

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

**Recuperação da água de concentrado salino de eletrodialise reversa  
por cristalização visando seu reuso na indústria**

Autora: Emily Mayer de Andrade Becheleni  
Orientadora: Prof<sup>a</sup> Sônia Denise Ferreira Rocha

Março/2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Emily Mayer de Andrade Becheleni

Recuperação da água de concentrado salino de eletrodialise reversa por  
cristalização visando seu reuso na indústria

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da  
Escola de Engenharia da Universidade Federal de  
Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção  
do Grau de Doutora em Engenharia Metalúrgica,  
Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral  
Orientadora: Prof<sup>a</sup> Sônia Denise Ferreira Rocha.

Belo Horizonte  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Escola de Engenharia

2015

B391r

Becheleni, Emily Mayer de Andrade.

Recuperação da água de concentrado salino de eletrólise reversa por cristalização visando seu reuso na indústria [manuscrito] / Emily Mayer de Andrade Becheleni. – 2015.

xxi, 166 f., enc.: il.

Orientadora: Sônia Denise Ferreira Rocha.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 141-166.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia metalúrgica -Teses. 2. Tecnologia mineral -Teses. 3. Água - Reutilização - Teses. 4. Dessalinização da água - Teses. 5. Cristalização -Teses. 6. Precipitação (Química) – Teses. I. Rocha, Sônia Denise Ferreira. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669(043)

À minha mãe, de quem, com muito amor, recebi as primeiras lições educativas.

## **Agradecimentos**

O autor agradece a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho e, em particular:

A Deus por me proporcionar esta oportunidade de crescimento e aprendizado.

À minha irmã Isabel, ao meu pai e ao meu esposo que apoiam e incentivam a continuidade dos meus estudos.

À estimada Professora Sônia Denise Ferreira Rocha, amiga e paciente, por acreditar na minha capacidade e contribuir intensamente na minha qualificação.

Aos Professores Marcelo Martins Seckler, Emílio Osório Neto e Ricardo Perobelli Borba pela dedicação incansável e suporte na parte de processos, analítica e das simulações, respectivamente.

À querida amiga Andréia, pelo atendimento atencioso nas análises de difração de raios x no Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG e ao seu apoio e incentivo como Coordenadora nas Faculdades Kennedy, onde tenho a oportunidade de aprender ainda mais lecionando.

À Unidade de Cristalização e Precipitação da Universidade da Cidade do Cabo, em especial ao Dr. Marcos Rodriguez Pascual, pela viabilização e orientação do doutorado sanduíche. Aos meus amigos sul-africanos Vuyiswa, Lucia, Edward e Dereck pelo companheirismo e acolhimento na Cidade do Cabo.

Às equipes do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes) por financiar o projeto de pesquisa “Avaliação da Cristalização de Sais de Salmouras em Escala de Laboratório, Planejamento de Teste e Análises Químicas em Apoio aos Estudos de Evaporação/Cristalização de Efluentes na Indústria de Petróleo”. Também agradeço toda a equipe da Refinaria Gabriel Passos – REGAP, por nos receber

com carinho na unidade e por toda dedicação nos trabalhos referentes à planta piloto, além de conceder o efluente estudado.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-graduação em Engenharia, Metalúrgica, Materiais e de Minas (PPGEM) da UFMG pelo ensino e atendimento.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pelo provimento das análises microscópicas e ao departamento de engenharia sanitária e ambiental da UFMG, em especial à Lucilaine, pelo atendimento durante as análises quantitativas de carbono orgânico dissolvido e nitrogênio total.

Aos alunos de iniciação científica Mariana, Carlos e André bem como os estagiários técnicos, Igor, Mayara e Débora pelo auxílio no laboratório. Aos meus colegas da pós-graduação Elbert, Patrícia Lopes, Patrícia Mesquita, Alexandre e Daniela pelos momentos de estudo e discussões durante o curso.

À FAPEMIG, CAPES e CNPQ pelo suporte financeiro que viabilizou a pesquisa.

## Sumário

### Conteúdo

Capítulo 1. Contextualização e Justificativa.....	1
1.1.Estrutura do trabalho .....	5
1.2. Referências Bibliográficas.....	7
Capítulo 2. Objetivos .....	10
Capítulo 3. Origem e Caracterização do Efluente .....	11
3.1. Refinaria Gabriel Passos (REGAP).....	11
3.2. Unidades de Refino .....	11
3.3. Origem do Efluente, Concentrado da EDR (CEDR).....	15
3.4. Metodologia da Caracterização do CEDR .....	20
3.5. Referências Bibliográficas.....	25
Capítulo 4. A Cristalização Evaporativa na Recuperação de Água de Concentrado Salino Produzido por Eletrodialise Reversa .....	28
4.1. Introdução.....	28
4.2. Materiais e Métodos .....	31
4.4. Conclusões.....	54
4.5. Referências Bibliográficas.....	55
Capítulo 5. Efeito do Fenol na Cristalização do Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e Gelo por Cristalização Eutética por Congelamento.....	59
5.1. Introdução.....	59
5.2. Materiais e Métodos .....	62
5.3. Resultados e Discussão.....	65
5.4. Conclusões.....	90
5.5. Referências Bibliográficas.....	92

Capítulo 6. Pré-tratamento do Concentrado de Eletrodialise Reversa para Remoção de Sais Potencialmente Incrustantes.....	96
6.1. Introdução.....	96
6.2. Materiais e Métodos .....	100
6.2.1. Cristalização Eutética por Congelamento (CEC) .....	100
6.2.2. Precipitação.....	101
6.3. Resultados e Discussão.....	103
6.3.1. Cristalização Eutética por Congelamento (CEC) .....	103
6.3.2. Precipitação.....	114
6.4. Conclusões.....	133
6.5. Referências Bibliográficas.....	135
Capítulo 7. Conclusão Geral.....	137
Capítulo 8. Contribuições Científicas Originais ao Conhecimento.....	139
Publicações .....	140
Anexo I – Interpretação dos difratogramas de raios X .....	141
Anexo II - Curvas de distribuição de tamanho dos cristais .....	142
Anexo III – Difratogramas dos ensaios de precipitação .....	154



### Lista de Figuras

Figura 3.1. Fluxograma geral das unidades de processo da Refinaria Gabriel Passos. Fonte: Szklo, 2005 (adaptado). .....	14
Figura 3.2. Etapas de tratamento existente e em estudo da Estação de Tratamento de Despejo Industrial. Fonte: Santiago, 2010 (adaptado). .....	16
Figura 4.1. Fluxograma do sistema operacional da cristalização evaporativa.....	31
Figura 4.2. Montagem do sistema de cristalização evaporativa. (1) manta aquecedora, (2) reator, (3) termômetro, (4) alimentador, (5) condensador, (6) controlador de temperatura e (7) estoque do condensado. ....	32
Figura 4.3. Variação da taxas de evaporação do sistema de cristalização evaporativa utilizando o CEDR. ....	39
Figura 4.4. Sólidos totais dissolvidos no licor mãe e no condensado obtidos na evaporação e cristalização do CEDR-1 (experimento 1). ....	40
Figura 4.5. Concentrações de COD, CI e NT da água mãe do experimento 1 (CEDR-1). .....	41
Figura 4.6. Concentrações de COD, CI e NT do condensado do experimento 1 (CEDR-1). ....	41
Figura 4.7. Concentrado da EDR (1), licor mãe concentrado 2 vezes (2), 5 vezes (3), 10vezes (4) e após secura total (5). ....	44
Figura 4.8. Formação de incrustações nas paredes e no fundo do cristalizador ao final dos ensaios. ....	45
Figura 4.9. Produto sólido produzido no experimento 1, após secagem (esquerda) e imagem dos cristais por meio de lupa com aumento de 40x (direita). ....	45
Figura 4.10. Difratoograma de raios X do sólido produzido no experimento 1. ....	47
Figura 4.11. Difratoograma de raios X do sólido produzido no experimento 2. ....	49
Figura 4.12. Imagem de elétrons secundários obtida dos cristais do experimento1.....	50
Figura 4.13. Imagem de elétrons secundários (esquerda) obtida dos cristais do experimento1 com a EDS associada (direita), revelando a presença de compostos portadores de enxofre e cálcio. ....	51

Figura 4.14. Imagem de elétrons retroespalhados (esquerda) obtida dos cristais do experimento1 com a EDS associada (direita), revelando a presença de composto de bário. ....	51
Figura 5.1. Esquema e foto da montagem do sistema de cristalização eutética de congelamento. (1) cristizador encamisado; (2) resfriador; (3) impelidor; (4) termômetros; (5) fonte de luz branca; (6) janela óptica; (7) câmera digital; (8) sala com temperatura controlada. ....	64
Figura 5.2. Simulação da cristalização no sistema binário (SB) pelo OLI software. ....	67
Figura 5.3. Simulação da cristalização no sistema binário com fenol (SBF) pelo OLI software.....	67
Figura 5.4. Morfologia dos cristais de gelo durante a cristalização eutética por congelamento dos experimentos SB e SBF. ....	69
Figura 5.4. Morfologia dos cristais de gelo durante a cristalização eutética por congelamento dos experimentos SB e SBF (continuação). ....	70
Figura 5.5. Morfologia dos cristais de sal durante a cristalização eutética por congelamento dos experimentos SB e SBF. ....	71
Figura 5.6. Difratoograma dos sais obtidos durante a cristalização eutética por congelamento dos experimentos SB e SBF. ....	73
Figura 5.7. Distribuição dos tamanhos dos cristais de gelo dos experimentos SB (A) e SBF (B). ....	75
Figura 5.8. Comparação das curvas de distribuição de tamanho para os cristais de gelo na presença e ausência de fenol. ....	76
Figura 5.9. Distribuição de tamanho de cristais de gelo pelo modelo GGS. ....	77
Figura 5.10. Distribuição de tamanho de cristais de gelo pelo modelo RR.....	77
Figura 5.11. Curvas de DTC de gelo, ausência (A) e presença de fenol (B), ajustadas ao modelo Rosin-Rammler. ....	79
Figura 5.12. Distribuição dos tamanhos médios dos cristais de gelo para SB e SBF.....	80
Figura 5.13. Distribuição dos tamanhos dos cristais de sal dos experimentos SB (A) e SBF (B). ....	81

Figura 5.14. Comparação das curvas de distribuição de tamanho para os cristais de sulfato de sódio na presença e ausência de fenol.....	82
Figura 5.15. Distribuição de tamanho de cristais de sulfato de sódio pelo modelo GGS. ....	82
Figura 5.16. Distribuição de tamanho de cristais de sulfato de sódio pelo modelo RR. ....	83
Figura 5.17. Curvas de DTC de gelo, ausência (A) e presença de fenol (B) ajustadas ao modelo Rosin-Rammler.....	84
Figura 5.18. Distribuição dos tamanhos médios dos cristais de sal para SB e SBF. ....	85
Figura 5.19. Efeito do fenol na dissolução do sulfato de sódio a $-2^{\circ}\text{C}$ e $5^{\circ}\text{C}$ .....	86
Figura 5.20. Cristais de sulfato de sódio aderidos à superfície do gelo durante os experimentos SB (esquerda) e SBF (direita). ....	90
Figura 6.1. Diagrama de especiação para o carbonato. ....	98
Figura 6.2. Temperaturas de cristalização dos sais presentes na SS indicados na simulação por OLI. ....	104
Figura 6.3. Temperaturas de cristalização do gelo e do sal durante resfriamento da solução sintética. ....	104
Figura 6.4. Cristais de gelo (esquerda) e cristais dos sais (direita) obtidos por CEC da solução sintética. ....	106
Figura 6.5. Cristais de gelo obtidos por CEC da solução sintética após 1h (esquerda) e 4h de crescimento (direita). ....	106
Figura 6.6. Cristais de gelo obtidos por CEC da sistema binário (SB) após 1h (esquerda) e 4h de crescimento (direita).....	107
Figura 6.7. Separação entre gelo e sais cristalizados por CEC nos sistemas binário (esquerda) e sintético (direita). ....	108
Figura 6.8. Cristais de sal cristalizado durante a cristalização eutética por congelamento do sistema sintético.....	109
Figura 6.9. Difratoograma do sal I e picos correspondentes. ....	110
Figura 6.10. Difratoograma do sal II e picos correspondentes. ....	112

