicial de sílica de 100 ppm (nível +1), valores esses abaixo da razão ótima de 4:1 demonstrada por Gorni-Pinkesfeld et al. (2017).

Uma possível forma de melhor visualizar os efeitos exercidos pelos fatores do modelo reduzido na remoção de sílica, é por meio de superfícies de resposta. As superfícies construídas para o presente modelo, com o auxílio do software MATLAB[®] (vide Apêndice 3), são apresentadas na figura 5.4. Nota-se na figura 5.4 a) que o efeito do magnésio na remoção de sílica é de fato expressivo (ver a inclinação da superfície ao se manter fixa a concentração de sílica), e apresenta melhores resultados para concentrações menores de sílica. Esse melhor desempenho para as menores concentrações de sílica provavelmente está relacionado a maior disponibilidade de íons magnésio por íons silicato em solução, conforme discutido anteriormente. Na figura 5.4 b) percebe-se que a contribuição do magnésio é maior que a do hidróxido e além disso, que para dosagens iguais de magnésio remoções maiores são obtidas com dosagens menores de hidróxido de sódio, o que pode ser interessante economicamente, já que o hidróxido de sódio é um reagente relativamente caro (MILNE et al., 2014).

Quando se trata da relação sílica/hidróxido, figura 5.4 c), percebe-se a preponderância do efeito da concentração de hidróxido sobre o processo de precipitação, e que a remoção é dependente da concentração de sílica inicial, sendo favorecida por concentrações iniciais próximas do limite superior estudado. Por fim, ao avaliarmos o efeito do cálcio, figura 5.4 d), notamos que o efeito do mesmo no processo de remoção de sílica pode ser considerado desprezível, como já havia sido mostrado pela análise estatística, enquanto que nesta figura se pode observar claramente o efeito do magnésio no processo de precipitação.

Com o até aqui apresentado se pode concluir que a remoção de sílica utilizando hidróxido de sódio é de fato eficiente e que a remoção de sílica é grandemente favorecida por dosagens adequadas de magnésio. Nota-se ainda que maiores concentrações iniciais de sílica favorecem elevadas remoções, tornando o hidróxido de sódio um alcalinizante interessante para correntes concentradas em sílica. Além disso, a remoção dos demais cátions no processo de abrandamento da água tende a não interferir na precipitação da sílica e sua remoção pode reduzir a formação de depósitos de sílica amorfa em dutos e equipamentos após o tratamento, conforme mostrado no capítulo anterior.

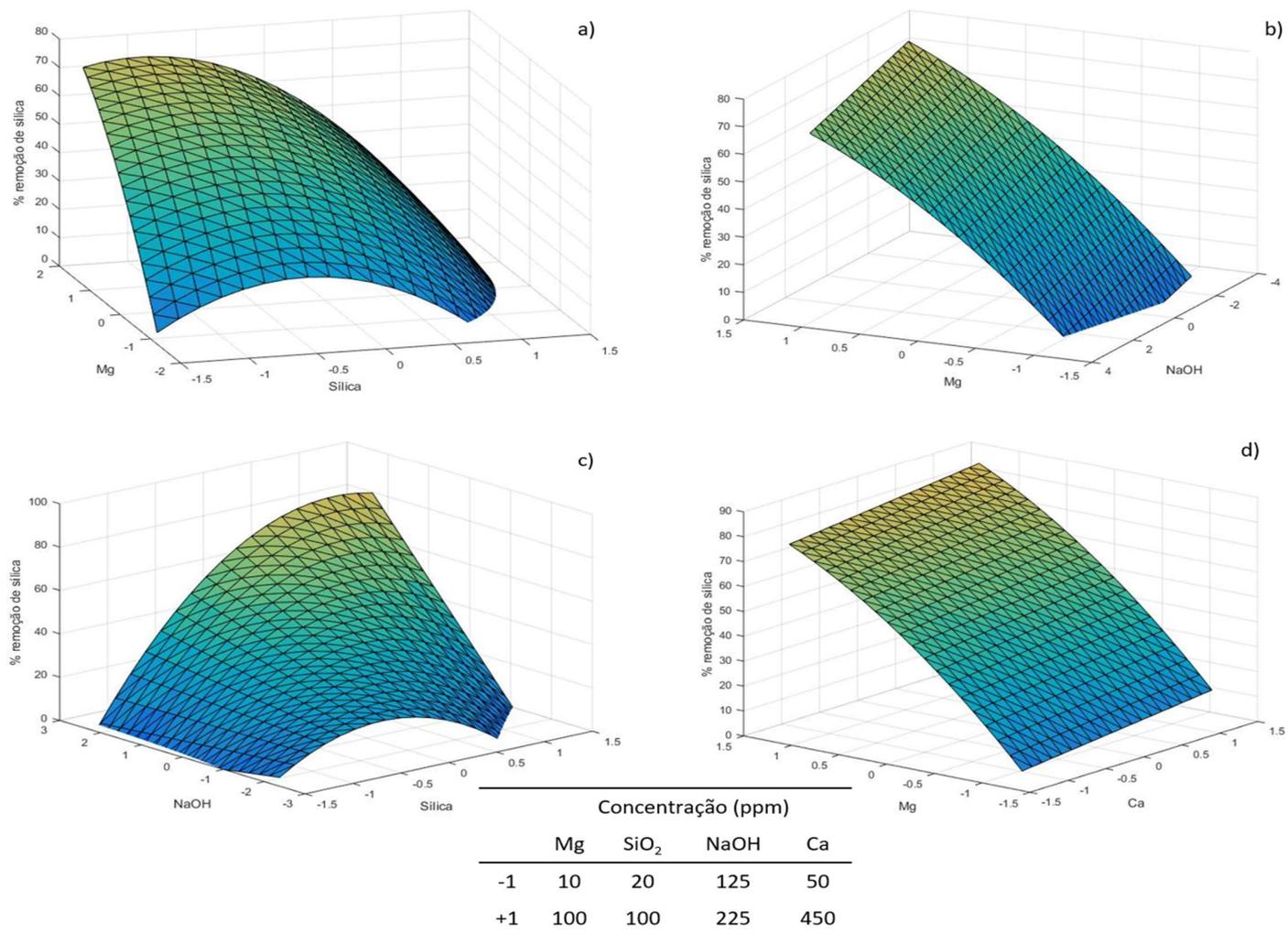


Figura 5.4 - Superfícies de resposta do modelo reduzido

Fonte: o autor.

CAPÍTULO 6

PRECIPITAÇÃO DE EFLUENTE SINTÉTICO COM $\text{Ca(OH)}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ COMO AGENTE PRECIPITANTE

De forma análoga ao capítulo anterior, estudou-se também o efeito dos cátions de interesse sobre o processo de precipitação da sílica, tendo como agente alcalinizante hidróxido de cálcio associado com carbonato de sódio. Os ensaios, como no capítulo 5, foram conduzidos com efluentes sintéticos, de forma a eliminar as possíveis influências dos demais compostos presentes no efluente real.

6.1. METODOLOGIA

Os ensaios de precipitação em efluente sintético foram organizados tendo por base um planejamento fatorial 2^k , fracionado, com geratrizes 12346 e 12457, repetições do ponto central e realização dos pontos axiais (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; BOX; HUNTER; HUNTER, 2005; FILHO, 2018). As faixas de concentração dos cátions estudados e da sílica são dadas pela tabela 6.1, abaixo, e foram definidas com base nas características médias do efluente de refinarias de petróleo no Brasil (MOREIRA, 2017). As concentrações de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) foram definidas em ensaios complementares de tal forma que fossem suficientes para elevar o pH para a faixa entre 10 e 11, e as dosagens de carbonato de sódio (Na_2CO_3) foram definidas com base no trabalho de Sheikholeslami e Bright (2002). Com os dados apresentados é possível então apresentar a configuração dos experimentos realizados (já nas variáveis codificadas), conforme as tabelas 6.2 e 6.3.

Tabela 6.1 - Faixas de concentração dos compostos

Identificação	Composto	Faixa de concentração (ppm)
1	SiO_2	20 - 100
2	Ca	50 - 450
3	Mg	10 - 100
4	Ba	0,2 - 2
5	Sr	2 - 10
6	Ca(OH)_2	75 - 225
7	Na_2CO_3	150 - 850

Fonte: o autor.

Tabela 6.2 - Configuração dos experimentos do planejamento 2^{7-2} , com as variáveis codificadas

Experimento	Concentrações codificadas						
	SiO ₂	Ca	Mg	Ba	Sr	Ca(OH) ₂	Na ₂ CO ₃
1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
2	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1
4	1	1	-1	-1	-1	1	1
5	-1	-1	1	-1	-1	-1	1
6	1	-1	1	-1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1	-1	1	-1
8	1	1	1	-1	-1	-1	1
9	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1
10	1	-1	-1	1	-1	1	1
11	-1	1	-1	1	-1	1	1
12	1	1	-1	1	-1	-1	-1
13	-1	-1	1	1	-1	1	-1
14	1	-1	1	1	-1	-1	1
15	-1	1	1	1	-1	-1	1
16	1	1	1	1	-1	1	-1
17	-1	-1	-1	-1	1	1	-1
18	1	-1	-1	-1	1	-1	1
19	-1	1	-1	-1	1	-1	1
20	1	1	-1	-1	1	1	-1
21	-1	-1	1	-1	1	-1	-1
22	1	-1	1	-1	1	1	1
23	-1	1	1	-1	1	1	1
24	1	1	1	-1	1	-1	-1
25	-1	-1	-1	1	1	-1	1
26	1	-1	-1	1	1	1	-1
27	-1	1	-1	1	1	1	-1
28	1	1	-1	1	1	-1	1
29	-1	-1	1	1	1	1	1
30	1	-1	1	1	1	-1	-1
31	-1	1	1	1	1	-1	-1
32	1	1	1	1	1	1	1

Fonte: o autor.

Tabela 6.3 - Configuração dos experimentos dos pontos axiais e centrais, com variáveis codificadas

Experimento	Concentrações codificadas						
	SiO ₂	Ca	Mg	Ba	Sr	Ca(OH) ₂	Na ₂ CO ₃
33	0	0	0	0	0	0	0
34	0	0	0	0	0	0	0
35	0	0	0	0	0	0	0
36	0	0	0	0	0	0	0
37	0	0	0	0	0	0	0
38	0	0	0	0	0	0	0
39	1,5	0	0	0	0	0	0
40	-1,5	0	0	0	0	0	0
41	0	1,25	0	0	0	0	0
42	0	-1,25	0	0	0	0	0
43	0	0	1,2222	0	0	0	0
44	0	0	-1,2222	0	0	0	0
45	0	0	0	1,2222	0	0	0
46	0	0	0	-1,2222	0	0	0
47	0	0	0	0	1,5	0	0
48	0	0	0	0	-1,5	0	0
49	0	0	0	0	0	2	0
50	0	0	0	0	0	-2	0
51	0	0	0	0	0	0	1,4286
52	0	0	0	0	0	0	-1,4286

Fonte: o autor.

A codificação se faz necessária, pois atribui mesma relevância a todas as variáveis, uma vez que todas passam a ser descritas em uma única escala, entre -1 e 1 independentemente do seu valor original. A execução de tais experimentos foi ainda realizada em ordem aleatória para evitar a introdução de erros sistemáticos. Por fim, como pode ser visualizado na tabela 6.2 realizou-se apenas uma fração dos pontos fatoriais do planejamento completo, de forma análoga ao capítulo anterior.

Os ensaios foram conduzidos em bateladas de 2 litros cada, preparadas como segue:

- a) Primeiramente 3,4980 gramas de metassilicato de sódio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos em água deionizada, completando-se o volume para um litro, a fim de gerar uma solução estoque com concentração de 1000 ppm;
- b) Alíquotas da solução estoque de silicato, necessárias para cada corrida experimental, foram dosadas e adicionadas a béqueres de dois litros e tiveram o volume completado com água deionizada até aproximadamente 1,5 litros;

- c) O pH da solução de metassilicato de sódio foi corrigido para a faixa $6,5 \pm 0,1$ com o auxílio de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, quando necessário. A correção do pH é aplicada para que não ocorra a formação de silicatos metálicos quando os cátions de interesse forem adicionados;
- d) Às soluções com o pH corrigido foram então adicionadas alíquotas de soluções estoque de cloretos dos respectivos cátions de interesse, conforme a concentração final desejada (as concentrações de cálcio, magnésio, bário e estrôncio nas soluções estoque eram de 100.000, 20.000, 1.000 e 10.000 ppm respectivamente);
- e) Após a adição dos cátions de interesse completou-se o volume para 2 litros com água deionizada;
- f) As soluções problema preparadas foram então transferidas para equipamento 'jar-test', e os agentes precipitantes ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ e Na_2CO_3) foram dosados em 'dispensers' separados do próprio equipamento;
- g) As soluções problema foram submetidas a duas fases de agitação, uma primeira mais vigorosa (150 rpm) por dois minutos, a partir da adição dos agentes precipitantes, seguida por uma agitação lenta (50 rpm) durante trinta minutos (RIOYO et al., 2018). No presente estudo, optou-se por realizar a adição do hidróxido de cálcio e do carbonato de sódio simultaneamente, ao invés de adições separadas por ciclos de agitação, conforme Rioyo et al. (2018) (o autor sugere ciclos distintos de agitação para uma melhor remoção do cálcio residual, no entanto, como o foco do presente trabalho é a remoção da sílica e para fins de padronização/comparação optou-se pela adição simultânea);
- h) Ao final da agitação, as soluções problema foram deixadas para decantar por 30 minutos.

Ao término da decantação das soluções problema coletaram-se amostras que foram então filtradas em filtros de $0,22 \mu\text{m}$, os filtrados foram acondicionados em tubos falcon e analisados quanto às concentrações de sílica e dos metais de interesse por ICP-OES. Da mesma forma que no capítulo anterior o contato com vidro foi evitado sempre que possível e os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente (aproximadamente 22°C).

6.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo, além de se investigar o efeito dos cátions metálicos sobre a remoção de sílica também se avaliou a remoção conjunta de sílica e cálcio, conforme segue.

6.2.1. REMOÇÃO DE SÍLICA

Com os valores das concentrações iniciais e finais de sílica, calculou-se o percentual de remoção da mesma para cada um dos 52 ensaios. As remoções são apresentadas na tabela 6.4. Nota-se, em algumas corridas, remoções elevadas (superiores a 80%), sendo que em algumas corridas, como a 5ª, as remoções ficaram muito próximas dos 96% de remoção que podem ser alcançados com um bom controle do meio (MILNE et al., 2014).

Tabela 6.4 - Percentual de remoção de sílica para cada corrida experimental

Corrida	% Remoção	Corrida	% Remoção	Corrida	% Remoção
1	19,00%	21	59,83%	41	73,11%
2	24,95%	22	94,37%	42	77,08%
3	76,80%	23	93,15%	43	72,62%
4	43,79%	24	54,60%	44	14,20%
5	94,50%	25	50,36%	45	67,18%
6	80,34%	26	47,04%	46	70,45%
7	93,84%	27	51,19%	47	69,75%
8	41,21%	28	13,38%	48	64,63%
9	67,76%	29	90,20%	49	79,52%
10	9,09%	30	54,99%	50	0,56%
11	52,44%	31	70,27%	51	70,41%
12	17,56%	32	82,20%	52	73,72%
13	91,09%	33	70,82%		
14	86,66%	34	71,10%		
15	52,41%	35	71,39%		
16	87,26%	36	69,65%		
17	37,90%	37	74,79%		
18	19,44%	38	71,75%		
19	66,01%	39	59,80%		
20	90,91%	40	0,00%		

Fonte: o autor.

Com os dados apresentados na tabela 6.4 foi possível calcular os contrastes. Os contrastes são calculados da mesma forma que os efeitos, utilizando-se a equação (4.8), onde o valor do contraste é dado pela diferença entre a média das amostras que estão no nível alto com a média das que se encontram no nível baixo. Os contrastes e as porcentagens dos quadrados dos contrastes sobre a soma dos mesmos são apresentados na tabela 6.5.

Tabela 6.5 - Contrastes e a contribuição que cada contraste exerce sobre a soma dos quadrados dos contrastes

Identificação	Efeito	Quadrado	%
1 + 2346 + 2457 + 13567	-13,69%	0,018729	6,51%
23 + 146 + 2567 + 13457	-13,35%	0,017819	6,19%
24 + 136 + 157 + 234567	-12,53%	0,015701	5,45%
237 + 256 + 1345 + 1467	-8,46%	0,007163	2,49%
7 + 356 + 1245 + 123467	-6,13%	0,003761	1,31%
27 + 145 + 2356 + 13467	-6,10%	0,00372	1,29%
35 + 67 + 12347 + 12456	-5,79%	0,003347	1,16%
135 + 167 + 2347 + 2456	-4,80%	0,002307	0,80%
4 + 1236 + 1257 + 34567	-4,17%	0,001739	0,60%
347 + 456 + 1235 + 1267	-3,17%	0,001008	0,35%
45 + 127 + 3467 + 12356	-2,90%	0,000841	0,29%
17 + 245 + 1356 + 23467	-2,31%	0,000532	0,18%
14 + 236 + 257 + 134567	-2,26%	0,00051	0,18%
12 + 346 + 457 + 123567	-1,96%	0,000386	0,13%
46 + 123 + 3457 + 12567	-1,18%	0,000138	0,05%
47 + 125 + 3456 + 12367	-0,17%	2,85E-06	0,00%
345 + 467 + 1237 + 1256	1,42%	0,000203	0,07%
5 + 367 + 1247 + 123456	2,32%	0,00054	0,19%
2 + 1346 + 1457 + 23567	3,72%	0,001383	0,48%
137 + 156 + 2345 + 2467	3,81%	0,001452	0,50%
34 + 126 + 4567 + 12357	4,58%	0,002094	0,73%
25 + 147 + 2367 + 13456	4,73%	0,002237	0,78%
235 + 267 + 1347 + 1456	5,11%	0,002612	0,91%
13 + 246 + 1567 + 23457	5,73%	0,003281	1,14%
15 + 247 + 1367 + 23456	5,94%	0,003526	1,22%
36 + 57 + 124 + 1234567	11,43%	0,013063	4,54%
37 + 56 + 12345 + 12467	11,44%	0,013094	4,55%
26 + 134 + 2357 + 14567	12,00%	0,0144	5,00%
6 + 357 + 1234 + 124567	13,32%	0,017737	6,16%
16 + 234 + 1357 + 24567	14,46%	0,020908	7,26%
3 + 567 + 1246 + 123457	33,71%	0,113618	39,47%

Fonte: o autor.

Com os valores dos contrastes, também, como no capítulo anterior, construiu-se um gráfico dos valores dos efeitos contra os valores de probabilidade z de uma curva gaussiana. A figura 6.1 mostra o gráfico acima mencionado. A linha contínua indica os pontos que podem ser descartados, pois não apresentam significado físico. Os demais pontos representam os contrastes que são de fato significativos e, portanto, devem ser levados em consideração.

É possível notar então, a partir da figura 6.1, que os efeitos mais importantes são os efeitos individuais do magnésio, do hidróxido de cálcio e da sílica e os efeitos das interações sílica/hidróxido, cálcio/hidróxido, magnésio/carbonato de sódio, magnésio/hidróxido, cálcio/bário e cálcio/magnésio. Contudo, deve-se notar que como os efeitos se encontram confundidos não se pode afirmar com total certeza que apenas os fatores acima mencionados afetem o processo significativamente. O efeito do hidróxido de cálcio, assim como do hidróxido de sódio no capítulo anterior, já era esperado, uma vez que o mesmo é responsável por deslocar o equilíbrio químico para a formação de íons silicato além de reduzir a solubilidade dos silicatos metálicos formados com a elevação do pH no meio reacional.

O magnésio aparece como o elemento que mais significativamente atua no processo de precipitação da sílica, assim como no capítulo anterior. Além do efeito individual do mesmo ainda contribuem de forma positiva para a remoção de sílica as suas interações com o hidróxido de cálcio e com o carbonato de sódio. A interação magnésio/hidróxido provavelmente favorece a remoção da sílica pela formação de silicatos de magnésio, como por exemplo o talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), ou ainda, como defendido por alguns autores, como Al-Rehail (2003) e Porto (2014), pela adsorção da sílica na superfície do hidróxido de magnésio formado. Já a interação com o carbonato de sódio provavelmente conduz à formação de carbonatos de cálcio-magnésio, como a dolomita ($CaMg(CO_3)_2$), e/ou carbonato de magnésio ($MgCO_3$) os quais podem remover a sílica por adsorção (SHEIKHOLESAMI; BRIGHT, 2002).

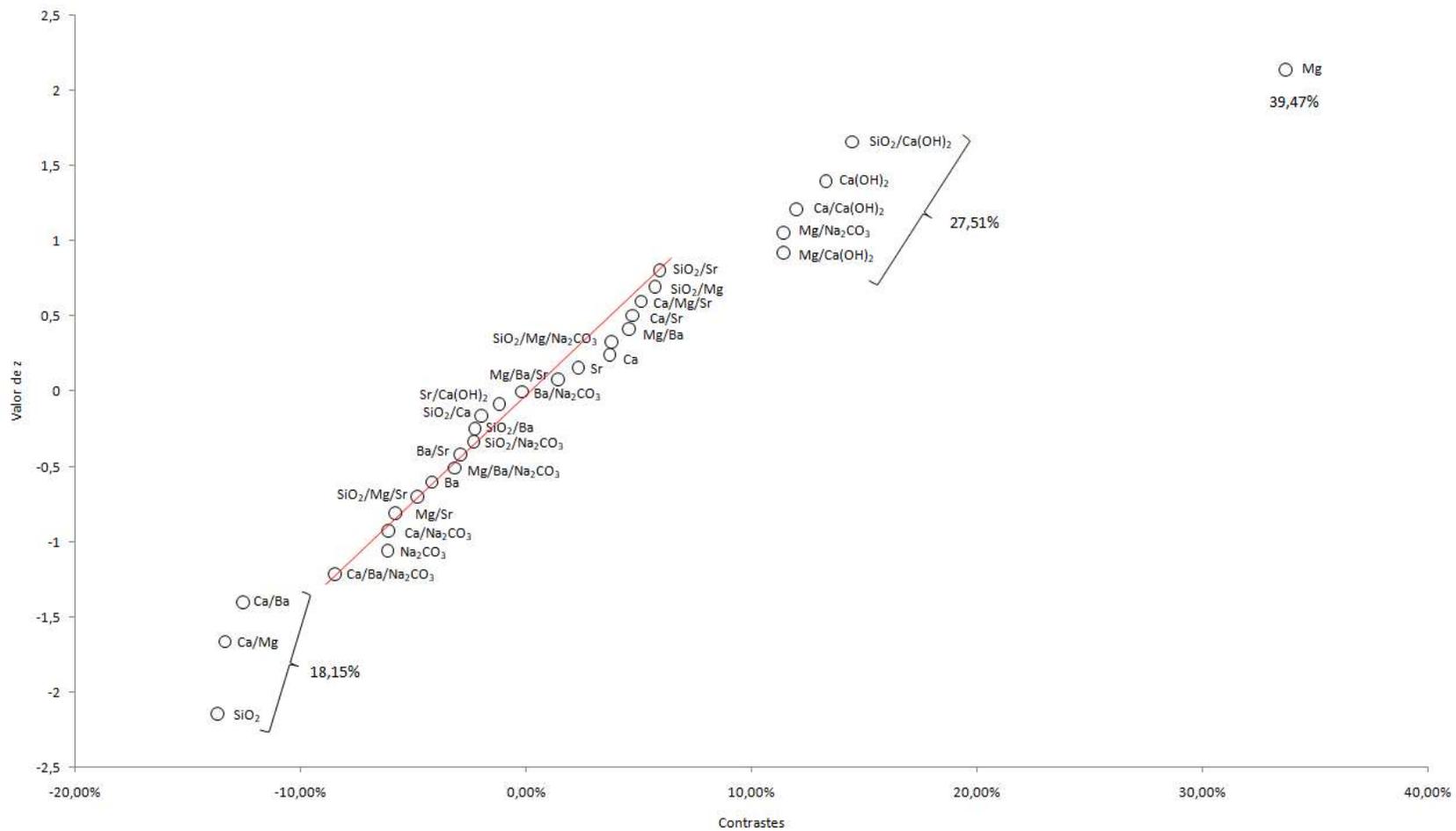


Figura 6.1 - Gráfico dos contrastes contra valores de z

Fonte: o autor

Novamente o efeito principal do cálcio não é significativo. Entretanto, para o presente conjunto de experimentos as interações do cálcio com o hidróxido, o magnésio e o bário se mostram significativas. A interação cálcio/magnésio por exemplo, pode contribuir para a hipótese da formação de carbonatos de cálcio magnésio, como a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), aos quais a sílica se adsorve, ou ainda, indicar a formação de silicatos de cálcio magnésio, como a tremolita ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$).