Figura 6.11. Incrustação do gelo nas paredes internas do reator (esquerda) e vista superior da crosta de gelo (direita) formada durante cristalização eutética por congelamento.....	114
Figura 6.12. Massa de sólido precipitado em função da dosagem dos alcalinizantes e pH.....	116
Figura 6.13. Variação de sólidos totais dissolvidos em função da dosagem de alcalinizante.....	117
Figura 6.14. Variação da concentração do COD e CI após adição de $\text{Ca(OH)}_2$ .....	118
Figura 6.15. Variação da concentração do COD e CI após adição de NaOH. ....	118
Figura 6.16. Variação do pH durante precipitação com $\text{Ca(OH)}_2$ .....	121
Figura 6.17. Variação do pH durante precipitação com NaOH. pH inicial do CEDR: 7,62. ....	122
Figura 6.18. Imagens de elétrons secundários obtidas dos precipitados formados pelas adições de 200 (a), 400 (b), 600 (c) e 900 mg/L (d) de $\text{Ca(OH)}_2$ .....	125
Figura 6.19. Imagens de elétrons retroespalhados obtidas dos precipitados formados pelas adição de 400mg/L de $\text{Ca(OH)}_2$ . ....	126
Figura 6.20. Imagem de elétrons retroespalhados e correspondentes análises por MEV de pontos específicos dos sólidos precipitados com (a) 200mg/L, (b) 400mg/L, (c) 600mg/L e (d) 900mg/L de $\text{Ca(OH)}_2$ .....	128
Figura 6.21. Imagens de elétrons secundários e retroespalhados obtidas dos precipitados formados pelas adições de 200 (a), 400 (b), 600 (c) e 900 mg/L (d) de NaOH. ....	129
Figura 6.22. Imagem de elétrons retroespalhados e correspondentes análises por MEV de pontos específicos dos sólidos precipitados com (a) 200mg/L (b) 400mg/L, (c) 600mg/L e (d) 900mg/L de NaOH. ....	130
Figura 6.23. Imagem de elétrons retroespalhados do precipitado na adição de 200mg/L de NaOH. ....	131
Figura AII.1. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na ausência de fenol com 5 min de crescimento. ....	142

Figura AII.2. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na ausência de fenol com 10 min de crescimento. ....	143
Figura AII.3. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na ausência de fenol com 20 min de crescimento. ....	143
Figura AII.4. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na ausência de fenol com 30 min de crescimento. ....	144
Figura AII.5. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na ausência de fenol com 60 min de crescimento. ....	144
Figura AII.6. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na ausência de fenol com 120 min de crescimento. ....	145
Figura AII.7. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na ausência de fenol com 180 min de crescimento. ....	145
Figura AII.8. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na ausência de fenol com 240 min de crescimento. ....	146
Figura AII.9. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na ausência de fenol com 300 min de crescimento. ....	146
Figura AII.10. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na presença de fenol com 5 min de crescimento. ....	147
Figura AII.11. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na presença de fenol com 10 min de crescimento. ....	147
Figura AII.12. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na presença de fenol com 20 min de crescimento. ....	148
Figura AII.13. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na presença de fenol com 30 min de crescimento. ....	148
Figura AII.14. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na presença de fenol com 60 min de crescimento. ....	149
Figura AII.15. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na presença de fenol com 120 min de crescimento. ....	149

Figura AII.16. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na presença de fenol com 180 min de crescimento. ....	150
Figura AII.17. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na presença de fenol com 240 min de crescimento. ....	150
Figura AII.18. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na presença de fenol com 300 min de crescimento. ....	151
Figura AII.19. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de sal na ausência de fenol após 180 min da adição de sementes de gelo. ....	151
Figura AII.20. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de sal na ausência de fenol após 240 min da adição de sementes de gelo. ....	152
Figura AII.21. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de sal na ausência de fenol após 300 min da adição de sementes de gelo. ....	152
Figura AII.22. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de sal na presença de fenol após 210 min da adição de sementes de gelo. ....	153
Figura AII.23. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de sal na presença de fenol após 240 min da adição de sementes de gelo. ....	153
Figura AIII.1. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 200mg/L de $\text{Ca(OH)}_2$ . ....	155
Figura AIII.2. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 400mg/L de $\text{Ca(OH)}_2$ . ....	156
Figura AIII.3. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 600mg/L de $\text{Ca(OH)}_2$ . ....	157
Figura AIII.4. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 700mg/L de $\text{Ca(OH)}_2$ . ....	158
Figura AIII.5. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 800mg/L de $\text{Ca(OH)}_2$ . ....	159
Figura AIII.6. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 900mg/L de $\text{Ca(OH)}_2$ . ....	160

Figura AIII.7. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 200mg/L de NaOH.....	161
Figura AIII.8. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 400mg/L de NaOH.....	162
Figura AIII.9. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 600mg/L de NaOH.....	163
Figura AIII.10. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 700mg/L de NaOH.....	164
Figura AIII.11. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 800mg/L de NaOH.....	165
Figura AIII.12. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 900mg/L de NaOH.....	166

### Lista de Tabelas

Tabela III.1. Produtos da unidade de destilação atmosférica e respectivas temperaturas de ebulição. ....	12
Tabela III.2. Padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos segundo Resolução 403/2011 do CONAMA e a deliberação normativa do estado de MG (DN-COPAM/CERH-MG 01/2008). ....	18
Tabela III.3. Métodos de análise utilizados para caracterização do efluente.....	21
Tabela III.4. Características químicas e físico-químicas do CEDR .....	22
Tabela IV.1. Características químicas e físico-químicas dos CEDRs. ....	35
Tabela IV.3. Sequência de cristalização das fases para o CEDR-1 em função das frações evaporadas simulada pelo software OLI (Grippe <i>et.al.</i> , 2012). ....	37
Tabela IV.4. Sequência de cristalização dos sais para o CEDR-2, simulado pelo software PHREEQC. ....	38
Tabela IV.6. Composição dos condensados dos experimentos 1 e 2, águas de torres de resfriamento petroquímicas, segundo Machado (2008) e van Limpt e van der Wal (2014). ....	43
Tabela V.1. Massa dos produtos recuperados após os experimentos SB e SBF com os respectivos dados estatísticos.....	66
Tabela V.2. Expressões dos ajustes lineares das curvas de distribuição de tamanho dos cristais de gelo obtidas pelo modelo RR.....	78
Tabela V.3. Expressões dos ajustes lineares das curvas de distribuição de tamanho dos cristais de sulfato de sódio obtidas pelos modelos GGS e RR. ....	83
Tabela V.4. Concentração do sulfato de sódio na presença de fenol com cinco dias de condicionamento. ....	87
Tabela V.5. Taxas de crescimento e nucleação calculadas para os cristais de gelo e sal durante SB e SBF.....	88
Tabela V.6. Pureza do gelo baseada na concentração remanescente de sulfato de sódio e fenol antes e depois lavagem com água destilada.....	89



Tabela VI.1. Massa dos produtos recuperados após cristalização da solução sintética com os respectivos dados estatísticos. ....	105
Tabela VI.2. Comparação da composição química do gelo e alimentação do cristalizador.....	107
Tabela VI.3. Massas dos precipitados e pH obtidos pela simulação pelo software PHREEQC e experimentalmente.....	115
Tabela VI.4. Comparação entre a composição química do efluente antes e após a adição dos alcalinizantes. ....	119
Tabela VI.5. Frações removidas de Ca, Mg, Ba e Sr em função da dosagem dos alcalinizantes.....	120
Tabela VI.6. Quantidade dos sólidos precipitados na adição de $\text{Ca(OH)}_2$ e NaOH previstos pelo na simulação. ....	123
Tabela VI.7. Índices de saturação obtidos pela simulação com PHREEQC. ....	124
Tabela VI.8. Fases identificadas nos sólidos precipitados em função da dosagem dos alcalinizantes.....	132
Tabela AI. Relação de símbolos, fases mineralógicas e números das fichas de identificação utilizados nas interpretações dos difratogramas de raios X. ....	141

## Lista de Notações

- ANP – Agência Nacional do Petróleo  
BTX – Benzeno, tolueno e xileno  
CEC – Cristalização eutética por congelamento  
CEDR – Concentrado da eletrodialise reversa  
CI – Carbono inorgânico  
COD – Carbono orgânico dissolvido  
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente  
*d* - Tamanho dos cristais  
DBO – Demanda bioquímica de oxigênio  
DQO – Demanda química de oxigênio  
DRX - Difração de raios X  
DTC – Distribuição dos tamanhos dos cristais  
EAA - Espectrometria de Absorção Atômica  
EAU – Emirados Árabes Unidos  
EDR – Eletrodialise reversa  
EDS – Espectrometria dispersiva de energia  
EPA – Agência de proteção ambiental  
ETA – Estação de tratamento de água  
ETDI – Estação de tratamento de despejo industrial  
*F(d)* - Função de distribuição  
G – Taxa de crescimento dos cristais  
GGS - Gates-Gaudin-Schuhmann  
GLP – Gás liquefeito de petróleo  
*l* - Tamanho médio dos cristais  
 $L_{Max}$  - Tamanho médio máximo dos cristais  
*m* - Constante de distribuição do tamanho dos cristais  
 $m_c$  - Massa de cristais  
MMA – Ministério do Meio Ambiente  
N – Taxa de nucleação  
NT – Nitrogênio total

QAV – Querosene de aviação

REGAP – Refinaria Gabriel Passos

RR - Rosin-Rammler

SB – Sistema binário

SBF- Sistema binário com fenol

STD – Sólidos totais dissolvidos

$T_{\text{batelada}}$  - Tempo de duração da batelada

S – Supersaturação

$C_A$  - Concentração da espécie A

$C_B$  - Concentração da espécie B

$K_a$  - Constante de equilíbrio

x e y - Coeficientes estequiométricos das espécies A e B, respectivamente.

Letras gregas:

$\alpha$  - Fator forma

$\rho_c$  - Densidade dos cristais

## Resumo

A redução da disponibilidade de água tem-se agravado ao longo dos últimos anos aumentando assim, a necessidade de minimizar seu consumo, recuperando águas de processo para reutilizá-las nas indústrias. Visando a recuperação da água, as técnicas cristalização evaporativa, cristalização eutética por congelamento e precipitação foram utilizadas para tratamento do concentrado proveniente de unidade piloto de eletrodialise reversa.

Na cristalização evaporativa, em escala de laboratório, foi possível obter água com qualidade compatível ao reuso em torres de resfriamento e caldeiras. Neste estudo, o tratamento do concentrado salino da eletrodialise por meio da cristalização evaporativa, possibilitou a remoção de uma mistura de sais (sulfato de cálcio, sulfato de bário e carbonato de cálcio), principais responsáveis por incrustações também identificadas durante o processo, e água recuperada com qualidade compatível aos limites máximos exigidos para o reuso em torres de resfriamento e caldeiras (8mg/L de  $\text{CaCO}_3$ , 1,6mg/L de Ca, 0,04mg/L de Mg, cloreto de 6mg/L, sulfato menor que 10mg/L e sólidos totais dissolvidos de 23mg/L). Com isso, pode-se obter uma redução do volume de efluente comumente disposto em lagoas e, além disso, o resíduo sólido produzido foi indicado à Resíduo Não-Perigoso Classe IIA, não inerte, segundo a NBR 10004, mas ainda dependente de classificação final. Foram identificados possíveis problemas como incrustação de carbonatos e sulfatos nas paredes do cristalizador, além da formação de espuma durante a cristalização. Estas ocorrências indesejáveis podem ser esperadas no funcionamento em escala piloto, e sugerem estudos de remoção prévia destes compostos.