O bário, embora apresente interação significativa com o cálcio, não contribui de forma tão expressiva para a precipitação da sílica, uma vez que a interação supracitada corresponde a pouco mais de 5% da soma do quadrado dos efeitos. O estrôncio, por sua vez, pode ser desconsiderado no processo de precipitação.

Conforme os capítulos anteriores, também foi possível construir um modelo de regressão para representar o sistema. O modelo gerado, por meio da equação (4.9), é apresentado na equação (6.1), que segue. Além disso, ao se comparar os valores previstos pelo modelo e os valores experimentais, é possível realizar uma análise de variância (ANOVA) para o modelo. A tabela 6.6, apresenta a tabela ANOVA do modelo.

$$\begin{aligned}
 \% \text{ Remoção } \text{SiO}_2 &= 100 \cdot (0.0645941 - 0.03542x_{\text{SiO}_2} + 0.015528x_{\text{Ca}} \\
 &+ 0.174553x_{\text{Mg}} - 0.02021x_{\text{Ba}} + 0.012287x_{\text{Sr}} \\
 &+ 0.092753x_{\text{Ca}(\text{OH})_2} - 0.0285x_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - 0.13831x_{\text{SiO}_2}^2 \\
 &+ 0.100144x_{\text{Ca}}^2 - 0.10578x_{\text{Mg}}^2 + 0.064292x_{\text{Ba}}^2 - 0.027421x_{\text{Sr}}^2 \\
 &- 0.05636x_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^2 + 0.055923x_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^2 - 0.00982x_{\text{SiO}_2}x_{\text{Ca}} \\
 &+ 0.02864x_{\text{SiO}_2}x_{\text{Mg}} - 0.01129x_{\text{SiO}_2}x_{\text{Ba}} + 0.02969x_{\text{SiO}_2}x_{\text{Sr}} \\
 &+ 0.072297x_{\text{SiO}_2}x_{\text{Ca}(\text{OH})_2} - 0.01153x_{\text{SiO}_2}x_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \\
 &- 0.06674x_{\text{Ca}}x_{\text{Mg}} - 0.06265x_{\text{Ca}}x_{\text{Ba}} + 0.023649x_{\text{Ca}}x_{\text{Sr}} \\
 &+ 0.06x_{\text{Ca}}x_{\text{Ca}(\text{OH})_2} - 0.0305x_{\text{Ca}}x_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + 0.022881x_{\text{Mg}}x_{\text{Ba}} \\
 &- 0.02893x_{\text{Mg}}x_{\text{Sr}} + 0.057146x_{\text{Mg}}x_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \\
 &+ 0.057215x_{\text{Mg}}x_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - 0.0145x_{\text{Ba}}x_{\text{Sr}} \\
 &- 0.00588x_{\text{Ba}}x_{\text{Ca}(\text{OH})_2} - 0.00084x_{\text{Ba}}x_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \\
 &- 0.02401x_{\text{SiO}_2}x_{\text{Mg}}x_{\text{Sr}} + 0.019051x_{\text{SiO}_2}x_{\text{Mg}}x_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \\
 &+ 0.025553x_{\text{Ca}}x_{\text{Mg}}x_{\text{Sr}} - 0.04232x_{\text{Ca}}x_{\text{Mg}}x_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \\
 &+ 0.007121x_{\text{Mg}}x_{\text{Ba}}x_{\text{Sr}} - 0.01587x_{\text{Mg}}x_{\text{Ba}}x_{\text{Na}_2\text{CO}_3})
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

onde x_i é a concentração codificada do composto/cátion i .

Tabela 6.6 - Tabela ANOVA

Parâmetro	SQ	GL	MQ	Teste F	F tabelado (90%)
Regressão	2,997	38	0,0789	2,189	1,936
Resíduo	0,468	13	0,0360		
Total	3,465	51	0,0679		
Erro puro	1,49E-03	5	0,0003	195,747	3,339
Falta de Ajuste	4,67E-01	8	0,0584		
Variância explicada (R^2)	0,8648	R	0,9300		
R^2 máximo	0,9996	R máximo	0,9998		

Fonte: o autor.

Por meio do primeiro teste F realizado, constata-se que o modelo representa a região estudada a um nível de 90% de confiança. Entretanto, a falta de ajuste não se confunde com o erro puro, segundo teste F. A incapacidade de confundimento da falta de ajuste com o erro puro pode advir do fato de se ter realizado apenas um quarto do planejamento completo, ou ainda, de não se terem analisado variáveis que afetam fortemente o processo.

Com a análise de variância é também possível plotar os coeficientes calculados do modelo com as estimativas de seus respectivos intervalos de confiança, figura 6.2. Embora não seja possível utilizar apenas a figura 6.2 na determinação dos coeficientes significativos, devido ao grau de confundimento do planejamento, podemos associá-la a figura 6.1, a fim de definir quais coeficientes são de fato significativos no modelo gerado.

Com base nas figuras 6.1 e 6.2 se pode propor um outro modelo apenas considerando as variáveis correspondentes aos coeficientes b_0 , b_1 , b_3 , b_6 , b_{11} , b_{66} , b_{16} , b_{23} , b_{24} , b_{26} , b_{36} e b_{37} (pois na figura 6.2 suas estimativas de intervalo de confiança ou não contemplam o zero ou o contemplam por muito pouco, ou ainda foram indicados como significativos na figura 6.1). Além destas variáveis optou-se por manter o termo relacionado ao efeito do cálcio (coeficiente b_2) por se tratar de elemento abundante e de interesse, como no capítulo anterior. Após remover as demais variáveis o modelo foi recalculado e é apresentado na equação (6.2). Uma nova análise de variância foi realizada e é apresentada na tabela 6.7.

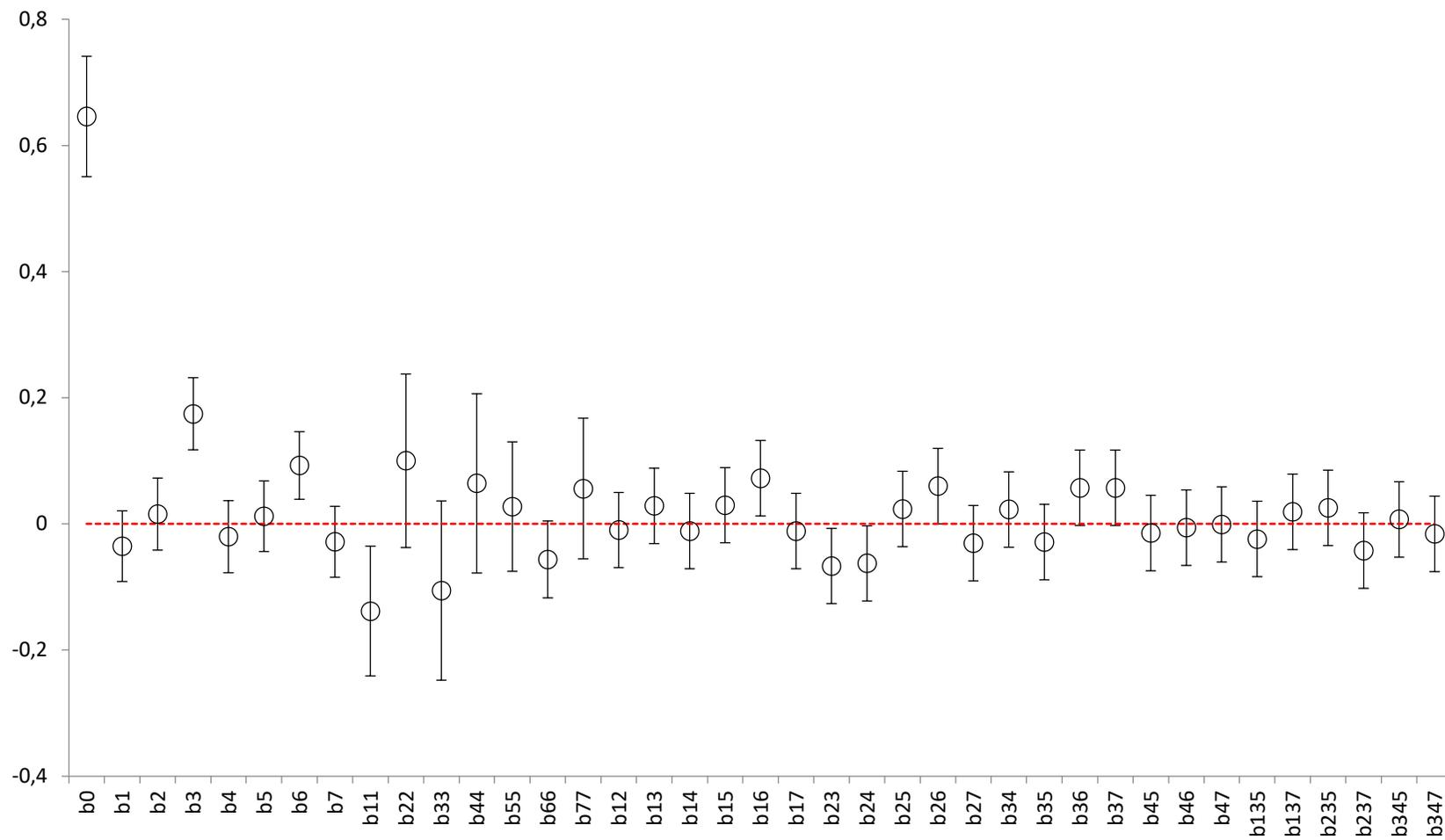


Figura 6.2 - Visualização dos coeficientes e seus respectivos intervalos de confiança

Fonte: o autor.

$$\begin{aligned}
\% \text{ Remoção } SiO_2 &= 100 \cdot (0.694779 - 0.03542x_{SiO_2} + 0.015528x_{Ca} \\
&+ 0.174553x_{Mg} + 0.092753x_{Ca(OH)_2} - 0.08219x_{SiO_2}^2 \\
&- 0.04394x_{Ca(OH)_2}^2 + 0.072297x_{SiO_2}x_{Ca(OH)_2} - 0.06674x_{Ca}x_{Mg} \\
&- 0.06265x_{Ca}x_{Ba} + 0.06x_{Ca}x_{Ca(OH)_2} + 0.057146x_{Mg}x_{Ca(OH)_2} \\
&+ 0.057215x_{Mg}x_{Na_2CO_3}) \quad (6.2)
\end{aligned}$$

Tabela 6.7 - Tabela ANOVA modelo reduzido

Parâmetro	SQ	GL	MQ	Teste F	F tabelado (95%)
Regressão	2,428	12	0,2024	7,611	2,010
Resíduo	1,037	39	0,0266		
Total	3,465	51	0,0679		
Erro puro	7,84E-03	11	0,0007	51,59897	2,582
Falta de Ajuste	1,03E-00	28	0,0368		
Varição explicada (R ²)	0,701	R	0,837		
R ² máximo	0,998	R máximo	0,999		

Fonte: o autor.

Com base na nova análise de variância se pode perceber, pelo primeiro teste F, que o modelo reduzido proposto continua a representar a região estudada, agora com 95% de confiança. Entretanto, o não confundimento do erro puro com a falta de ajuste permanece.

Ainda observando o modelo recalculado, com as concentrações codificadas na mesma escala, podemos novamente verificar a preponderância do magnésio sobre a remoção de sílica do sistema. Além disso, nota-se que o hidróxido de cálcio, a interação sílica/sílica e a interação sílica/hidróxido apresentam os maiores efeitos (maiores coeficientes).

Os coeficientes anteriormente mencionados mostram que, embora o sistema tratado com hidróxido de cálcio possa apresentar um maior número de influências significativas, a variação de agente precipitante não interfere em si no processo. Isso porque no capítulo anterior os maiores coeficientes do modelo reduzido também foram aqueles que multiplicam os efeitos do magnésio, da interação sílica/sílica, do hidróxido e da interação sílica/hidróxido, respectivamente.

Como no capítulo anterior, superfícies de resposta para o modelo reduzido proposto foram confeccionadas. As superfícies são apresentadas nas figuras 6.3 e 6.4. Pela figura 6.3 a) é fácil

visualizar que o aumento da concentração de magnésio leva a ganhos na remoção de sílica, principalmente para as menores concentrações de sílica. De maneira análoga ao capítulo anterior podemos inferir que a redução na remoção de sílica, para concentrações próximas ao nível +1, se deve à quantidade limitada de magnésio na solução. É ainda possível compará-la a figura 5.4 a) (página 68) e notar que, quando hidróxido de sódio é o agente precipitante, os ganhos na remoção de sílica por unidade de magnésio em solução são mais elevados.