Foi estudado o efeito da contaminação de compostos orgânicos solúveis em água, tal como o fenol, durante a cristalização eutética por congelamento de uma solução sintética com características do concentrado da eletrodialise reversa. A presença do fenol promoveu o crescimento dos cristais e alterou suavemente a dissolução e a temperatura eutética de congelamento do sulfato de sódio.

Também, foram avaliados os desempenhos da cristalização eutética por congelamento e precipitação como alternativas para o pré-tratamento do concentrado da eletrodialise reversa. Apesar de a cristalização eutética por congelamento consumir menos energia do que a evaporativa, seu desempenho foi comprometido pela dificuldade de separação dos sólidos formados e ocasionou a recuperação de água sem pureza mínima necessária ao reuso. Entretanto, mostrou-se promissora na separação simultânea dos sais sulfato de cálcio e sulfato de sódio. Na precipitação alcalina, foram estudados dois alcalinizantes, NaOH e  $\text{Ca(OH)}_2$ . O melhor desempenho foi obtido na adição de 400mg/L de NaOH, condição que promoveu a remoção total de cálcio e magnésio na forma de carbonato de cálcio, carbonato de cálcio e magnésio e hidróxido de magnésio.

Palavras chave: reuso, água, dessalinização, cristalização, precipitação.

## Abstract

The decrease of water availability in the last years has motivated researchers to investigate alternative ways to reduce water consumption and improve reuse of water in many industries. The main objective of this work was to understand the influence of commonly used treatment techniques on the purification of industrial saline waste and also to identify a suitable technique to recover pure water that meets standard requirements for reuse.

Evaporative crystallization technique was used to recover water from electro dialysis reverse saline concentrate, at laboratory scale. This technique was able to selectively remove the main salts responsible for scaling. However, these were recovered as a mixed salt of calcium sulfate, barium sulfate and calcium carbonate. The quality of the water obtained was suitable for reuse on cooling towers and boilers with a typical composition of 8mg/L of CaCO<sub>3</sub>, 1.6mg/L of Ca, 0.04mg/L of Mg, 6mg/L of Cl<sup>-</sup>, less than 10mg/L of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and 23mg/L of total solids dissolved. Thus, the technique significantly eliminated the volumes of wastewater to be discharged. However the solid residue produced is still classified as not dangerous waste based on the Brazilian standard NBR10004 requirement. This study also identified incrustations in the reactor and foam formation, which are some of the main problems associated with the presence of carbonated and sulphates solids during crystallization. Further investigations should be carried out to address these undesirable implications for pilot plant operations.

The effect of phenol as a water soluble organic contaminant in the saline wastewater was also studied using eutectic freeze crystallization. A synthetic solution of composition similar to that of the electro dialysis concentrate was used. Although the presence of phenol significantly improved the crystal growth of sodium sulphate only slight changes on its dissolution and eutectic temperature were noted.

Eutectic Freezing Crystallization and Alkaline precipitation were investigated as potential pre-treatment methods for electro dialysis reverse concentrate. Though eutectic freeze crystallization presented lower energy consumption than evaporative

crystallization, the separation of solids was very poor resulting in a water stream that does not meet the reuse requirement. However, eutectic freezing crystallization presented to be more efficient in simultaneous solid separation of calcium sulphate and sodium sulphate. In alkaline precipitation experiments, sodium hydroxide and calcium hydroxide were studied. Complete removal of calcium and magnesium ions was achieved through precipitating saline concentrate with 400g/L sodium hydroxide. The main precipitated solids were characterized as calcium and magnesium carbonate, calcium carbonate and magnesium hydroxide.

Key words: reuse, water, desalination, crystallization, precipitation.

## Capítulo 1. Contextualização e Justificativa

A água é um recurso natural renovável, insubstituível e fundamental para a sobrevivência humana, o desenvolvimento socioeconômico e para a saúde dos ecossistemas. A disponibilidade de água doce está relacionada com a regularidade da oferta hídrica natural, com o crescimento e a concentração da demanda onde a oferta de água é limitada e com a deterioração da qualidade da água por contaminações (Solis, 2001). Apesar de 71% da superfície do planeta ser coberta por água, equivalente a  $1,4 \times 10^9 \text{ km}^3$ , somente 3% corresponde à água doce, 2% referente ao gelo glacial nos pólos Norte e Sul, restando apenas 1% de água que potencialmente é destinada à irrigação e uso industrial e urbano (Oelkers *et al.*, 2011). A razão de retirada de água para usos de consumo no Brasil no ano de 2009 foi  $1.841,5 \text{ m}^3/\text{s}$ , dos quais 47% foram destinados à irrigação, 26% reservados ao abastecimento urbano, 17% para a indústria, 8% para animal e apenas 2% ao abastecimento rural (ANA, 2014).

Neste momento de crise hídrica brasileira muito tem sido abordado sobre o uso de água proveniente de dessalinização de água do mar. O custo total da água produzida por diferentes tecnologias de dessalinização depende de todas as variáveis de processo tais como salinidade inicial, capacidade da planta, tecnologia, custo energético, da localização específica da unidade e da disponibilidade da água. Por exemplo, as regiões Leste e Norte da África têm demandas altas e pouca disponibilidade de água. O custo da dessalinização e reuso da água apresentaram uma redução de 6 e 4 dólares/ $\text{m}^3$  respectivamente, nos últimos dez anos, chegando a coincidir com o custo do tratamento de água convencional (em torno de  $\text{US}\$0,60/\text{m}^3$ ), enquanto que o custo de captação tem aumentado, podendo chegar a este mesmo valor em 2020. Porém, acredita-se que em um futuro próximo, o custo da dessalinização não terá a mesma taxa de redução, pois segundo apresentado por Gaffour *et al.* (2013), os custos de energia, de equipamentos e de matéria prima aumentarão rapidamente.

Mezher e colaboradores (2011) revisaram as políticas de dessalinização mais utilizadas no mundo comparando-as às tecnologias utilizadas nos Emirados Árabes Unidos



(EAU), com o objetivo de divulgar os conhecimentos técnicos de dessalinização, além de avaliar os parâmetros que afetam a escolha das metodologias. As técnicas avaliadas incluíram a dessalinização por destilação e em membranas destacando-se a destilação em múltiplos estágios, destilação em múltiplos efeitos, eletrodiálise inversa, osmose inversa com membrana e o sistema híbrido com as três técnicas mencionadas. Os autores concluíram que o método mais sustentável ambientalmente, economicamente e em relação ao consumo energético para dessalinização de água do mar nos EAU atualmente é a osmose inversa.

Uma vez que a produção industrial, responsável pela geração de grande carga de efluente poluidor, é essencial para o desenvolvimento, a minimização de captação de água nova, reutilização da água de processo e disposição adequada dos rejeitos também são práticas indispensáveis para manter a qualidade ambiental, com recursos disponíveis para o uso. Para o enquadramento dos corpos hídricos e controle das condições de lançamento dos efluentes industriais no Brasil tem-se que é vedado o lançamento e a autorização de lançamento de efluentes em desacordo com as condições e padrões estabelecidos pela Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (Artigo 25 do Capítulo IV). Os parâmetros e respectivos limites máximos permitidos para o lançamento de efluentes em corpos hídricos, segundo a Resolução 403/2011 do CONAMA, estão apresentados no Capítulo 3. Os estados possuem legislação específica, que pode ser, e é, em alguns casos, mais restritiva do que a legislação federal.

Práticas industriais, como o lançamento descontrolado de efluentes vêm poluindo águas subterrâneas, mares, rios e lagos e assim, reduzindo a disponibilidade de água de boa qualidade (Zhu e Schwartz, 2011). A perspectiva da indisponibilidade da água é cada vez mais preocupante e evidente. O relatório das Nações Unidas sobre o desenvolvimento da água mundial (*The United Nation World Water Development Report WWDR - 2003*) indicou que a não redução do consumo da água para todo tipo de uso levará a uma crise mundial da água. Ainda foi enfatizado pela Comissão de Sustentabilidade e Desenvolvimento (*Commission for Sustainable Development – DSC*) que a erradicação da pobreza, alteração dos padrões insustentáveis de produção e

consumo, manter e proteger o recurso natural, base do desenvolvimento econômico e social são objetivos predominantes e essenciais de um desenvolvimento sustentável.

Indústrias extrativas como mineradoras e petroquímicas, atualmente em destaque no Brasil, têm sido responsáveis por grande utilização (setor industrial representa cerca de 22% do consumo total de água) e efeitos na qualidade da água, pois demandam grandes quantidades de água em seus processos industriais. Na extração do gás natural de xisto, por exemplo, são necessários de 400 a 4000m<sup>3</sup> de água para o furo de sondagem além de uma faixa de 7000 a 18000m<sup>3</sup> para fratura hidráulica de cada testemunho (Gregory *et al.*, 2011). Além disso, águas subterrâneas salinas se lançadas à superfície podem levar a degradação da qualidade da água superficial.

Em refinarias de petróleo, grandes volumes de água são utilizados nas unidades dos processos de dessalgação, resfriamento e geração de vapor. Segundo Santiago (2010), consome-se cerca de 0,8 m<sup>3</sup> de água/m<sup>3</sup> de petróleo processado, o que leva à geração de 0,38 m<sup>3</sup> de efluente/m<sup>3</sup> de petróleo processado. A água produzida, efluente gerado pela produção de petróleo e gás natural, representa o maior efluente da indústria de petróleo (Coday *et al.*, 2014, Shaffer, 2013). A geração total de água produzida nas atividades marítimas do Brasil teve um aumento de 70,7% entre 2007 e 2013 (ANP, 2014). Este aumento pode estar relacionado com o aumento no número de poços produtores e o envelhecimento dos campos de petróleo. As características e as propriedades físicas deste efluente variam em função da localização geográfica do campo, composição das rochas ao redor da reserva, tempo de contato entre a água e a rocha e do caminho percorrido pela água até atingir a reserva (Wandera *et al.*, 2011). No Brasil foram lançados ao mar cerca de 123 milhões de m<sup>3</sup> de água dos quais 97% foram realizados pela Bacia de Campos, responsável por 87% da produção total de petróleo (ANP, 2014).

A necessidade de tratamento da água produzida (etapas de flotação e filtração) em indústrias de petróleo e petroquímicas antes do reuso é importante, porém não é suficiente para evitar a formação de incrustações nas tubulações e nos equipamentos de processo. Sendo assim, é prática comum a utilização de anti-incrustantes e inibidores de corrosão com o objetivo de reduzir a deposição de sais formados nas superfícies dos

equipamentos e alcançar certo grau de reutilização da água. Esta ação possibilita a reutilização da água de produção, com redução da quantidade de água de captação, possibilitando a recuperação de energia térmica além de reduzir custos relacionados às limpezas periódicas das tubulações. Entretanto, o limite de reuso possível depende das características da água recuperada e também do tipo de reagente utilizado. Mas o acúmulo de cátions e ânions na água é inevitável, levando a graus de supersaturação para diversos compostos e também elevando a salinidade da água, o que pode ser extremamente prejudicial aos processos (Muzenda, 2010; Liu *et al.*, 2013; Biçak *et al.*, 2012; Kaewkannetra *et al.*, 2012; Lay *et al.*, 2010).