Na figura 6.3 b) é possível visualizar como sílica e hidróxido de cálcio tendem a atuar sobre o processo de precipitação de sílica. Ao contrário do que naturalmente se esperaria, o aumento da dosagem de hidróxido acaba por levar a reduções de remoção, quando se tem em mente a interação com a sílica. Isto pode indicar que o hidróxido de cálcio seja mais adequado para tratar águas com baixo teor de sílica, enquanto o uso de hidróxido de sódio seja recomendável para concentrações de sílica mais elevadas (figura 5.4 c)).

No que cabe à relação dos agentes precipitantes, hidróxido de cálcio e carbonato de sódio, com o magnésio, figura 6.3 c) e d), observa-se um maior potencial de precipitação quando magnésio e carbonato se encontram em seus níveis mais altos, para a região estudada. Enquanto que para o hidróxido de cálcio, com seu perfil paraboloide, há a indicação de que maiores remoções podem ser alcançadas para concentrações intermediárias de hidróxido e aumento nas concentrações de magnésio. Já no capítulo anterior, para o caso específico da relação hidróxido/magnésio (figura 5.4 b)), havia a indicação de que para uma mesma concentração de magnésio se poderia obter um maior percentual de remoção de sílica com dosagens menores de hidróxido.

Ao visualizar a interação hidróxido de cálcio/carbonato de sódio (figura 6.4 e)), pode-se notar a dominância do carbonato sobre o processo de precipitação. Tal dominância muito provavelmente se deve pela precipitação do carbonato de cálcio e consequente deslocamento do equilíbrio favorecendo a solubilização do hidróxido de cálcio. Essa solubilização da base acaba por gerar uma disponibilização do hidróxido, que então pode reagir ou com a sílica, levando à formação de silicatos metálicos, ou com o magnésio, levando à formação de hidróxido de magnésio, ao qual a sílica pode se adsorver.

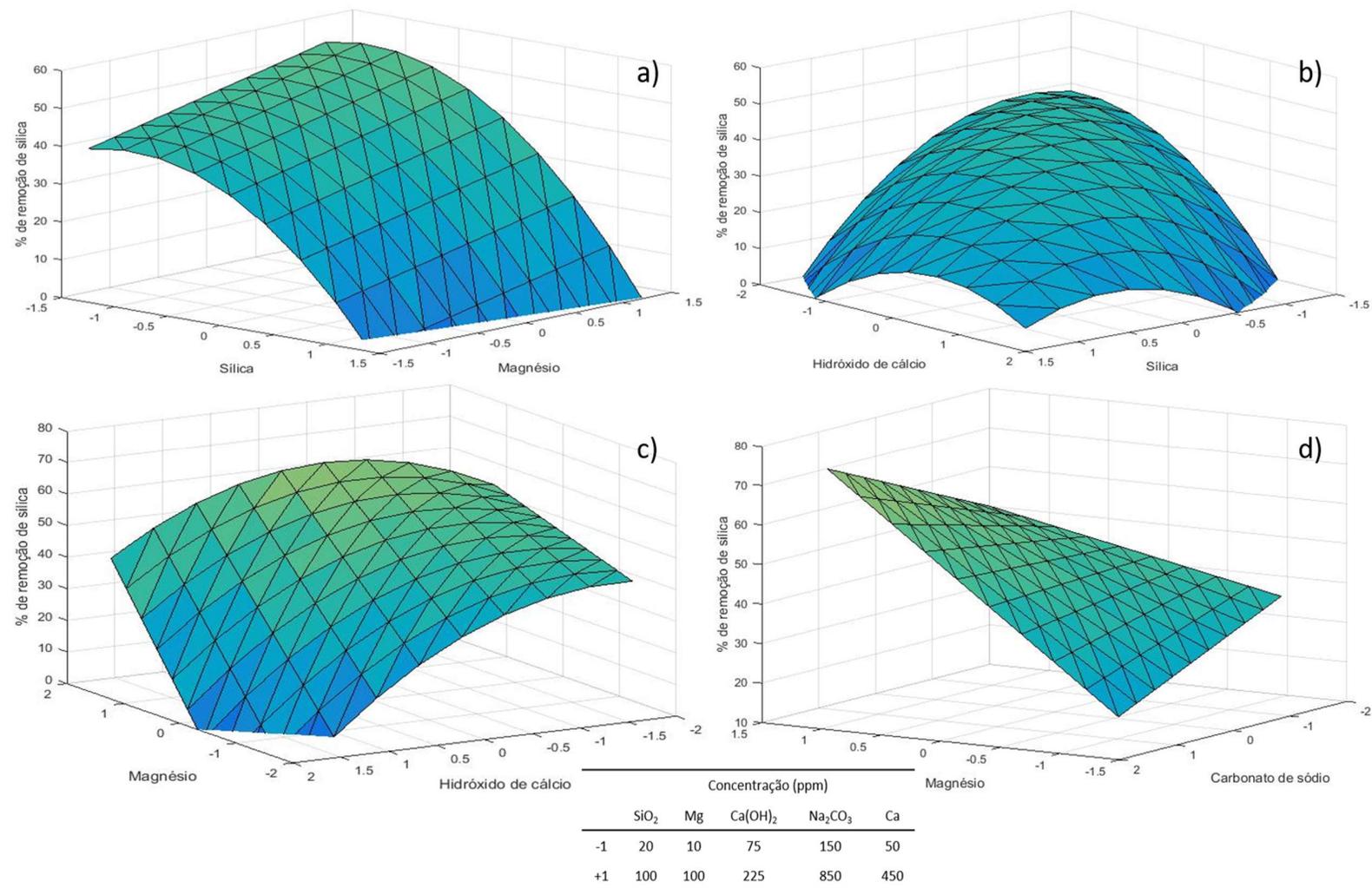


Figura 6.3 - Superfície de resposta do modelo reduzido [a) - d)]

Fonte: o autor.

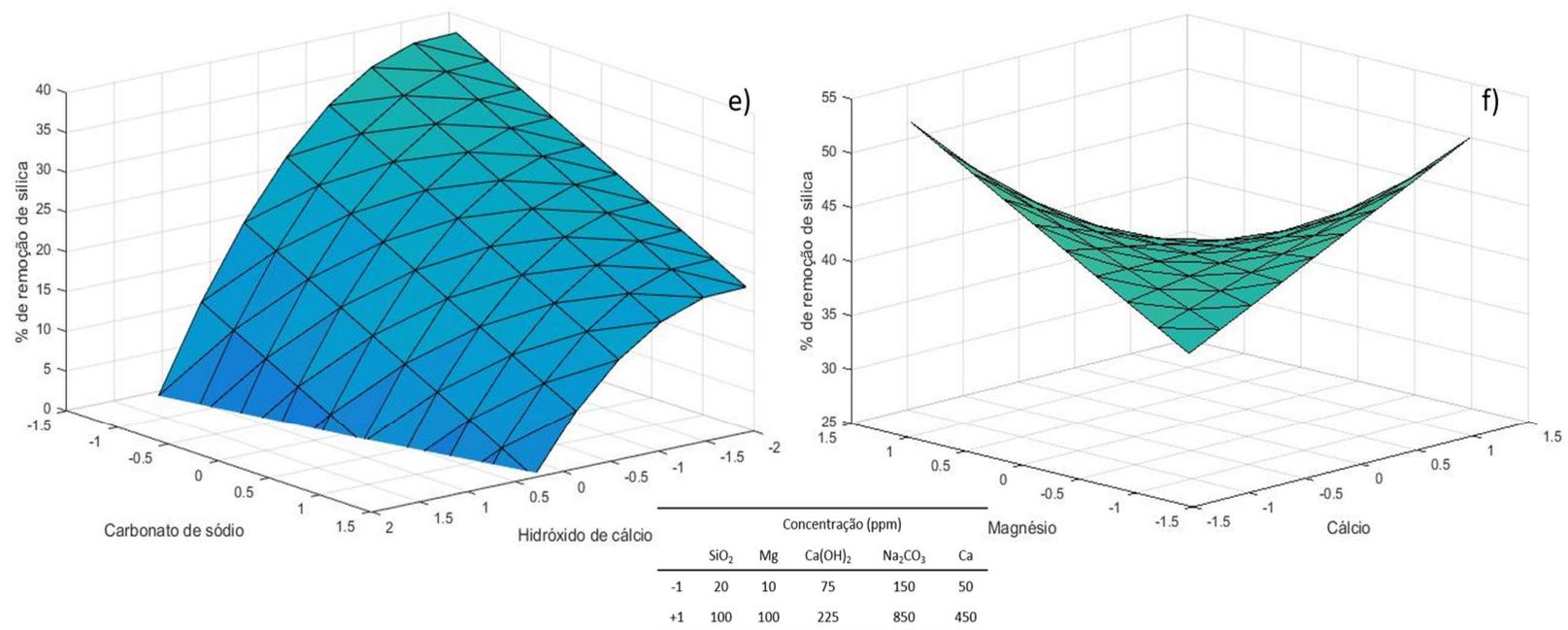


Figura 6.4 - Superfícies de resposta do modelo reduzido [e) - f)]

Fonte: o autor.

Por fim, no que cabe às superfícies de resposta, pode-se observar por meio da figura 6.4 f) que quando cálcio e magnésio se encontram, ambos, em seus limites inferiores ou superiores de concentração baixos percentuais de remoção são observados. O ideal, segundo o modelo, é que ambos estejam em níveis opostos (-1 e +1) para favorecer a precipitação na região estudada. Como mostrado pelo mesmo modelo, uma maior disponibilidade de magnésio no sistema reacional leva a melhorias na remoção de sílica, portanto é preferível elevar a concentração de magnésio do meio em detrimento da de cálcio. Além disso, conforme visto no capítulo 4, a presença de cálcio nos processos de recuperação de água não é desejável, pois catalisa a reação de polimerização da sílica.

6.2.2. REMOÇÃO SIMULTÂNEA DE SÍLICA E CÁLCIO

Tendo em vista que o cálcio, dentre os cátions estudados, é o principal catalisador da reação de polimerização da sílica e que o mesmo não afeta, de forma significativa, o processo de precipitação da mesma. Pode-se, então, construir uma função desejabilidade, que busca a máxima remoção de ambos os analitos, a partir de suas respectivas remoções para cada um dos ensaios realizados.

A função desejabilidade tem por objetivo identificar uma condição de compromisso entre duas ou mais respostas avaliadas por um planejamento fatorial. Para isso, as respostas do planejamento fatorial são convertidas em valores entre 0 e 1 chamadas de desejabilidade individual (d_i), em que 0 e 1 representam respostas indesejáveis e desejáveis, respectivamente. Para casos onde se deseja identificar condições experimentais com respostas elevadas, caso do presente estudo, onde se buscam condições que maximizem a remoção de ambos os compostos, temos que a d_i é calculada como mostrado na equação (6.3).

$$d_i = \begin{cases} 0 & \text{se } y < L \\ \left(\frac{y-L}{T-L}\right)^t & \text{se } L \leq y \leq T \\ 1 & \text{se } y > T \end{cases} \quad (6.3)$$

em que y é a resposta que está sendo monitorada, L e T são a menor resposta aceitável e a resposta-alvo, respectivamente. Além disso, é possível dar um peso para a resposta (t).

Após calcular as desejabilidades individuais, deve-se agrupá-las por meio de uma média geométrica e assim calcular a desejabilidade global (D), como mostra a equação (6.4). Nas tabelas 6.8 e 6.9 são apresentados os valores das remoções de sílica e cálcio para cada uma das corridas experimentais com suas respectivas desejabilidades individuais e a desejabilidade global para cada corrida. No cálculo da desejabilidade individual os pesos utilizados (t) foram iguais a 1 para ambos os analitos. Além disso, por tratar-se de análise exploratória, os valores de L e T foram fixados em 0 e 100%, respectivamente. Assim, o experimento tem como alvo 100% de remoção, sem estabelecer um limite inferior (L) para a resposta medida.

$$D = \sqrt[m]{d_1 \times d_2 \dots d_m} \quad (6.4)$$

Tabela 6.8 – Remoções, desejabilidades individuais e global para os pontos centrais e axiais

Exp.	% Remoção		d_i		D
	SiO ₂	Ca	SiO ₂	Ca	
33	70,82%	47,67%	0,708	0,477	0,581
34	71,10%	47,74%	0,711	0,477	0,583
35	71,39%	49,27%	0,714	0,493	0,593
36	69,65%	49,51%	0,696	0,495	0,587
37	74,79%	50,48%	0,748	0,505	0,614
38	71,75%	45,83%	0,718	0,458	0,573
39	59,80%	47,86%	0,598	0,479	0,535
40	0,00%	46,83%	0,000	0,468	0,000
41	73,11%	25,98%	0,731	0,260	0,436
42	77,08%	0,00%	0,771	0,000	0,000
43	72,62%	46,16%	0,726	0,462	0,579
44	14,20%	49,27%	0,142	0,493	0,264
45	67,18%	43,50%	0,672	0,435	0,541
46	70,45%	49,03%	0,704	0,490	0,588
47	69,75%	49,28%	0,698	0,493	0,586
48	64,63%	46,76%	0,646	0,468	0,550
49	79,52%	21,93%	0,795	0,219	0,418
50	0,56%	63,46%	0,006	0,635	0,060
51	70,41%	99,11%	0,704	0,991	0,835
52	73,72%	17,03%	0,737	0,170	0,354

Fonte: o autor.

Tabela 6.9 – Remoções, desejabilidades individuais e global para os pontos fatoriais

Exp.	% Remoção		d_i		D
	SiO ₂	Ca	SiO ₂	Ca	
1	19,00%	98,89%	0,190	0,989	0,433
2	24,95%	44,47%	0,250	0,445	0,333
3	76,80%	8,99%	0,768	0,090	0,263
4	43,79%	55,91%	0,438	0,559	0,495
5	94,50%	97,58%	0,945	0,976	0,960
6	80,34%	44,03%	0,803	0,440	0,595
7	93,84%	6,18%	0,938	0,062	0,241
8	41,21%	63,03%	0,412	0,630	0,510
9	67,76%	53,76%	0,678	0,538	0,604
10	9,09%	98,73%	0,091	0,987	0,300
11	52,44%	51,96%	0,524	0,520	0,522
12	17,56%	8,76%	0,176	0,088	0,124
13	91,09%	50,50%	0,911	0,505	0,678
14	86,66%	98,19%	0,867	0,982	0,922
15	52,41%	60,66%	0,524	0,607	0,564
16	87,26%	7,20%	0,873	0,072	0,251
17	37,90%	44,18%	0,379	0,442	0,409
18	19,44%	95,74%	0,194	0,957	0,431
19	66,01%	65,02%	0,660	0,650	0,655
20	90,91%	5,53%	0,909	0,055	0,224
21	59,83%	18,17%	0,598	0,182	0,330
22	94,37%	98,64%	0,944	0,986	0,965
23	93,15%	48,10%	0,932	0,481	0,669
24	54,60%	0,88%	0,546	0,009	0,069
25	50,36%	88,77%	0,504	0,888	0,669
26	47,04%	38,86%	0,470	0,389	0,428
27	51,19%	0,63%	0,512	0,006	0,057
28	13,38%	63,25%	0,134	0,632	0,291
29	90,20%	97,15%	0,902	0,972	0,936
30	54,99%	4,57%	0,550	0,046	0,158
31	70,27%	7,51%	0,703	0,075	0,230
32	82,20%	46,63%	0,822	0,466	0,619

Fonte: o autor.

Os valores de desejabilidade global foram então utilizados para calcular um modelo único que apresentasse condições de trabalho adequadas para a remoção de sílica e cálcio, seguindo a metodologia já exposta. A tabela 6.10 mostra a ANOVA desse modelo (equação (6.5)), no qual já foram eliminados os coeficientes não significativos. O primeiro teste F indicando que o modelo representa a região estudada enquanto o segundo revela que apesar de representar a região o modelo apresenta falta de ajuste, muito provavelmente por se tratar de uma fração do planejamento completo.

$$\begin{aligned}
 D = & 0.50684 - 0.01924x_{SiO_2} - 0.08038x_{Ca} + 0.08130x_{Mg} + 0.03561x_{Ca(OH)_2} \\
 & + 0.15619x_{Na_2CO_3} - 0.05360x_{Ca(OH)_2}^2 + 0.04262x_{SiO_2}x_{Ca(OH)_2} \\
 & - 0.04428x_{Ca}x_{Mg} + 0.05350x_{Mg}x_{Ca(OH)_2} \\
 & + 0.06998x_{Mg}x_{Na_2CO_3} + 0.03853x_{Ca}x_{Mg}x_{Sr} \\
 & - 0.05269x_{Ca}x_{Mg}x_{Na_2CO_3}
 \end{aligned} \tag{6.5}$$

Tabela 6.10 - ANOVA função desejabilidade

Parâmetro	SQ	GL	MQ	Teste F	F tabelado (95%)
Regressão	2,004	12	0,1670		
Resíduo	0,990	39	0,0254	6,580	2,010
Total	2,993	51	0,0587		
Erro puro	4,02E-03	9	0,0004		
Falta de Ajuste	9,86E-01	30	0,0329	73,4776	2,864
Varição explicada (R ²)	0,6694	R	0,8181		
R ² máximo	0,9987	R máximo	0,9993		

Fonte: o autor.

Como para os modelos anteriores, pode-se representar o presente modelo graficamente, facilitando a visualização do comportamento do mesmo, como pode ser visto nas figuras 6.5 e 6.6. Nota-se, que concentrações de sílica próximas ao limite inferior de concentração tendem a favorecer os processos de remoção de sílica e cálcio, ao aumentar a desejabilidade global. A única interação que parece se contrapor a isso é a interação sílica/hidróxido (figura 6.5 d)), onde a desejabilidade global pouco se altera com a concentração de sílica para concentrações de hidróxido de cálcio entre zero e meio (escala codificada).

Comportamento similar ao da sílica, maiores desejabilidades para o limite inferior de concentração, também é observado para cálcio e magnésio. No caso do cálcio, o único desvio da tendência se dá quando se plota a interferência cálcio/carbonato de sódio (figura 6.6 i)),

onde se tem que quanto maiores as concentrações de cálcio e carbonato maior é a desejabilidade global. Isto possivelmente está ligado ao fato de que quanto maior a concentração de ambos os analitos no meio maior é a precipitação de carbonato de cálcio, que arrasta o cálcio para fora de solução. Além disso, com a precipitação do cálcio o equilíbrio se desloca, favorecendo a dissolução do hidróxido de cálcio. O hidróxido liberado pode então favorecer a precipitação de silicatos metálicos. Por fim, Milne et al. (2014) indicam que pode ocorrer a adsorção da sílica no carbonato de cálcio formado, elevando assim a remoção.

Para o magnésio, as interações que destoam da tendência são as interações com o hidróxido de cálcio (figura 6.6 k)), na qual se observa comportamento análogo ao da interação sílica/hidróxido, e a interação com o carbonato de sódio (figura 6.6 l)), onde a elevação da concentração de ambos os analitos contribui para aumento significativo da desejabilidade global.

Quando se analisam os gráficos que apresentam o estrôncio como uma das variáveis, pode-se notar que em todos os casos valores mais elevados de desejabilidade são obtidos quando o mesmo se encontra próximo ao limite superior de concentração, e geralmente quando os demais compostos estão em seus respectivos limites inferiores.

Por fim, ao se analisar as figuras 6.5 e 6.6, nota-se que o hidróxido de cálcio e carbonato de sódio apresentam comportamentos relativamente estáveis, com o hidróxido apresentando máximos de desejabilidade na região entre -1 e 0 (concentração codificada) e o carbonato que apresenta ganhos mínimos na desejabilidade conforme se aproxima de seu limite inferior de concentração. As exceções para o carbonato se dão quando o mesmo se encontra associado com cálcio ou magnésio, nesses casos aumentos na concentração de carbonato, quando acompanhados por concentrações elevadas de cálcio ou magnésio, levam a um aumento significativo na desejabilidade global.

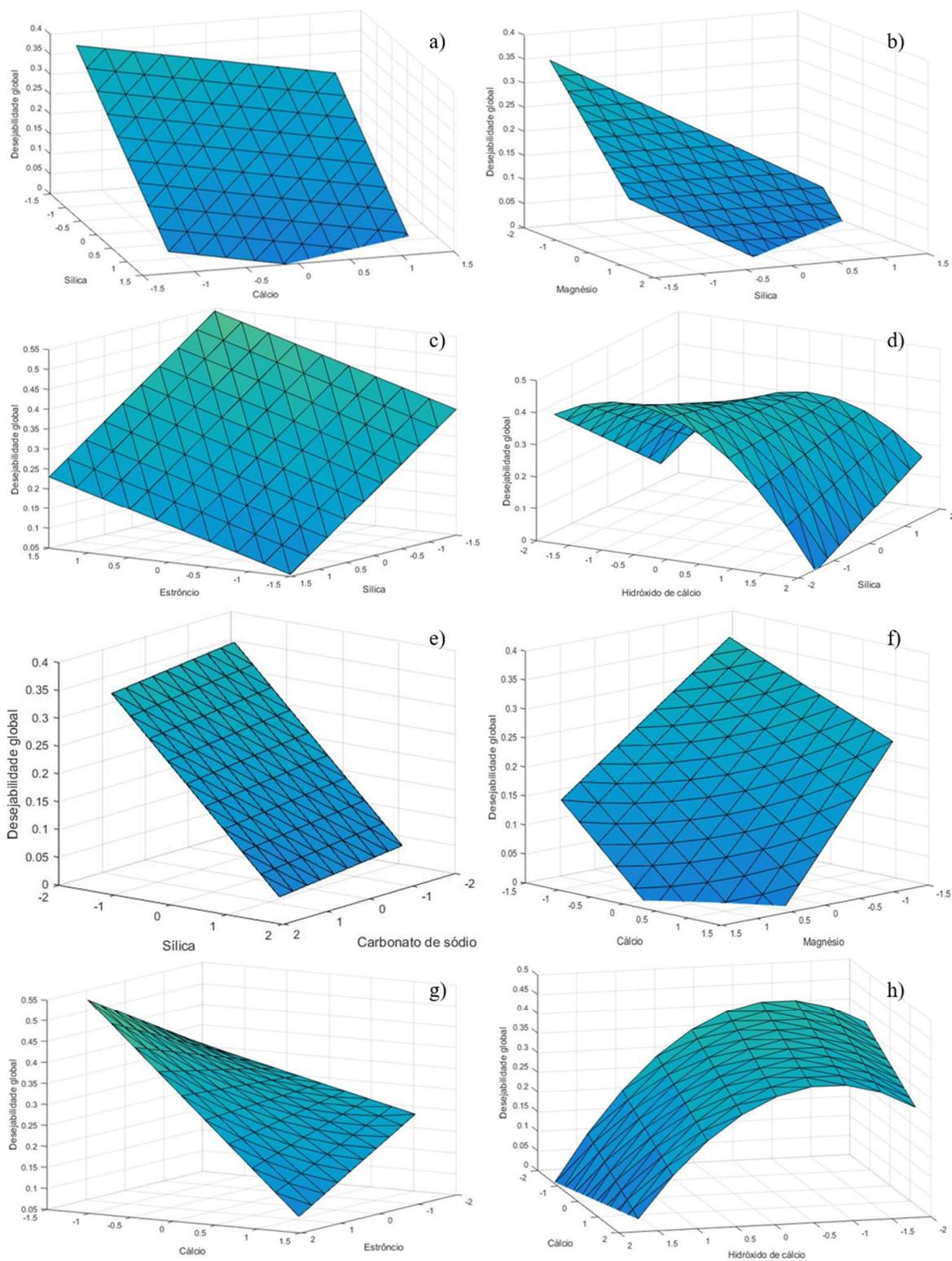


Figura 6.5 - Superfícies de resposta função desejabilidade [a) – h)]

Fonte: o autor.