O uso de programas para simulação de previsões de reuso e redução do consumo de água em processos industriais, otimização de operação das unidades de processo e redução do custo de operação, além do estudo de métodos de recuperação da água de efluentes industriais com objetivo de reduzir ou até mesmo eliminar a quantidade de efluente de descarte e assim, contribuir para um desenvolvimento sustentável tem sido o foco de diversos estudos (Li *et al.*, 2014; Gaffour *et al.*, 2013; Chang *et al.*, 2013; Bhikha *et al.*, 2011; Randall *et al.*, 2011; Mezher *et al.*, 2011; Griffin *et al.*, 2005).

O aproveitamento da água em refinarias somente é possível após o efluente passar por diversas etapas de tratamento, remoção de óleos livres e em suspensão (etapa primária), remoção de carga orgânica e amônia (secundária) e por fim, remoção de compostos orgânicos dissolvidos e de sais (terciária) (Szklo, 2005). Atualmente, os métodos de dessalinização em estudo na refinaria (eletrodialise reversa e osmose inversa) ainda produzem concentrados salinos que devem ser tratados almejando-se o descarte zero de água. Sendo assim, considera-se o estudo da associação de técnicas de cristalização (cristalização evaporativa, cristalização eutética por congelamento e precipitação alcalina) para a otimização da recuperação da água do efluente da refinaria, a lacuna que ainda existe e fundamental para se alcançar elevadas eficiências a custos cada vez mais baixos. Este é o foco do presente estudo, apresentado detalhadamente nas seções.

## 1.1. Estrutura do trabalho

Este trabalho apresenta estudos da avaliação de técnicas de tratamento para efluente salino de eletrodialise de efluentes de refinarias de petróleo, tais como cristalização evaporativa, cristalização eutética por congelamento e precipitação alcalina e suas associações. Objetiva-se obter água com qualidade adequada para o seu reuso na própria indústria, e assim reduzir os volumes de efluentes líquidos para lançamento no corpo d'água receptor e também reduzir o consumo de água nova e viabilizar a disposição do rejeito salino formado como rejeito sólido do processo. A comparação dos produtos obtidos por técnicas de cristalização, a influência da presença de impureza orgânica solúvel nas características dos cristais e da qualidade da água recuperada, bem como a caracterização e pré-classificação do resíduo sólido para identificar a melhor disposição deste, foram conduzidas.

O concentrado salino estudado é produzido em uma refinaria de petróleo, setor industrial classificado como um dos maiores usuários de água, 0,19m<sup>3</sup> de água por barril de petróleo produzido e gerador de 0,15m<sup>3</sup> de efluente por barril (CNI, 2013). A origem e as características do efluente avaliado estão apresentadas no **Capítulo 3**.

A utilização de técnicas como a cristalização evaporativa e eletrodialise visando obtenção de água de qualidade para reuso em torres de resfriamento e caldeiras em refinarias de petróleo é objeto de estudo, apresentado no **Capítulo 4**.

O **Capítulo 5** apresenta a influência do fenol, impureza orgânica, nas características dos cristais de gelo e sulfato de sódio formados durante a cristalização eutética por congelamento considerando-se que as impurezas comumente influenciam a cinética de formação dos cristais e assim, a qualidade do produto bem como a distribuição de tamanho dos cristais (DTC), sua pureza e morfologia.

O desempenho da cristalização eutética por congelamento foi avaliado como uma etapa de pré-tratamento do mesmo concentrado da eletrodialise reversa, tratado pela cristalização evaporativa, comparando a qualidade de água recuperada e dos sólidos

obtidos, este estudo está apresentado no **Capítulo 6**. Ainda neste capítulo, apresentam-se os resultados do pré-tratamento por precipitação alcalina dos sais menos solúveis do concentrado da EDR, carbonatos de cálcio e magnésio, pela adição de NaOH e  $\text{Ca(OH)}_2$ .

## 1.2. Referências Bibliográficas

Agência Nacional de Águas – ANA. 2009. Disponível em: <<http://arquivos.ana.gov.br/planejamento/estudos/sprtew/2/2-ANA.swf>>. Acesso em: 11 de Novembro de 2014.

AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E COMBUSTÍVEL - ANP. Rodadas de Licitação – Apresentação. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=60292&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1398980526327>>. Acesso em 30 de Abril de 2014.

BHIKHA H., LEWIS A.E., DEGLON D.A. Reducing water consumption at Skorpion Zinc, *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 111, 437-442, 2011.

BIÇAK Ö., EKMEKÇI Z., CAN M., ÖZTÜRK Y. The effect of water chemistry on froth stability and surface chemistry of the flotation of a Cu–Zn sulfide ore, *International Journal of Mineral Processing*, 102–103, 32–37, 2012.

CHANG D., MA Z., WANG X. Framework of wastewater reclamation and reuse policies (WRRPs) in China: Comparative analysis across levels and areas, *Environmental Science & Policy*, 33, 41–52, 2013.

CODAY B.D., XU P., BEAUDRY E.G., HERRON J., LAMPI K., HANCOCK N.T., CATH T.Y. The sweet spot of forward osmosis: Treatment of produced water, drilling wastewater, and other complex and difficult liquid streams, *Desalination*, 333, 23–35, 2014.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA- CNI. Uso da água no setor Industrial Brasileiro: Matiz de coeficientes técnicos. Brasília, 2013, 31p. Disponível em: <http://arquivos.portaldaindustria.com.br/portlet/200/24216/20131024095830869872u.pdf>. Acesso em: 11 de Fevereiro de 2015.

GHAFFOUR N., MISSIMER T.M., AMY G.L. Technical review and evaluation of the economics of water desalination: Current and future challenges for better water supply sustainability, *Desalination*, 309, 197–207, 2013.

GREGORY K.B., VIDIC R.D., DZOMBAK D.A. Water management challenges associated with the production of shale gas by hydraulic fracturing, *Elements*, **7**, 181-186, 2011.

GRIFFIN S.J., SHOOLEY K.E., SOLOMON R.L. The advantage of mixed salt crystallizers in zero liquid discharge (ZLD) wastewater treatment systems, *GE Water & Process Technologies*, 2005.

KAEWKANNETRA P., ENMAK P., CHIU T. The Effect of CO<sub>2</sub> and Salinity on the Cultivation of *Scenedesmus obliquus* for Biodiesel Production, *Biotechnology and Bioprocess Engineering* **17**, 591-597, 2012.

LAY W.C.L., LIU Y., FANE A.G. Impacts of salinity on the performance of high retention membrane bioreactors for water reclamation: A review, *Water Research*, **44**, 21-40, 2010.

LI G., GUOA S., ZHANG J., LIUA Y. Inhibition of scale buildup during produced-water reuse: Optimization of inhibitors and application in the field, *Desalination*, **351**, 213-219, 2014.

LIU W., MORAN C.J., VINK S. A review of the effect of water quality on flotation, *Minerals Engineering*, **53**, 91-100, 2013.

MEZHER T., FATH H., ABBAS Z., KHALED A. Techno-economic assessment and environmental impacts of desalination technologies, *Desalination*, **266**, 263-273, 2011.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA. 2011. *Resolução CONAMA 430, de 13 de maio de 2011*. Condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasil. Diário Oficial da União nº 92, 16/05/2011, pág. 89. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol\\_lanceflue\\_30e31mar11.pdf](http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf)> Acesso em: 5 de Fevereiro de 2014.

MUZENDA E. An Investigation into the effect of water quality on flotation performance, *International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, **4** (9), 8-12, 2010.

OELKERS E.H., HERING J.G., ZHU C. Water: Is there a global crisis? *Elements*, 7, 157-162, 2011.

RANDALL D.G., NATHOO J., LEWIS A.E. A case study for treating a reverse osmosis brine using Eutectic Freeze Crystallization-Approaching a zero waste process, *Desalination*, 266, 256-262, 2011.

SANTIAGO V.M.J. VII SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL. Pesquisas e Implantação de Tecnologias de Ponta no Tratamento e Reuso de Efluentes Hídricos de Refinarias, 17-19 Maio 2010, (Porto Alegre-RS), 2010.

SHAFFER D.L., CHAVEZ L.H.A., BEN-SASSON M., CASTRILLON S.R.V., YIP N.Y., ELIMELECH M. Desalination and reuse of high-salinity shale gas produced water: drivers, technologies, and future directions, *Environ. Sci. Technol*, 47, 9569–9583, 2013.

SOLIS E.T. Água e saúde: um brinde à vida. Tradução: Cecy Oliveira, Rio de Janeiro, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES), 2001, 45p.

SZKLO A.S. Fundamentos do Refino de Petróleo. Editora Interciência. Rio de Janeiro. 2005. 207p.

WANDERA D.S., WICKRAMASINGHE R., HUSSONA S.M. Modification and characterization of ultrafiltration membranes for treatment of produced water, *Journal of Membrane Science*, 373, 178–188, 2011.

Water for people, water for life: the united nations world water development report. 2003. Disponível em: <<http://unesdoc.unesco.org/images/0012/001295/129556e.pdf>> Acesso em: 02 de Agosto de 2012.

ZHU C., SCHWARTZ F.W. Hydrogeochemical processes and controls on water quality and water management, *Elements*, 7, 169-174, 2011.



## Capítulo 2. Objetivos

O objetivo geral deste estudo foi possibilitar a elevação da recuperação de água de concentrados salinos de unidade de eletrodialise reversa, com qualidade compatível ao reuso.

Os objetivos específicos indicados a seguir estão associados à hipótese de que é possível reduzir ainda mais a quantidade de água utilizada e o volume de resíduos provenientes de refinarias por meio da associação de técnicas de tratamento de água já conhecidas. Assim sendo, os objetivos específicos desta tese são:

- i. Avaliar o desempenho da cristalização evaporativa em sequência à etapa de eletrodialise reversa, visando-se o tratamento do concentrado salino, em escala de laboratório, para recuperação de água com qualidade compatível ao reuso em torres de resfriamento, bem como caracterizar os sólidos formados química e fisicamente no resíduo e prever sua classificação para propor sua destinação final.
- ii. Acessar o efeito da carga orgânica presente no CEDR, representado pelo fenol, na eficiência da recuperação de água pura e nas características dos sólidos formados por meio da cristalização eutética por congelamento.
- iii. Propor e avaliar alternativas de pré-tratamento do concentrado salino por meio da precipitação alcalina e da cristalização eutética por congelamento, para remoção dos principais sais formadores de incrustações e obtenção de água com qualidade de reuso, respectivamente. Investigar a contribuição de etapa de pré-tratamento do CEDR por precipitação alcalina, avaliando-se a eficiência de remoção dos sais potencialmente incrustantes pela adição de alcalinizantes.
- iv. Caracterizar os sólidos provenientes das etapas de cristalização evaporativa e precipitação e gerar conhecimento científico e tecnológico sobre as operações para viabilizar aplicação industrial com foco ambiental.

### **Capítulo 3. Origem e Caracterização do Efluente**

Para uma melhor contextualização do trabalho de recuperação e reuso da água do efluente proveniente da refinaria de petróleo, serão apresentadas neste capítulo as unidades que compõem a refinaria em estudo, enfatizando os seus objetivos, os tipos de cargas (petróleos), produtos e funcionamento das unidades e a proveniência do efluente com o qual foi trabalhado.