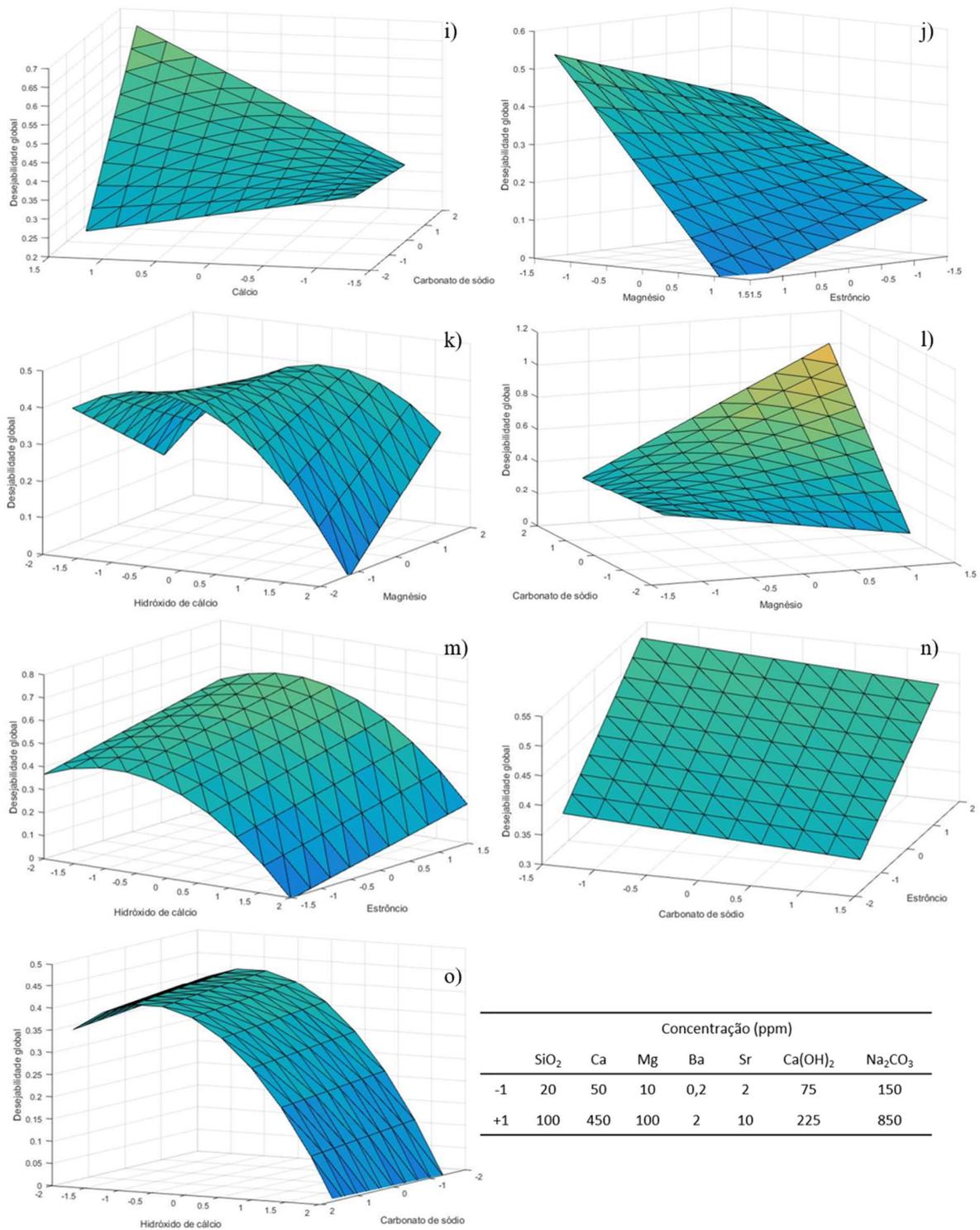


Figura 6.6 - Superfícies de resposta função desejabilidade [i) - o)]

Fonte: o autor.

Com o até aqui exposto é então possível simular o comportamento de uma corrente líquida com a composição descrita por Moreira (2017) para a composição média dos efluentes de refinarias de petróleo no Brasil. Para a corrente líquida em questão mantiveram-se fixas as concentrações de sílica (19,4 ppm), cálcio (52,1 ppm) e estrôncio (1,83 ppm) enquanto que as concentrações de magnésio, hidróxido de cálcio e carbonato de sódio foram variadas dentro das faixas apresentadas pela tabela 6.1. As superfícies de resposta para o cenário considerado são apresentadas na figura 6.7.

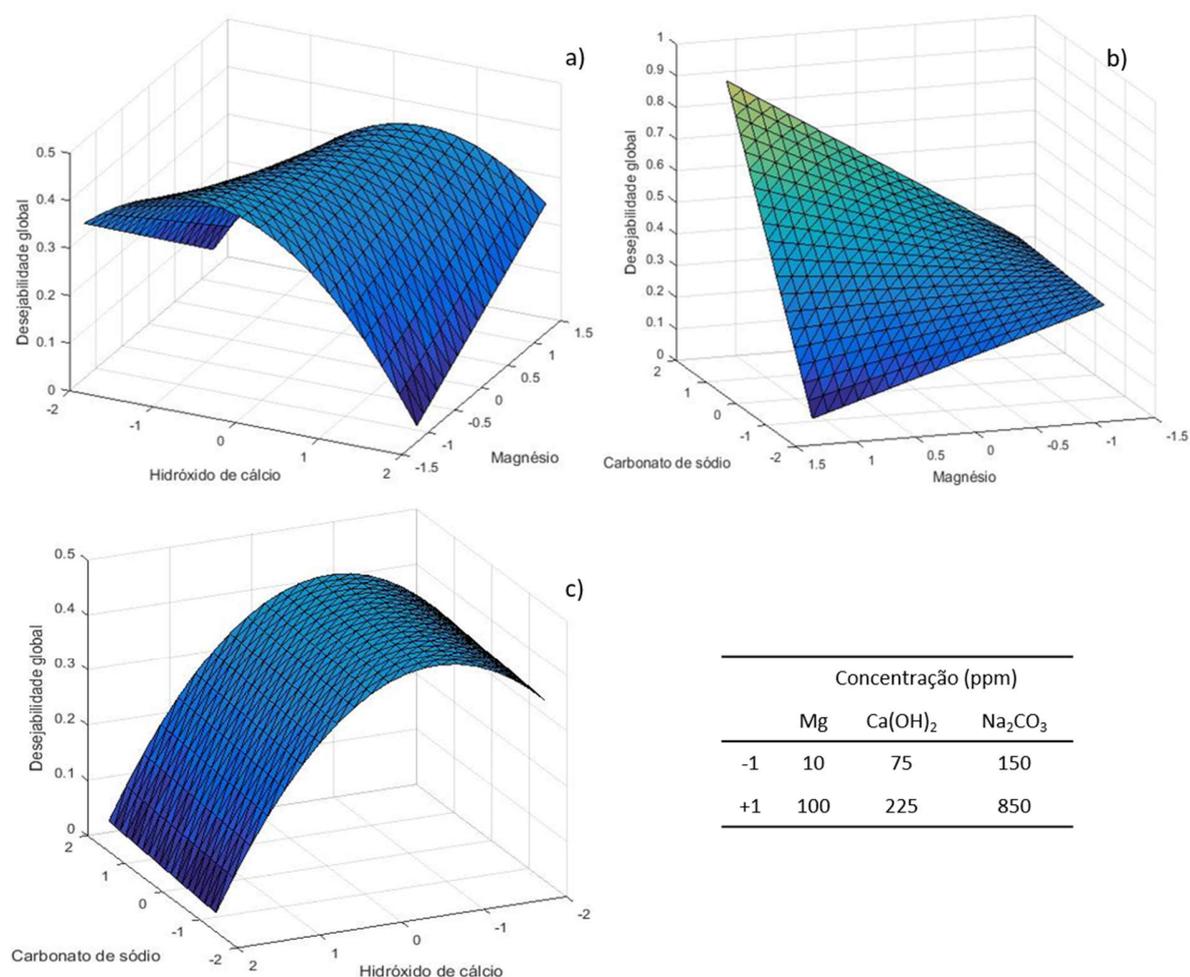


Figura 6.7 - Superfície de resposta para concentrações médias de efluente de refinarias

Fonte: o autor.

Nota-se que a máxima desejabilidade global é obtida para concentrações de hidróxido de cálcio de aproximadamente 150 ppm (nível 0 na escala codificada). Esse máximo observado difere do comportamento esperado por Davis e Cornwell (1998), que ao tratar da adição de

hidróxido de cálcio para a remoção de dureza notam que a adição do mesmo é dependente da quantidade de magnésio no meio assim como da alcalinidade disponível. Entretanto, como o método descrito por Davis e Cornwell (1998) para a determinação de dosagens de hidróxido de cálcio foi desenvolvido para a remoção de dureza, e não de sílica, a comparação entre o método e o modelo, aqui gerado, fica comprometida.

A adição de carbonato de sódio, por outro lado, se encontra em conformidade com o método exposto por Davis e Cornwell (1998). Isso se dá justamente porque o carbonato é adicionado para a remoção da dureza não carbonatada que permanece em solução após a remoção da sílica. A dosagem de carbonato deve ser avaliada levando-se em conta dois fatores principais, os limites de dureza para a aplicação na qual se deseja utilizar a água tratada e os econômicos, que podem limitar a viabilidade do processo.

Por fim, a adição de cloreto de magnésio leva a ganhos significativos na desejabilidade global, desde que acompanhada pela adição de carbonato ao meio. Por meio da figura 6.7 b) pode-se ainda notar que para a concentração inicial de sílica utilizada no presente cenário (cerca de 20 ppm), e levando-se em conta a razão molar Mg:SiO₂ de 4:1 proposta por Gorni-Pinkesfeld et al. (2017), boas remoções de sílica, e por conseguinte boas desejabilidades globais, deveriam ser atingidas com concentrações de magnésio de aproximadamente 32 ppm (-0,5 na escala codificada), o que não ocorre. Outro fator que deve ser avaliado é que a adição de magnésio ao meio implica no maior consumo de carbonato de sódio para a remoção de seu excesso do meio, elevando assim os custos de tratamento.

Com o apresentado até aqui, conclui-se que a adição de hidróxido de cálcio, nas condições estudadas, é eficiente na remoção de sílica, apresentando remoções superiores as observadas com o uso de hidróxido de sódio. Entretanto, as superfícies de resposta indicam que a adição de hidróxido de cálcio apresenta um máximo de remoção para concentrações intermediárias de sílica, não sendo indicado para soluções mais concentradas, ao contrario do que acontece com o hidróxido de sódio. A adição de magnésio e carbonato de sódio também se mostraram fundamentais para promover uma adequada remoção da sílica, e devem, portanto, compor a estratégia de remoção de sílica de efluentes na indústria de petróleo. Por fim, cabe salientar que a remoção do cálcio residual deve ser realizada de forma a minimizar seu efeito catalítico nas reações de polimerização da sílica a jusante do precipitador.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

O estudo do efeito de cátions bivalentes sobre os processos de remoção de sílica de correntes líquidas foi proposto e executado tendo por base a recuperação e o reuso de água em refinarias de petróleo, no Brasil.

Os efluentes das refinarias brasileiras apresentam uma composição média, após tratamentos primário e secundário, que limitam seu reuso nos diversos processos dentro da planta industrial. Dentre os principais limitantes estão a sílica e os elementos que conferem dureza a água. Como o comportamento da sílica depende dos demais compostos em solução, propôs-se estudar o efeito de cátions bivalentes sobre os processos de polimerização e precipitação da mesma.

No processo de polimerização da sílica, avaliou-se o efeito que os cátions de interesse tinham sobre o processo, por meio do tempo de meia vida. Concluiu-se que não só é possível separar os efeitos do cálcio e do magnésio como também que o cálcio é o elemento que mais ativamente age sobre o processo de polimerização, catalisando a reação. Essa separação dos efeitos permite então aprimorar os processos de tratamento que antecedem a utilização da água em equipamentos que promovam a concentração da corrente líquida e conseqüentemente a polimerização da sílica, contribuindo, assim, para ganhos no processo de recuperação de água.

A fim de se obter um panorama mais amplo da precipitação, testaram-se dois agentes precipitantes em efluentes sintéticos contendo os cátions de interesse. O primeiro agente precipitante, o hidróxido de sódio, mostrou que os principais responsáveis pela remoção de sílica do meio são o magnésio e o hidróxido. A não participação, de forma significativa, do cálcio no processo de precipitação da sílica faz com que sua remoção não interfira no processo e que, portanto, possa ser removido por meio da adição de íons carbonato ao meio.

O segundo agente precipitante testado foi o hidróxido de cálcio associado com carbonato de sódio. A utilização de hidróxido de cálcio mostrou que independente do agente precipitante

utilizado, o magnésio e o hidróxido são os principais responsáveis pela remoção de sílica. Entretanto, ao contrário dos efluentes tratados com hidróxido de sódio, nos ensaios realizados com o hidróxido de cálcio os efeitos das interações de segunda ordem do cálcio passam a ser significativos, indicando uma possível interferência do íon comum (cálcio).