#### **3.1. Refinaria Gabriel Passos (REGAP)**

Inaugurada em 1968 pelo então Presidente da República Costa e Silva, a Refinaria Gabriel Passos, cujo nome homenageia o político Gabriel de Resende Passos, grande defensor do monopólio estatal do petróleo e ministro das Minas e Energia, entrou em operação em 1969, com apenas uma unidade de destilação atmosférica (Petrobras, 2014) localizada às margens da Rodovia Fernão Dias, parte dos municípios de Betim, Ibirité e Sarzedo. Atualmente, o parque de refino é constituído por unidades de destilação atmosférica e à vácuo, craqueamento catalítico, craqueamento retardado, geração de hidrogênio e hidrotratamento. Os principais produtos produzidos nesta refinaria são: gasolina, diesel, combustível marítimo (*bunker*), gás liquefeito de petróleo (GLP), querosene de aviação (QAV), óleo combustível, asfalto, coque verde de petróleo, enxofre e aguarrás.

#### **3.2. Unidades de Refino**

O óleo cru que chega a uma refinaria possui variadas quantidades de compostos inorgânicos, como sais solúveis, areia, sedimentos, que causam incrustações e corrosão nos trocadores de calor, além de estimularem a formação de coque e afetarem o desempenho de catalisadores nas unidades de conversão da refinaria. Portanto, antes de alimentar as unidades de destilação, o óleo cru deve passar pela etapa de dessalgação

que tem por finalidade remover os sais corrosivos e água, além de remover alguns compostos organometálicos e sólidos suspensos. A dessalgação ocorre por meio da mistura do óleo com água que propicia a dissolução dos sais em meio aquoso. A água é posteriormente removida por meio de processos químicos (uso de desmulficantes) ou elétricos (Szklo, 2005; Shreve, 1997).

A primeira unidade da refinaria, após a dessalgação do óleo, é a destilação atmosférica que envolve etapas de aquecimento, vaporização, fracionamento, condensação e resfriamento. Esta é a destilação inicial do petróleo, no qual, seus constituintes (hidrocarbonetos) são separados por frações, que variam com o tamanho da cadeia carbônica, cada uma em determinada faixa de temperatura (Szklo, 2005). Os produtos da coluna de destilação atmosférica e suas respectivas temperaturas de ebulição estão apresentados na Tabela III.1.

Tabela III.1. Produtos da unidade de destilação atmosférica e respectivas temperaturas de ebulição.

<b>Cadeia Carbônica</b>	<b>Compostos</b>	<b>Faixas das temperaturas de ebulição</b>
C <sub>3</sub> - C <sub>12</sub>	Nafta, gasolina	<180°C
C <sub>8</sub> - C <sub>17</sub>	Querosene	180 - 240°C
C <sub>8</sub> - C <sub>25</sub>	Gasóleo leve	240 - 300°C
C <sub>20</sub> - C <sub>25</sub>	Gasóleo pesado	300 - 360°C
Acima de C <sub>22</sub>	Resíduo de fundo	> 360°C

Fonte: Szklo, 2005

Concomitantemente à unidade de destilação atmosférica, tem-se a destilação a vácuo, a qual tem a finalidade de destilar as frações pesadas da coluna de destilação atmosférica.

Na unidade de vácuo a destilação ocorre em pressões reduzidas (40 a 100 mbar), desta forma reduz-se os pontos de ebulição das frações pesadas e permite-se a separação a temperaturas menores, sem decomposição de hidrocarbonetos e formação de coque. Os

produtos são geralmente, gasóleo leve de vácuo, gasóleo pesado de vácuo e resíduo de vácuo (Szklo, 2005; Shreve, 1997).

O resíduo da unidade de vácuo alimenta a unidade de coqueamento retardado, a qual utiliza processos térmicos e tem o objetivo de minimizar a produção de óleo combustível, aumentar a produção de destilados (GLP, nafta, diesel e gasóleo) e produzir coque verde de petróleo, material sólido com alto teor de carbono utilizado como componente de eletrodos da indústria de alumínio e na metalurgia, na fabricação de carvão de cálcio, na indústria de tintas e cerâmicas (Lopez, 2003; Shreve, 1997).

Novamente com o objetivo de reduzir o tamanho das cadeias dos hidrocarbonetos, o craqueamento catalítico utiliza calor e pressão além de catalisadores (zeólitas, sílica alumina cristalina ou amorfa) como agentes de quebra das moléculas pesadas em leves. A alimentação do craqueamento catalítico faz-se com gasóleos leves e pesados provenientes das unidades de destilação atmosférica ou a vácuo ou ainda, da unidade de coqueamento (Szklo, 2005; Shreve, 1997).

A unidade de hidrotratamento é responsável por remover impurezas como compostos sulfurados, oxigenados, nitrogenados, organometálicos que podem interferir nas unidades de craqueamento catalítico, desativando os catalisadores, e aumenta a qualidade das frações convertendo olefinas em parafinas. Logo, a unidade de hidrotratamento pode ser utilizada como um pré-tratamento da carga de alimentação das unidades de craqueamento. Os produtos desta unidade são gases de hidrocarbonetos leves, ácido sulfídrico, amônia e carga tratada (gás residual rico em ácido sulfídrico é recuperado) (Szklo, 2005).

O fluxograma apresentado na Figura 3.1 ilustra as sequências das unidades de processo da refinaria bem como os produtos produzidos em cada unidade.

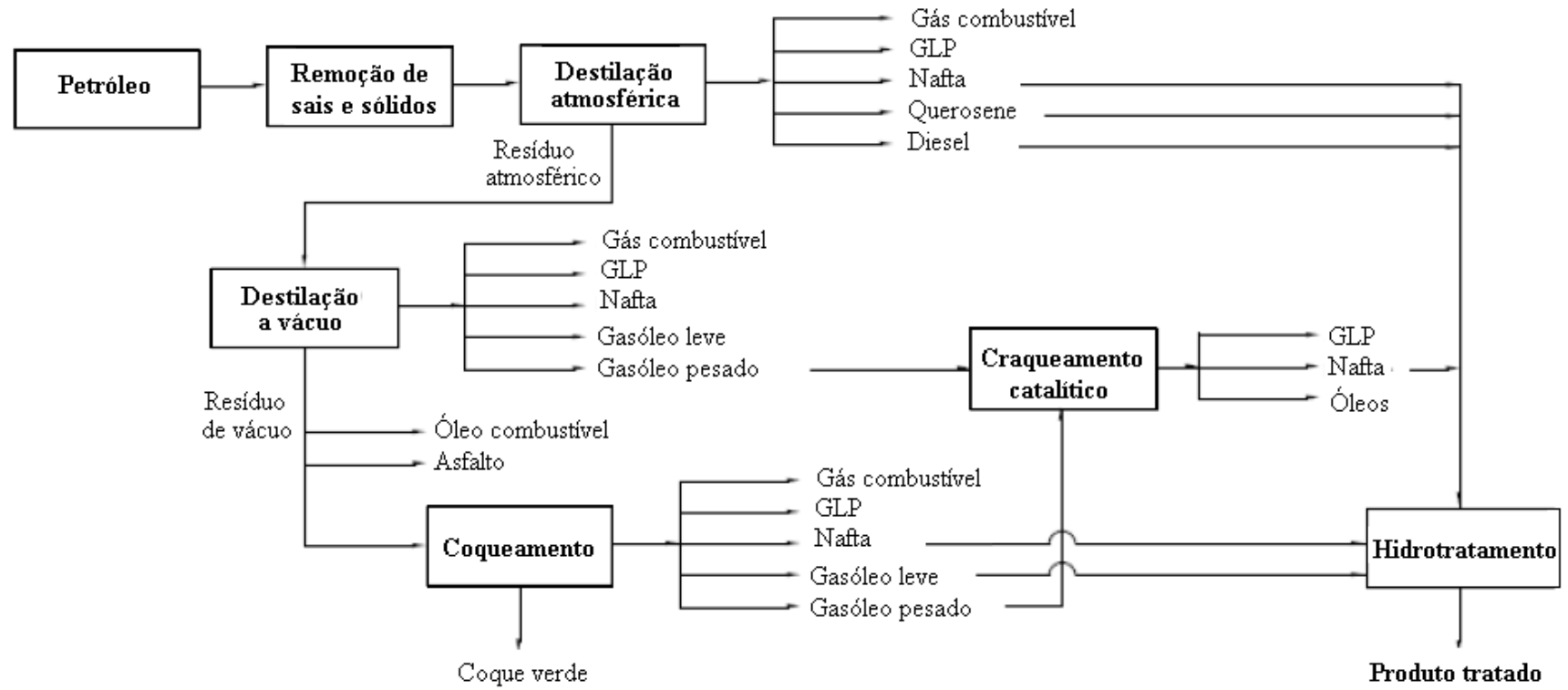


Figura 3.1. Fluxograma geral das unidades de processo da Refinaria Gabriel Passos. Fonte: Szklo, 2005 (adaptado).

### 3.3. Origem do Efluente, Concentrado da EDR (CEDR)

Algumas denominações distintas são usadas para as correntes residuárias aquosas, sendo efluente, correntes oriundas de várias unidades de processo na refinaria como unidades de resfriamento, sistemas de lavagem de trocadores de calor, drenagem de bombas, sistema de esgoto sanitário, sistemas de águas ácidas (coleta de condensados de topo de torres de fracionamento, água produzida, dentre outros). Por outro lado, denomina-se água produzida àquela extraída do poço juntamente com o óleo durante sua exploração. Esta água deve ser separada do petróleo e descartada, pois possui sais dissolvidos e sólidos suspensos que são prejudiciais às etapas da refinaria (Motta *et al.*, 2013; Cavaco, 2005).

Os efluentes de processo e aqueles contaminados são encaminhados para as redes coletoras da refinaria, e em seguida direcionados para a Estação de Tratamento de Despejo Industrial (ETDI) com regime de geração contínuo, aproximadamente 350 m<sup>3</sup>/h. Após o tratamento na ETDI, o efluente é lançado em um único ponto no córrego do Pintado. O córrego do Pintado nasce no Distrito Industrial Jardim Piemonte e seu curso d'água percorre 10.800 m até a sua foz na lagoa de Ibirité, construída para atender à demanda de água da REGAP (Cibapar, 2008). O setor industrial, residencial e a degradação na bacia do córrego do Pintado correspondem a 26,1%, 13,1% e 7,6% do uso e ocupação do solo, respectivamente, o que contribui para degradação das matas ciliares, instalação de processos erosivos, assoreamento dos cursos d'água e deterioração da qualidade da água deste córrego (Andrade *et al.*, 2014).

As águas pluviais provenientes das áreas próximas aos prédios e portarias são coletadas em redes de drenagem pluvial próprias e são lançadas, sem tratamento, no córrego do Pintado. Já vapor d'água usado nas unidades de craqueamento, coque e hidrotreatamento recebem tratamento por processo de refino, sendo o óleo reenviado ao processo, a água encaminhada para a lagoa de polimento e os gases queimados.

A Estação de Tratamento de Despejo Industrial (ETDI) é responsável pelo tratamento de todo efluente gerado na refinaria e tem como objetivo atender aos padrões de

qualidade da água para devolvê-la ao meio ambiente. A Figura 3.2 apresenta o fluxograma com as etapas de tratamento existentes e em estudo. A ETDI é constituída das etapas de separação água e óleo, flotação, aeração, sistema de biodiscos, e lagoa de polimento.