Ao se comparar os agentes precipitantes utilizados observa-se que ambos apresentam regiões de remoções elevadas para a sílica, mas que o uso do hidróxido de sódio pode ser mais interessante para soluções mais concentradas em sílica. Por outro lado, a adição de hidróxido de cálcio deve ser feita de forma controlada e a remoção do cálcio residual realizada de forma a se evitar problemas de polimerização de sílica em dutos e equipamentos.

Ainda sobre a precipitação, foi possível avaliar, para o conjunto tratado com hidróxido de cálcio/carbonato de sódio, a remoção conjunta de sílica e cálcio. A análise estatística mostra uma região na qual é possível obter elevadas remoções de ambos os analitos. Essa região apresenta como principais delimitadores concentrações próximas aos limites inferiores de concentração estudados para sílica (20 ppm) e cálcio (50 ppm), concentrações intermediárias de hidróxido de cálcio (~150 ppm) e elevadas concentrações de magnésio (100 ppm) e carbonato de sódio (850 ppm).

Por fim, novos trabalhos devem ser realizados a fim de se investigar o efeito de ânions, como carbonato e sulfato, e de outros cátions polivalentes, como ferro e alumínio, sobre ambos os processos (polimerização e precipitação). A investigação e caracterização dos sólidos formados durante a precipitação também se faz necessária de modo a ajudar a esclarecer o mecanismo de remoção da sílica da solução. Além disso, seria ainda interessante analisar a recuperação de água do efluente tratado a fim de se verificar a eficácia da remoção de sílica e cálcio nos processos de recuperação de água. Esta avaliação pode não só elucidar se a coprecipitação do cálcio e da sílica é vantajosa para os processos de recuperação de água, mas pode ajudar na escolha do agente precipitante e arranjo de processo.

REFERÊNCIAS

- ABES - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. **Perdas em sistemas de abastecimento de água: diagnóstico, potencial de ganhos com sua redução e propostas de medidas para o efetivo combate**. Rio de Janeiro. Disponível em: <www.abes-sp.org.br/arquivos/perdas.pdf>.
- AL-REHAILI, A. M. Comparative chemical clarification for silica removal from RO groundwater feed. **Desalination**, v. 159, n. 1, p. 21–31, set. 2003. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916403900427>>.
- AMORIM, R. da S. Abastecimento de água de uma refinaria de petróleo - Caso Replan. p. 193, 2005.
- ANA. **GEO Brazil Water Resources**. Brasília: ANA, 2007. Disponível em: <[http://arquivos.ana.gov.br/wfa/sa/GEO Brasil Recursos Hídricos - Executive Summary.pdf](http://arquivos.ana.gov.br/wfa/sa/GEO%20Brasil%20Recursos%20H%C3%ADricos%20-%20Executive%20Summary.pdf)>.
- ANA — **Agência Nacional de Águas**. Disponível em: <<http://www3.ana.gov.br/portal/ANA>>. Acesso em: 18 ago. 2019.
- ANP. **Anuário estatístico brasileiro**. Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/anuario-estatistico/2019/2019-anuario-versao-impressao.pdf>>.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. Baltimore: Port City Press, 2005.
- ASANO, T. U. of C. at D. et al. **Water Reuse: Issues, Technologies, and Applications**. 1st. ed. New York: McGraw-Hill, 2007.
- ASTM. **Manual on Industrial Water and Industrial Waste Water**. 2nd. ed. Philadelphia: American Society for Testing Materials, 1960.
- BAGAJEWICZ, M. A review of recent design procedures for water networks in re neries and process plants. **Chemical Engineering**, v. 24, p. 2093–2113, 2000.
- BENNETT, A. J. Environmental consequences of increasing production: Some current perspectives. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 82, n. 1–3, p. 89–95, 2000.
- BOX, G. E.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. **Statistics for Experimenters**. 2º ed. New Jersey: Wiley, 2005.

BRAUN, G. et al. Investigations of silica scaling on reverse osmosis membranes. **Desalination**, v. 250, n. 3, p. 982–984, jan. 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.086>>.

BRESCIANI, A. E. **ANÁLISE DO PROCESSO DE DESSALGAÇÃO DE PETRÓLEO. OTIMIZAÇÃO DO USO DE ÁGUA**. 2009. Universidade de São Paulo, 2009.

CHAUDHURI, U. R. **Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering**. New York: CRC Press, 2011.

COB, S. S. et al. Silica and silicate precipitation as limiting factors in high-recovery reverse osmosis operations. **Journal of Membrane Science**, v. 423–424, p. 1–10, dez. 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738812005534>>.

CONCEIÇÃO, V. M. da. **AVALIAÇÃO DA DESFLUORETAÇÃO DE ÁGUAS COM COAGULANTE DE Moringa oleifera LAM E DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS**. 2012. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2012. Disponível em: <<http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/503?mode=full>>.

CORADIN, T.; EGLIN, D.; LIVAGE, J. The silicomolybdic acid spectrophotometric method and its application to silicate / biopolymer interaction studies. **Journal of Spectroscopy**, v. 18, p. 567–576, 2004.

DARTON, E. G. RO plant experiences with high silica waters in the Canary Islands. **Desalination**, v. 124, n. 1–3, p. 33–41, 1999.

DAVIS, M. L.; CORNWELL, D. A. **Introduction to Environmental Engineering**. 3rd. ed. Boston: McGraw-Hill, 1998.

DEN, W.; WANG, C.-J. Removal of silica from brackish water by electrocoagulation pretreatment to prevent fouling of reverse osmosis membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 59, n. 3, p. 318–325, mar. 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586607003048>>.

DONALDSON, E. C.; CHILINGARIAN, G. V.; YEN, T. F. **Enhanced Oil Recovery, I Fundamentals and Analyses**. New York: Elsevier, 1985.

EIKENBERG, J. On the problem of silica solubility at high pH. **Tech. Ber. Nagra**, n. July 1990, p. 1015–2636, 1990.

FAO-AQUASTAT. **Infographics on water resources and uses**. Disponível em: <http://www.fao.org/nr/water/aquastat/infographics/Clouds_eng.pdf>. Acesso em: 22 jan. 2020.

FAO. **AQUASTAT DATABASE**. Disponível em:

<<http://www.fao.org/nr/water/aquastat/data/query/index.html?lang=en>>. Acesso em: 22 abr. 2019.

FILHO, E. R. P. **Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados**. São Carlos: EdUFSCar, 2018.

GABELICH, C. J. et al. High-recovery reverse osmosis desalination using intermediate chemical demineralization. **Journal of Membrane Science**, v. 301, n. 1–2, p. 131–141, 2007.

GALLUP, D. L. Aluminum silicate scale formation and inhibitor (2): Scale solubilities and laboratory and field inhibition tests. **Geothermics**, v. 27, n. 4, p. 485–501, 1998.

GEORGE, D. E. Prediction of silica scale formation in RO systems. **Desalination**, v. 47, n. 1–3, p. 161–169, maio 1983. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0011-9164\(83\)87069-6](http://dx.doi.org/10.1016/0011-9164(83)87069-6)>.

GORNI-PINKESFELD, O. et al. Hybrid electrolysis–crystallization system for silica removal from aqueous solutions. **Desalination**, v. 407, p. 41–45, abr. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2016.12.014>>.

ILER, R. K. **The Colloid Chemistry of Silica and Silicates**. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1955.

ILER, R. K. **The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica**. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1979.

KOO, T.; LEE, Y. J.; SHEIKHOLESLAMI, R. Silica fouling and cleaning of reverse osmosis membranes. **Desalination**, v. 139, n. 1–3, p. 43–56, set. 2001. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916401002934>>.

KRAUSKOPF, K. B. Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 10, n. 1–2, p. 1–26, ago. 1956. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0016703756900096>>.

LATOUR, I.; MIRANDA, R.; BLANCO, A. Silica removal with sparingly soluble magnesium compounds. Part I. **Separation and Purification Technology**, v. 138, p. 210–218, dez. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.037>>.

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, n. 4, p. 3707–3717, 24 fev. 2016. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11356-015-5542-z>>.

- LAZAROVA, V.; BAHRI, A. **Water Reuse for Irrigation: Agriculture, Landscapes, and Turf Grass**. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- LEE, Y. W.; ANANTH, R.; GILL, W. N. Selection of a length scale in unconstrained dendritic growth with convection in the melt. **Journal of Crystal Growth**, v. 132, n. 1–2, p. 226–230, 1993.
- LEWIS, A. E. et al. **Industrial crystallization: Fundamentals and applications**. Cambridge: Cambridge University Press, 2015.
- MILNE, N. A. et al. Chemistry of silica scale mitigation for RO desalination with particular reference to remote operations. **Water Research**, v. 65, p. 107–133, nov. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.07.010>>.
- MOREIRA, R. H. **Desenvolvimento de um processo de reúso do efluente de refinaria baseado em sistema de osmose reversa combinado com precipitação**. 2017. Universidade de São Paulo, 2017.
- NETO, B. de B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 2nd. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2001.
- OREN, Y. et al. Pilot studies on high recovery BWRO-EDR for near zero liquid discharge approach. **Desalination**, v. 261, n. 3, p. 321–330, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.010>>.
- PORTO, K. F. **Estudo da remoção da sílica dissolvida para fins de pré-tratamento de sistemas com membranas**. 2014. Universidade Estadual da Paraíba, 2014.
- RAHARDIANTO, A. et al. 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, fev. 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738806007848>>.
- RIOYO, J. et al. Research on ‘ high-pH precipitation treatment ’ for RO concentrate minimization and salt recovery in a municipal groundwater desalination facility. **Desalination**, v. 439, n. April, p. 168–178, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.04.020>>.
- SAHACHAIYUNTA, P.; KOO, T.; SHEIKHOLESLAMI, R. Effect of several inorganic species on silica fouling in RO membranes. **Desalination**, v. 144, n. 1–3, p. 373–378, set. 2002. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916402003466>>.
- SATO, T. et al. Global, regional, and country level need for data on wastewater generation, treatment, and use. **Agricultural Water Management**, v. 130, p. 1–13, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.agwat.2013.08.007>>.

SCHOR, A. R. **RISCOS E ALTERNATIVAS PARA O ABASTECIMENTO DE ÁGUA EM UMA REFINARIA DE PETRÓLEO ESTUDO DE CASO: REFINARIA DUQUE DE CAXIAS - REDUC**. 2006. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

SHEIKHOLESLAMI, R. et al. Pretreatment and the effect of cations and anions on prevention of silica fouling. **Desalination**, v. 139, n. 1–3, p. 83–95, 2001.

SHEIKHOLESLAMI, R. et al. Some aspects of silica polymerization and fouling and its pretreatment by sodium aluminate, lime and soda ash. **Desalination**, v. 150, n. 1, p. 85–92, out. 2002. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916402009323>>.

SHEIKHOLESLAMI, R.; BRIGHT, J. Silica and metals removal by pretreatment to prevent fouling of reverse osmosis membranes. **Desalination**, v. 143, n. 3, p. 255–267, jun. 2002. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916402002643>>.

SHEIKHOLESLAMI, R.; TAN, S. Effects of water quality on silica fouling of desalination plants. **Desalination**, v. 126, n. 1–3, p. 267–280, nov. 1999. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916499001824>>.

THOMPSON, J. et al. Real-time direct detection of silica scaling on RO membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 528, n. January, p. 346–358, abr. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.01.027>>.

TOLKIEN, J. R. R. **O senhor dos anéis: a sociedade do anel**. 3ª ed. São Paulo: Martins Fontes, 2000.

UN-WWAP. **The United Nations World Water Development Report 3: Water in a Changing World**. Paris: UNESCO, 2009.

WOODS, D. R. **Process, Design and Engineering Practice**. first ed. New Jersey: Prentice-Hall, Inc, 1995.

ANEXO 1

DETERMINAÇÃO DE SÍLICA REATIVA

A seguir serão expostos os princípios, as principais causas de interferência e o procedimento experimental para a determinação da sílica reativa em solução. O seguinte procedimento é baseado nos procedimentos da ASTM(1960) e da APHA (2005) e no trabalho de Coradin e colaboradores(2004).