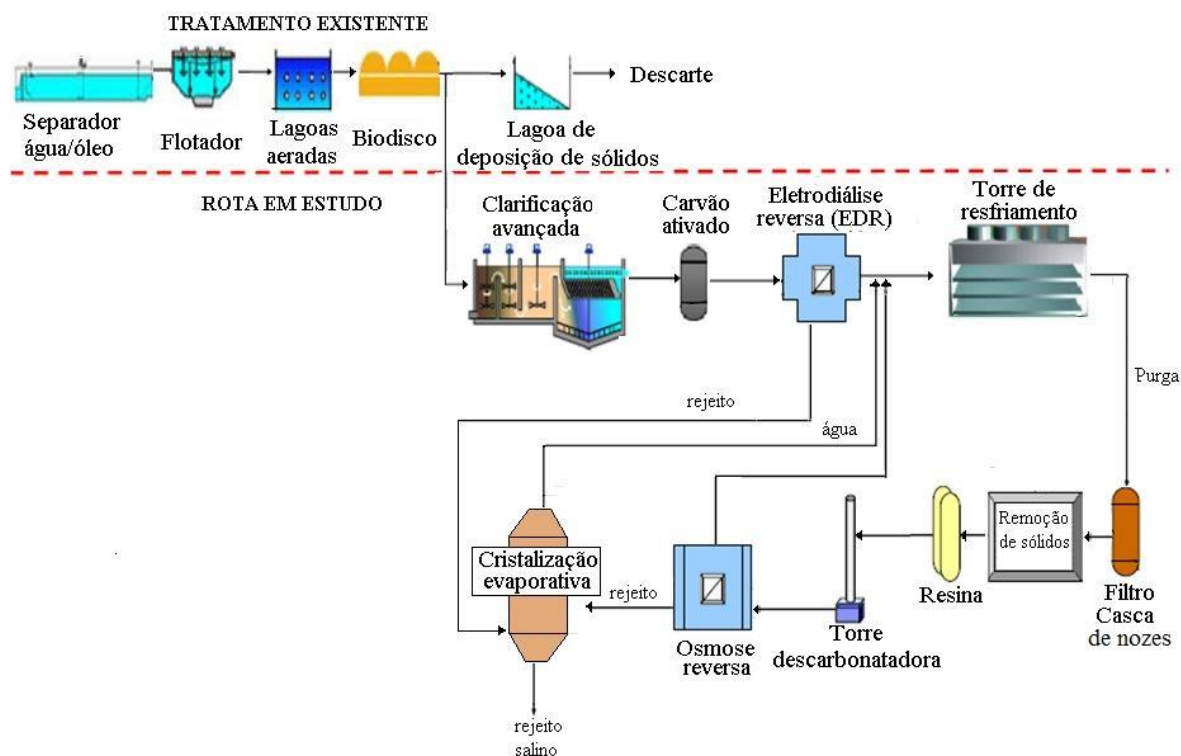


Figura 3.2. Etapas de tratamento existente e em estudo da Estação de Tratamento de Despejo Industrial. Fonte: Santiago, 2010 (adaptado).

A etapa de separação água/óleo ocorre pela passagem do efluente em tanques onde ocorre a separação água-óleo: gotículas de óleo atingem a superfície do líquido, devido a menor densidade do óleo em relação à da água. O material oleoso é raspado para um coletor na borda e os sedimentos são raspados no fundo do tanque para uma rosca giratória que os remove do sistema. Posteriormente é realizada a remoção de material particulado previamente coagulado por flotação

A degradação da matéria orgânica inicia-se nas bacias de aeração, com aeradores mecânicos de superfície. Nesta etapa já se inicia a oxidação biológica da matéria orgânica e de outros compostos presentes na água, além da volatilização de compostos

clorados utilizados para desinfecção da água. Entretanto, uma etapa de tratamento biológico é necessária e corresponde ao sistema de biodiscos, conjunto de placas paralelas dispostas em um eixo central formando um cilindro, em rotação e imerso 40% em um tanque por onde passa o efluente. Os microrganismos presentes no efluente se fixam no suporte (biodisco), crescem formando um biofilme que utiliza como substrato a matéria orgânica remanescente, em um processo aeróbico. Neste sistema ocorre a redução da matéria orgânica presente no efluente que seguirá para a lagoa de polimento.

A lagoa de polimento de volume útil de 150 mil m<sup>3</sup>, proporciona um tempo de residência de cerca de 20 dias, quando ocorre uma redução da concentração da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), fenóis, cianetos e sólidos suspensos totais. Esta lagoa recebe também parte do efluente da Estação de Tratamento de Água - ETA. Após esta lagoa a água tratada é lançada no córrego Pintado. A legislação do estado de Minas Gerais (Deliberação Normativa Conjunta ao Conselho Estadual de Política Ambiental - COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008) estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos d'água (SEMAD/SIAM, 2014). A Tabela III.2 compara os limites dos padrões de lançamento de corpos hídricos segundo Resolução 403/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e a deliberação normativa do estado de MG (DN-COPAM/CERH-MG 01/2008), sendo a norma estadual mais restritiva do que a nacional, em relação às concentrações de cádmio e chumbo.



Tabela III.2. Padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos segundo Resolução 403/2011 do CONAMA e a deliberação normativa do estado de MG (DN-COPAM/CERH-MG 01/2008).

Parâmetros	Valor máximo		Unidade
	CONAMA	COPAM/CERH-MG	
pH	5,00 a 9,00	6,00 a 9,00	-
Temperatura	40°	----	°C
Materiais sedimentáveis	1,00	----	mL/L
Óleos minerais	20,00	20,00	mg/L
Óleos vegetais e gorduras animais	50,00	50,00	mg/L
Materiais flutuantes	Ausentes	Ausentes	-
DBO <sup>1</sup>	Redução de 60% <sup>2</sup>	60	mg/L
Bário total	5,0	5,0	mg/L
Cádmio total	0,2	0,1	mg/L
Chumbo total	0,5	0,1	mg/L
Cianeto total	1,0	----	mg/L
Cianeto livre	0,2	0,2	mg/L
Cobre dissolvido	1,0	1,0	mg/L
Cromo hexavalente	0,1	0,5	mg/L
Cromo trivalente	1,0	1,0	mg/L
Cromo total	1,1	1,5	mg/L
Estanho total	4,0	4,0	mg/L
Ferro dissolvido	15,0	15,0	mg/L
Fluoreto total	10,0	10,0	mg/L
Manganês dissolvido	1,0	1,0	mg/L
Mercúrio total	0,01	0,01	mg/L
Níquel total	2,0	1,0	mg/L

Tabela III.2. Padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos segundo Resolução 403/2011 do CONAMA e a deliberação normativa do estado de MG (DN-COPAM/CERH-MG 01/2008). (continuação)

Parâmetros	Valor máximo		Unidade
	CONAMA	COPAM/CERH-MG	
Nitrogênio amoniacal total	20,0	20,0	mg/L
Prata total	0,1	0,1	mg/L
Selênio total	0,3	0,3	mg/L
Sulfeto	1,0	1,0	mg/L
Zinco total	5,0	5,0	mg/L
Benzeno	1,2	----	mg/L
Clorofórmio	1,0	1,0	mg/L
Dicloroetano	1,0	1,0	mg/L
Estireno	0,07	0,02	mg/L
Etilbenzeno	0,84	----	mg/L
Fenóis totais	0,5	0,5	mg/L
Tetracloroeto de carbono	1,0	1,0	mg/L
Tricloroetano	1,0	1,0	mg/L
Tolueno	1,2	----	mg/L
Xileno	1,6	----	mg/L

1 – DBO = Demanda Bioquímica de Oxigênio;

2 – Redução de 60% da DBO em relação ao valor deste parâmetro antes do tratamento do efluente.

(Fonte: MMA, 2014; SEMAD/SIAM, 2014).

Outras unidades de tratamento estão sendo estudadas como rotas alternativas para o tratamento do efluente proveniente do tratamento biológico por biodiscos. Unidades de clarificação, carvão ativado, eletrodialise reversa e osmose inversa estão sendo avaliadas em escala piloto e já se encontram em operação. A unidade de eletrodialise reversa (EDR) piloto produz o concentrado salino que alimenta a unidade de cristalização já instalada, mas ainda em fase de ajustes. As condições de operação estudadas e propostas neste trabalho são base para a operação e planejamento de ensaios

de avaliação de desempenho da unidade de cristalização. Desta unidade serão obtidos os parâmetros de projeto de unidades industriais para processar concentrados salinos provenientes de diversas fontes geradoras em refinarias, vislumbrando máximo reuso da água. A unidade piloto de cristalização evaporativa operou por um período, mas ainda de forma não estável. Com a instalação desta unidade de cristalização evaporativa, em sequência à unidade de eletrodialise reversa, será possível a redução do descarte líquido de processos, possibilitando a reutilização da água em colunas de resfriamento, e a separação dos sais dissolvidos no efluente, viabilizando a destinação adequada do resíduo, que é um dos pontos de estudo do presente trabalho.

### **3.4. Metodologia da Caracterização do CEDR**

#### **Composição do CEDR**

A unidade de eletrodialise reversa é uma operação ainda em estudo na refinaria, a qual recebe o efluente clarificado após passar pela etapa de adsorção em carvão ativado, como apresentado na Figura 3.2. Como esta unidade pertence à rota de estudos de técnicas de tratamento do efluente da refinaria, as concentrações dos compostos presentes no alimentado e, por conseguinte, no rejeito desta unidade (CEDR) variam consideravelmente, em função das condições de operação das unidades anteriores. As análises foram realizadas segundo os métodos constantes na Tabela III.3. A Tabela III.4 apresenta a variação das características químicas e físico-químicas do CEDR referente ao monitoramento realizado de junho de 2012 a janeiro de 2015.

Tabela III.3. Métodos de análise utilizados para caracterização do efluente.

Parâmetros Analisados	Método de Análise
Alcalinidade - Bicarbonato	Titulometria*
Ba, Sr, Ca, Na, Mg, P e K	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado - ICP/MS*
Carbono orgânico dissolvido - COD	Oxidação associada com combustão catalítica (cromatógrafo Shimadzu)
Cloreto	Argentométrico*
Condutividade Elétrica	Instrumental*
N amoniacal	Eletrodo seletivo para amônia*
Nitrato	Espectrofotometria no ultravioleta*
pH	Instrumental*
Sílica	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado - ICP/MS*
Sólidos Totais Dissolvidos (STD)	Evaporação à 180°C*
Sulfato	Gravimétrico por secagem do resíduo*

\* *Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater* (Rice *et al.*, 2012)

Observa-se no CEDR a presença de espécies inorgânicas tais como cálcio, magnésio, bário, estrôncio, sulfato e carbonato quando usualmente constituintes de compostos tais como carbonato de cálcio, sulfatos de bário e estrôncio e sulfatos de cálcio, principais responsáveis pela formação de incrustações e corrosão em unidades de refrigeração e geração de vapor, muito frequentes em refinarias (Li *et al.*, 2012; Binmerdhah, 2012; Reis *et al.*, 2011; Binmerdhah *et al.*, 2010). O valor de carbono orgânico dissolvido (COD) o qual apresenta valor médio de 33,72mg/L, reflete a presença de compostos refratários ao tratamento biológico e requereu uma avaliação realizada por Gazzaneo e Seckler (2013). O concentrado da eletrodialise reversa é constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos lineares de 10 a 20 carbonos na cadeia principal, em alguns casos com ramificações, mas sem grupos funcionais. Estes compostos orgânicos foram caracterizados utilizando Espectrometria de Massa por Cromatografia Gasosa (GC-MS).

Tabela III.4. Características químicas e físico-químicas do CEDR

Parâmetros	Amostras do CEDR						
	18/06/2012	24/07/2012	09/08/2012	19/05/2014	28/05/2014	12/11/2014	04/01/2015
Alcalinidade Bicarbonato (mg/L)	105,00	237,00	271,00	326,40	79,80	----	----
Bário (mg/L)	0,7	0,80	1,10	0,52	0,85	1,15	1,35
Cálcio (mg/L)	208,60	294,20	289,50	119,00	252,00	239,45	212,53
Cloreto (mg/L)	1497,00	1350,00	1278,00	1390,20	1306,00	1972,65	1592,42
Estrôncio (mg/L)	5,20	4,20	7,50	3,20	6,91	12,30	8,04
Fosfato (mg/L)	7,90	10,80	8,90	< 1	0,86	0,77	2,24
Magnésio (mg/L)	24,60	25,40	28,60	20,00	34,80	63,61	41,32
N Amoniacal (mg/L)	2,30	4,60	15,30	16,29	6,80	----	----
Nitratos (mg/L)	55,60	61,50	12,70	290,00	59,37	----	----
Potássio (mg/L)	22,70	31,00	31,80	42,00	37,40	38,12	34,43
Sílica (mg/L)	10,20	31,70	47,40	13,00	15,30	----	----
Sódio (mg/L)	889,50	553,80	557,10	1050,00	352,00	990,99	1024,02
Sulfatos (mg/L)	183,00	543,00	415,00	320,00	407,00	318	313,60
Carbono orgânico dissolvido - COD (mg/L)	28,17	26,89	27,2	----	----	45,52	40,82
pH	6,68	7,50	7,20	7,00	7,40	7,53	7,62
Condutividade (mS/cm)	6,66	6,07	5,51	4,28	5,08	----	----
Sólidos totais dissolvidos - STD (mg/L)	3323,00	2746,00	2760,00	2200,00	3616,00	3252	3057

Dois compostos aromáticos, um benzênico e outro fenólico, foram exceções a essa tendência e se apresentaram consideravelmente presentes. Outros compostos mais complexos foram identificados em pequenas quantidades. Dessa maneira, os autores propuseram que a composição química da fração orgânica dissolvida poderia ser simplificada por cinco componentes predominantes, sendo três alcanos lineares (5-2-metilpropilnonano; hexadecano; heptadecano), um benzênico (1,3-bi1,1-dimetiletilbenzeno) e um fenólico (2,4-bis1,1-dimetiletilfenol) (Gazzaneo e Seckler, 2013).

Compostos fenólicos considerados como contaminantes prioritários, são corrosivos, tóxicos e cancerígenos, apresentando periculosidade mesmo em baixas concentrações, além de conferir odor e sabor desagradáveis quando presentes nos corpos d'água. Eles têm sido incluídos na lista de contaminantes prioritários elaborada pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos, que os coloca ocupando o 11º lugar entre 126 contaminantes (Ferraz, 2011). Por este motivo, foi imposto aos fenóis o limite máximo restritivo de  $0,001\text{mg.L}^{-1}$  pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde (Ministério da Saúde, 2014) como limite de potabilidade. Já a Resolução 430/2011 do CONAMA define que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições de concentração máxima permitida de  $0,5\text{mg.L}^{-1}$  de fenóis totais (MMA, 2014).

O benzeno é o mais tóxico dentre os compostos BTX (benzeno, tolueno e xileno), devido à sua confirmada ação carcinogênica, podendo causar leucemia e tumores em múltiplos órgãos. Uma exposição aguda por inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte de uma pessoa. A portaria 1.469/2000, do Ministério da Saúde, estabelece o limite de  $0,005\text{mg.L}^{-1}$  para o benzeno presente em água potável (Ministério da Saúde, 2004). A Resolução 430/2011 do CONAMA, por sua vez, define que qualquer efluente somente poderá ser lançado, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeça as condições de  $1,2\text{mg.L}^{-1}$  de benzeno (MMA, 2014).

O efluente da REGAP atende aos padrões ambientais para o lançamento no Córrego de Pintados. Entretanto, para o reuso da água é importante conhecer sobre a partição destes

compostos em sistemas de cristalização. Estes compostos orgânicos residuais, presentes no concentrado salino de processos de tratamento por membranas de efluentes de refinaria de petróleo, podem comprometer a eficiência de etapas subsequentes de tratamento, por exemplo, levando a formação de espuma durante a cristalização evaporativa e influenciando a cinética de cristalização dos sais e gelo na cristalização eutética por congelamento (Capítulos 4 e 5, respectivamente). Adicionalmente, a retirada destes compostos do efluente contribuirá para a qualidade ambiental como um todo.

### 3.5. Referências Bibliográficas

ANDRADE C. F., ROSA D.W.B., CARNEIRO E.V., BALABRAM P.R. Avaliação dos impactos ambientais e o uso e ocupação do solo na microbacia do córrego do Pintado, Região Metropolitana de Belo Horizonte-MG, In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, Belo Horizonte, 24 a 27 Novembro, 2014.

BINMERDHAH A.B., YASSIN A.A.M., MUHEREI M.A., Laboratory and prediction of barium sulfate scaling at high-barium formation water, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 70, 79-88, 2010.

BINMERDHAH AB, Inhibition of barium sulfate scale at high-barium formation water, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 90-91, 124-130, 2012.

CAVACO PCC, BARROS AB, Gestão de Efluentes e Recursos Hídricos em Campos de Produção de Petróleo Terrestres. In: II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT, 575 -588, Resende – Rio de Janeiro, 2005.

CIBAPAR, Consórcio Intermunicipal da Bacia Hidrográfica do Paraopeba. Serviços de mobilização social e educação ambiental no contexto da gestão participativa e integrada das águas da Lagoa de Ibitité. Desenvolvimento urbano na bacia hidrográfica da Lagoa de Ibitité. Análise das condições de uso do solo. Intersan Engenharia. 2008.

FERRAZ D.L.L., Remoção de fenóis por adsorção de efluente de refinaria de petróleo. Campinas, 2011. 110 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

GAZZANEO V., SECKLER M.M., Caracterização e separação de hidrocarbonetos contidos em efluente aquoso de refinaria de petróleo visando reuso da água. Relatório. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

LI X., ZHANG J., YANG D., Determination of antiscaling efficiency and dissolution capacity for calcium carbonate with ultrasonic irradiation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 9266–9274, 2012.



LOPEZ S.V., SOUZA J.R.M.B., ARANDA D.A.G., LIMA E.L., CAMPOS M.C.M.M., Modelagem por Redes Neurais de um Processo Industrial de Coqueamento Retardado de Óleos Nacionais Pesados. In: 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS, Rio de Janeiro, Junho de 2003.

Ministério da Saúde. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 26 de Março de 2004. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/legislacao/federal/port-518-25032004.pdf>>. Acesso em: 08 de Fevereiro de 2014.

Ministério do Meio Ambiente - MMA. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 16 de Maio de 2011. Disponível em: <<http://www.ecotox.com.br/upload/legislacao/060511110808.pdf>>. Acesso em: 08 de Fevereiro de 2014.

MOTTA A.R.P., BORGES C.P., KIPERSTOK A., ESQUERRE K.P., ARAUJO P.M., BRANCO L.P.N. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão, *Engenharia Sanitária Ambiental*, 18 (1), 15-26, 2013.

PETROBRAS, REFINARIA GABRIEL PASSOS (REGAP), Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/refinaria-gabriel-passos-regap.htm>>. Acesso em: 10 de Novembro de 2014.

REIS M.I.P., SILVA F.C., ROMEIRO G.A., ROCHA A.A., FERREIRA V.F., Deposição mineral em superfícies: problemas e oportunidades na indústria do petróleo, *Revista Virtual de Química*, 3 (1), 2-13, 2011.

RICE E.W., BAIRD R.B., EATON A.D., CLESCERI L.S. Standard Methods For the Examination of water and wastewater, 22<sup>nd</sup> ed., American Public Health Association, New York, 2012, 724p.

SANTIAGO V.M.J. VII SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL. Pesquisas e Implantação de Tecnologias de Ponta no Tratamento e Reuso de Efluentes Hídricos de Refinarias, 17-19 Maio 2010, (Porto Alegre-RS), 2010.

Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável- SEMAD. Sistema Integrado de Informação Ambiental – SIAM. Deliberação Normativa Conjunta Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) / Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais (CERH-MG) nº 01, de 05 de maio de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Secretaria do Estado de Minas Gerais**. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=8151>>. Acesso em: 26 de Fevereiro de 2014.

SHREVE R.N., BRINK J.R.J.A., Indústrias de Processos Químicos, 4<sup>a</sup> Edição, Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan S.A., 583-614, 1997.

SZKLO A.S., Fundamentos do Refino de Petróleo, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2005, 207p.

## **Capítulo 4. A Cristalização Evaporativa na Recuperação de Água de Concentrado Salino Produzido por Eletrodialise Reversa**

Neste capítulo é apresentada a avaliação da cristalização de sais provenientes de resíduo salino petroquímico com o objetivo de maximizar a recuperação de água e buscar uma alternativa adequada para o resíduo sólido salino formado. A água recuperada deverá possuir características que permitam usos no processo, como por exemplo, em torres de resfriamento e trocadores de calor, onde o consumo de água é elevado. A cristalização evaporativa foi utilizada para promover a remoção dos sais presentes no concentrado salino obtido na eletrodialise reversa do rejeito pré-tratado por processos biológicos.

### **4.1. Introdução**

A geração de efluentes líquidos na maioria das indústrias como refinarias de petróleo, mineradoras, metalúrgicas, petroquímicas, dentre outras, são inevitáveis. O lançamento de efluentes em corpos d'água, ou em situação ideal, o reuso de água de processo, requer mudanças nas características físicas e/ou químicas para atingir os padrões estabelecidos pela legislação ambiental ou pelas especificações operacionais para o reuso (Ait Hsine *et al.*, 2005).

Geralmente, para o lançamento de efluente de refinaria de petróleo em corpos d'água é necessário submetê-lo a processos de tratamento dos quais inclui-se uma etapa primária (eliminação de óleos suspensos) e secundária (remoção de amônia e matéria orgânica). No entanto, o reuso de água requer uma etapa de tratamento terciária para remoção de compostos orgânicos dissolvidos (adsorção em carvão ativado, processos de oxidação avançada e separação por membranas) e de vários sais (osmose inversa e eletrodialise) (Garcia *et al.*, 2013; Diya'uddeen *et al.*, 2011; Santiago, 2010).

Além disso, a presença de sais dificulta a degradação biológica de certos compostos orgânicos no efluente afetando o metabolismo de micro-organismos além de usualmente causar incrustação nos equipamentos de processos (Santiago, 2010; Kapdan *et al.*, 2008; Arkhangelsky *et al.*, 2012), o que tem estimulado vários estudos sobre a redução de

salinidade de efluentes (Dreiser e Bart 2014; Ahmed *et al.*, 2001a; Ahmed *et al.*, 2001b; Morillo *et al.*, 2014; Turek *et al.*, 2005; Lefebvre *et al.*, 2006; Ji *et al.*, 2010; Reddy *et al.*, 2010; Randall *et al.*, 2011; Lewis *et al.*, 2010).

O efluente principal da unidade de tratamento terciário se constitui em uma salmoura contaminada com diversos compostos orgânicos dissolvidos. Efluentes de alta salinidade como os concentrados da unidade de eletrodialise (CEDR) não podem ser lançados em corpos d'água, pois, podem alterar as características do ecossistema (CONAMA, 2011). Como alternativas de destinação de salmouras tem-se a disposição em solo, uso em aquicultura e evaporação solar, bem como a cristalização dos sais.

Lefebvre e Molleta (2006) avaliaram a destilação por membrana na dessalinização de uma salmoura, observando uma recuperação de água acima de 90% e a redução de  $17\text{kg/m}^3$  de cloreto de sódio (NaCl), correspondendo a 34% do conteúdo total de sólidos dissolvidos na salmoura. A presença de orgânicos afetou negativamente o desempenho das membranas tornando-se necessário o pré-tratamento do efluente salino.