I. Princípio e interferências

- a) Princípio: Molibdato de amônio em pH em torno de 1,2 reage com sílica assim como com o fosfato presente em solução para formar heteropoliácidos. Ácido oxálico é adicionado a fim de destruir o ácido molibdofosfórico, mas não o ácido molibdossilícico. Mesmo que se saiba que íons fosfato não estão presentes na solução, a adição de ácido oxálico é altamente desejável e é etapa obrigatória no presente método. A solução de ácido molibdossilícico apresenta coloração amarelada, proporcional à concentração de sílica reativa. Na presença de um agente redutor, como o sulfito de sódio, o ácido molibdossilícico é reduzido à azul de heteropolio. A cor azul é mais intensa que a cor amarela, melhorando assim a sensibilidade do método (ASTM, 1960; APHA, 2005).
- b) Interferência: Como tanto aparatos como reagentes podem contribuir com sílica, evite o uso de vidraria sempre que possível e use reagentes com baixo teor de sílica. Além disso, a determinação de branco é fundamental para a correção da medida de sílica reativa presente. Por fim, taninos, grandes quantidades de ferro, cor, turbidez, sulfeto, e fosfato causam interferências. A adição de ácido oxálico elimina a interferência devida à presença de fosfato e reduz a interferência por taninos. Se necessário, use compensação fotométrica para cancelar interferências de cor e turbidez (APHA, 2005).

II. Reagentes

- a) Solução de molibdato de amônio: Dissolver 100 gramas de molibdato de amônio $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ em aproximadamente 750 ml de água destilada. Corrigir o pH

para a faixa 7 – 8 utilizando solução de hidróxido de sódio 4M e completar volume para 1 litro. Guardar em frasco de polietileno.

- b) Ácido clorídrico: Diluir 46,20 ml de ácido clorídrico (HCl) (1,17 g/ml, 37% HCl) em água destilada, completar o volume para um litro, a fim de produzir uma solução de HCL 2% (m/v). Guardar em frasco de polietileno.
- c) Solução de ácido oxálico: Dissolver 100 gramas de ácido oxálico ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) em água destilada, completar o volume para um litro. Guardar em frasco de polietileno.
- d) Solução de sulfito de sódio: Dissolver 170 gramas de sulfito de sódio (Na_2SO_3) em água destilada, completando o volume para 1 litro. Guardar em frasco de polietileno.
- e) Solução de sílica: Dissolver 4,732 gramas de metassilicato de sódio ($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$) em água destilada e completar para 1 litro. Guardar em frasco de polietileno.

III. Determinação da concentração

- a) Padrões: Cada mililitro da solução de sílica diluído para 1 litro de água resulta em uma solução com concentração de 1 ppm de SiO_2 . Prepare uma série de padrões com concentrações de sílica que cobrirão a concentração antecipada das amostras. Um mínimo de seis padrões é recomendado.
- b) Branco:
 - I. Para amostras transparentes o branco deve ser preparado utilizando-se 10 ml de água destilada e adicionando-se os reagentes descritos abaixo.
 - II. Para amostras coloridas, preparar o branco utilizando 10 ml da amostra, substituindo-se os 5 ml de molibdato de amônio por 5 ml de água destilada. Os demais reagentes deverão ser adicionados conforme abaixo.
- c) Procedimento:
 - I. Com o auxílio de uma pipeta volumétrica, tomar uma alíquota de 10 ml do branco e transferir para um béquer de 100 ml. Identificar como branco.
 - II. Proceder como no item anterior para as soluções padrão de sílica. Identificar cada béquer com a respectiva concentração.
 - III. Adicionar 10 ml do ácido clorídrico 2% e 1 ml do ácido oxálico 10% no branco e amostra. Homogeneizar.
 - IV. Adicionar 5 ml de molibdato de amônio 10% no branco e amostra. Homogeneizar e aguardar 1 minutos.

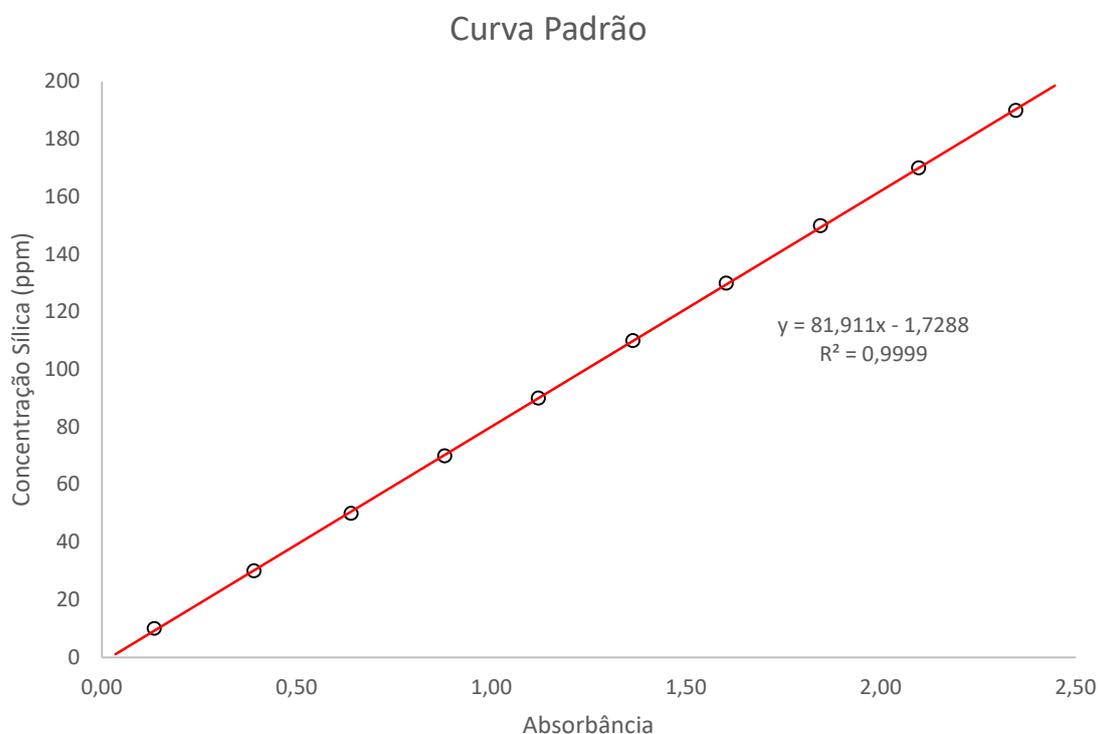
- V. Adicionar 10 ml de sulfito de sódio 17% no branco e amostra. Homogeneizar e aguardar 5 minutos.
- VI. Acertar o comprimento de onda no espectrofotômetro para 815 nm.
- VII. Transferir o branco para uma cubeta de 1 cm de caminho óptico e zerar o equipamento.
- VIII. Transferir a amostra para a cubeta de 1 cm de caminho óptico e proceder a leitura da absorbância.
- IX. A determinação da concentração de sílica na amostra (em ppm) deve ser feita com base na curva de calibração confeccionada a partir das soluções padrão de sílica.

APÊNDICE 1

CURVA PADRÃO PARA SÍLICA REATIVA

Antes de se dar início à realização dos ensaios de polimerização foi preciso elaborar uma curva de calibração para o método espectrofotométrico do azul de sílico-molibdênio que relacionasse a absorbância com a concentração de sílica em solução. Para tanto se utilizou a solução padrão de silicato de sódio (1000 ppm), preparada conforme mencionado no Anexo 1. A solução estoque foi diluída, a fim de se obter soluções com concentrações variando de 10 a 190 ppm, que foram então tratadas de acordo com o método do sílico-molibdênio e tiveram as respectivas absorbâncias medidas em espectrofotômetro CARY 50 Probe. Diversas tomadas de dados foram realizadas a fim de se verificar a reprodutibilidade do método e a variação das mesmas para cada concentração utilizada. A tabela que segue apresenta as medidas realizadas assim como as médias e seus respectivos desvios para cada uma das concentrações escolhidas.

Ao plotar as absorbâncias medidas pela concentração foi possível construir a curva de calibração, conforme abaixo, obtendo a correlação entre absorbância e a concentração de sílica reativa.



Observação	[SiO ₂] (ppm)	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	Média	Desv. Pad.
1	10	0,1343	0,1322	0,1379	0,1317	0,1332	0,1373	0,1381	0,1353	0,1353	0,1339	0,1349	0,2288%
2	30	0,3886	0,3852	0,3814	0,3830	0,3861	0,3967	0,3942	0,3997	0,3953	0,3947	0,3905	0,6391%
3	50	0,6301	0,6400	0,6155	0,6288	0,6377	0,6535	0,6445	0,6561	0,6400	0,6480	0,6394	1,2254%
4	70	0,8264	0,8727	0,8714	0,8577	0,8694	0,8958	0,8931	0,9198	0,8941	0,9021	0,8803	2,6461%
5	90	1,0995	1,0734	1,1043	1,0899	1,1080	1,1331	1,1433	1,1732	1,1418	1,1374	1,1204	3,0202%
6	110	1,3322	1,3403	1,3219	1,3121	1,3582	1,3882	1,3762	1,4187	1,4059	1,3775	1,3631	3,6101%
7	130	1,5710	1,5810	1,5474	1,5404	1,6058	1,6201	1,6204	1,6684	1,6419	1,6322	1,6029	4,1852%
8	150	1,7955	1,8041	1,7400	1,7757	1,8615	1,8873	1,8304	1,9282	1,9191	1,9032	1,8445	6,4998%
9	170	2,0366	2,0927	2,0436	2,0085	2,1022	2,1833	2,0674	2,2112	2,1291	2,0967	2,0971	6,3921%
10	190	2,2701	2,2837	2,2214	2,2623	2,3560	2,4120	2,3046	2,4319	2,4652	2,4563	2,3464	8,9502%

APÊNDICE 2

EXEMPLO DE MATRIZ X

Abaixo é apresentada uma matriz X completa para um planejamento fatorial 2^3 com pontos axiais e repetição do ponto central.

b0	b1	b2	b3	b11	b22	b33	b12	b13	b23	b123
1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1
1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1
1	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1
1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1
1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1
1	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1	-1
1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	-1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	1,6818	0	0	2,828451	0	0	0	0	0	0
1	-1,6818	0	0	2,828451	0	0	0	0	0	0
1	0	1,6818	0	0	2,828451	0	0	0	0	0
1	0	-1,6818	0	0	2,828451	0	0	0	0	0
1	0	0	1,6818	0	0	2,828451	0	0	0	0
1	0	0	-1,6818	0	0	2,828451	0	0	0	0

APÊNDICE 3

EXEMPLO DE CONSTRUÇÃO DAS SUPERFÍCIES DE RESPOSTA NO MATLAB

```
% Código para geração de gráficos de planejamento experimental quando se
% analisam 4 variáveis. A ideia é usar a função trisurf que permite o uso
% de vetores para fazer o plot de uma superfície em vez de mesh ou surf em
% que é preciso de uma matriz
```

```
Function precipitação_NaOH
% Limpeza da memória do Matlab
close all
clear all
clc

% Criação de vetores das variáveis sio, ca, mg e naoh
sio=linspace(-1.5,1.5,20);
ca=linspace(-1.25,1.25,20);
mg=linspace(-1.22,1.22,20);
naoh=linspace(-2.3784,2.3784,20);

% Criando um grid 4x4 para cálculo da resposta Z
[SiO,Ca,Mg,NaOH]=ndgrid(sio,ca,mg,naoh);

% Cálculo da resposta Z
Z = 100*(0.736573 + 0.035121*Ca + 0.185268*Mg + 0.101148*NaOH -
0.15659*SiO.*SiO - 0.07496*SiO.*Mg + 0.087333*SiO.*NaOH);

% Transformando o grid 4x4 em vetores
cont=1;
for i=1:20
    for j = 1:20
        for l = 1:20
            for k=1:20
                Xp(cont,:) = [SiO(i,j,l,k) Ca(i,j,l,k) Mg(i,j,l,k)
                NaOH(i,j,l,k)];
                Zp(cont,1) = Z(i,j,l,k);
                cont=cont+1;
            end
        end
    end
end

% Salvando os vetores das variáveis X e resposta Z
save('vetores_variaveis.txt','Xp','-ascii')
save('vetor_resposta.txt','Zp','-ascii')

% Fazendo o plot da resposta em função das variáveis 2 a 2
leg = {'Sílica','Cálcio','Magnésio','Hidróxido de sódio'}; % legenda dos
eixos x e y
cont = 1;
```

```
for i =1:4
    for j=i:4
        if i~=j
            figure(cont)
            T=delaunay(Xp(:,i),Xp(:,j));
            trisurf(T,Xp(:,i),Xp(:,j),Zp);
            cont=cont+1;
            xlabel(leg{i})
            ylabel(leg{j})
            zlabel('% remoção de sílica')
        end
    end
end
end
```