A cristalização eutética por congelamento é outra opção para se obter sais e água a partir de salmouras. A possibilidade de tratar um concentrado de osmose reversa, contendo 4% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 20% de NaCl, foi estudado por Reddy *et al.* (2010) e Lewis *et al.* (2010). Cristais de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{-H}_2\text{O}$  (90% de recuperação) e água pura (menos de 20% de impurezas) foram produzidos em uma primeira etapa. Estes resultados indicaram a grande possibilidade de remover em sequência, vários sais puros da salmoura.

A cristalização evaporativa é uma opção para aumentar a recuperação de água e resolver o problema de descarte do concentrado salino produzido (Morillo *et al.*, 2014). Esta é uma tecnologia consolidada para a cristalização de particulados simples. Neste contexto, novos desafios estão presentes, pois, uma mistura de sólidos precisa ser cristalizada simultaneamente em um único equipamento, onde a incrustação seja minimizada e os sólidos formados apresentem características de elevada separabilidade sólido-líquido. O material particulado resultante precisa ser composto,

preferencialmente, de partículas grandes de tamanhos uniformemente distribuídos, para ser facilmente separado do licor-mãe por filtração ou centrifugação. Como os sólidos são, geralmente, uma mistura de compostos solúveis e pouco solúveis, torna-se o processo mais difícil. A cristalização é uma operação complexa, influenciada por várias variáveis de processo que determinam o tamanho, forma, número e distribuição de tamanho dos cristais. Por sua vez, as propriedades dos sólidos são controladas pelas cinéticas de nucleação e crescimento dos cristais, ambos afetados por vários fatores hidrodinâmicos e também pela presença de impurezas (Randall *et al.*, 2011; Lewis *et al.*, 2010; Jones e Ulrich, 2004; Nývlt *et al.*, 2001).

Apesar de a cristalização evaporativa possuir alto custo operacional, devido ao alto consumo energético, esta ainda é uma técnica de dessalinização bastante promissora, principalmente como um sistema híbrido, por exemplo, associado à eletrodialise e a osmose reversa, e a possibilidade de utilização de fontes alternativas de energia, como por exemplo energia solar. O custo de água produzida na dessalinização de água salobra, usando fonte de energia convencional, varia de 0,2 a 1 €/m<sup>3</sup> (Karagiannis e Soldatos, 2008). Na indústria petroquímica, o custo de operação da cristalização evaporativa pode inclusive ser minimizado pelo uso de vapor produzido em outras unidades de operação.

Neste trabalho, a cristalização evaporativa é considerada para o tratamento de um efluente aquoso real de uma planta de refinaria de petróleo, o qual contém sais inorgânicos, amônia e traços de compostos orgânicos do tipo hidrocarbonetos de cadeia longa. Um estudo experimental foi conduzido em escala de laboratório. A qualidade do condensado e a caracterização dos sólidos produzidos foram determinadas para compreender a partição de componentes durante a dessalinização do concentrado. A previsão dos compostos que iriam cristalizar foi acessada pela utilização de modelos termodinâmicos contidos em softwares termodinâmicos de equilíbrio de fases (OLI e PHREEQC). Para o caso do PHREEQC, foi implementado o modelo Pitzer (Parkhurst e Appelo, 2014). Os resultados foram comparados com aqueles obtidos por Gripp *et al.* (2012) que utilizaram o software OLI. Também, foi avaliado o efeito e partição de compostos orgânicos refratários no processo de cristalização evaporativa.

Este trabalho possui uma contribuição nova no campo da integração de operações de tratamentos de rejeito, com a associação do processo de separação por membrana (eletrodialise) e a cristalização, levando então, à possibilidade de aumento do reuso de água em refinarias de petróleo. Este tipo de associação é fundamental para a disposição apropriada do rejeito salino no final do processo.

## 4.2. Materiais e Métodos

### Parte experimental

Os experimentos foram realizados em escala de laboratório no qual o sistema de cristalização evaporativa foi alimentado com um concentrado da EDR real, chamado de CEDR (Figura 4.1). O cristalizador consistiu de um reator de borossilicato, com volume de 1litro, equipado com um aquecedor e um sistema de medição e controle de temperatura, um sistema de alimentação da salmoura, um condensador e um recipiente estoque de condensado (Figura 4.2). Não foi necessário o uso de sistema de agitação, pois esta foi promovida pela ebulição da solução.

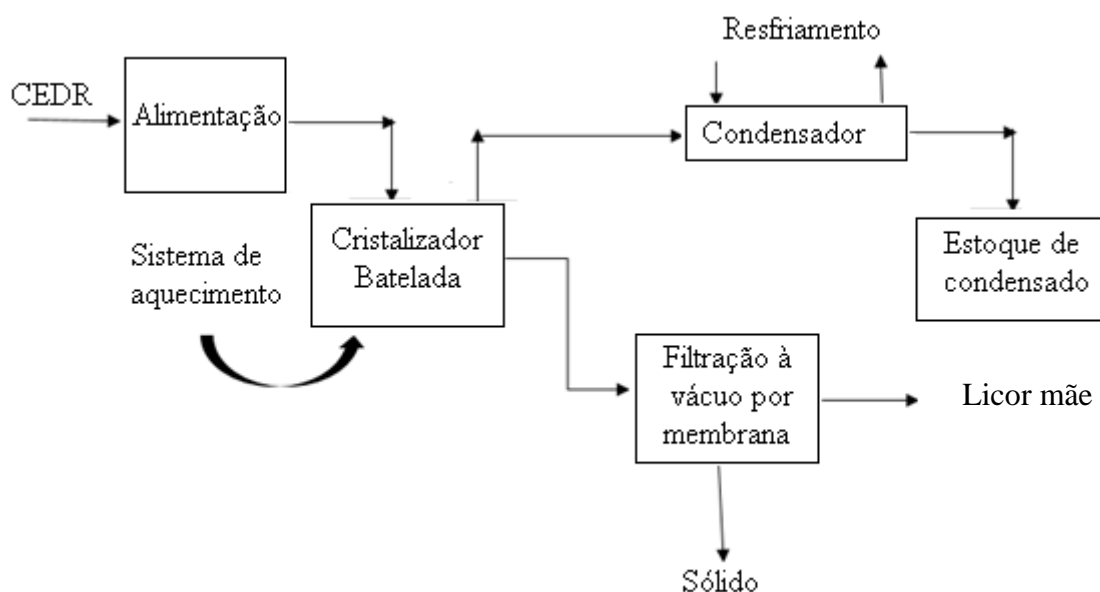


Figura 4.1. Fluxograma do sistema operacional da cristalização evaporativa.

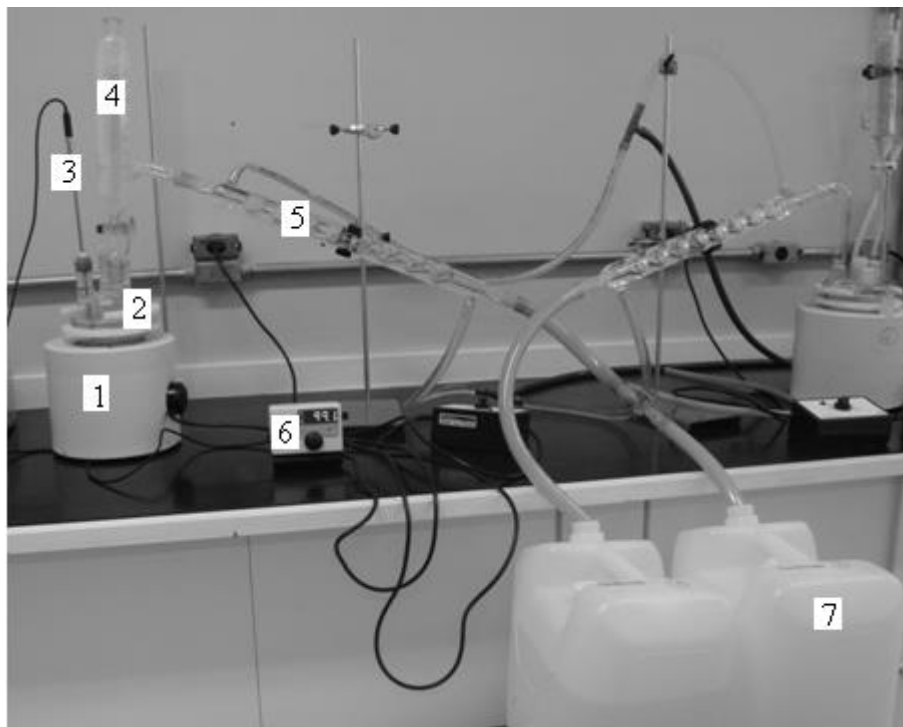


Figura 4.2. Montagem do sistema de cristalização evaporativa. (1) manta aquecedora, (2) reator, (3) termômetro, (4) alimentador, (5) condensador, (6) controlador de temperatura e (7) estoque do condensado.

O volume de suspensão no cristalizador foi mantido constante (1L) pela adição de salmoura pré-aquecida. O volume máximo de variação permitido foi de 100ml (10%), o qual foi adicionado manualmente a quantidade equivalente de CEDR para manter o volume constante. A solução foi mantida em ebulição pelo sistema de aquecimento com aquecimento elétrico. Os sólidos totais dissolvidos (STD) no licor mãe e condensado foram ambos medidos por métodos padrões de análises de água e rejeito aquoso (*Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*) (Rice et al., 2012) ou por condutividade elétrica (Medidor Tecnocon *conductivity*, modelo  $\mu$ CA-150), após calibração.

Carbono orgânico dissolvido (COD), carbono inorgânico (CI) e nitrogênio total (NT) das soluções foram determinados com um cromatógrafo Shimadzu, modelo TOC-VCPN e amostrador ASI-V Shimadzu, usando o método de oxidação associado com combustão catalítica à temperatura de aproximadamente 680°C e detector

infravermelho. As taxas de evaporação foram determinadas pela medição dos volumes de condensado em proveta em determinados intervalos de tempo. No final do experimento, a suspensão de cristais foi filtrada a vácuo: os cristais foram lavados com acetona e secados em estufa a 60°C por 24h. Em seguida, foram armazenados em dessecadores até o momento da sua caracterização.

### **Simulação química**

A evaporação da água e a formação dos sais da salmoura foram simulados simultaneamente pelo software PHREEQC (Parkhurst e Appelo, 2013) utilizando o banco de dados (pitzer.data) para o modelo de interação de íon específico de Pitzer (Pitzer, 1973). A salmoura utilizada foi uma solução do CEDR com uma composição química inicial determinada previamente por análise química (Tabela III.3, Capítulo 3). O intuito da simulação foi de reproduzir condições similares às experimentais. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos por Grippe *et al.*(2012), sob as mesmas condições de cristalização, utilizando-se o software OLI, o qual utilizou equações do modelo de Helgeson (Helgeson *et al.*, 1974) para estimar os coeficientes de atividade. OLI tem desenvolvido uma formulação termodinâmica para equações utilizando arranjos de Helgeson e colaboradores para os termos no estado padrão e de Bromley, Zemaitis, Pitzer, Debye-Huckel, dentre outros para os demais termos (Rafal *et al.*, 2003).

### **Caracterização dos produtos**

Todas as soluções (CEDR, condensado e licor mãe) foram caracterizadas em relação ao pH (Tecnopom pH-metro, modelo MPA-210), condutividade elétrica (condutivímetro Tecnopom, modelo  $\mu$ CA-150) e densidade a 20°C (densímetro Incoterm, modelo 5598), sendo os dois últimos parâmetros medidas diretamente relacionadas à concentração das espécies iônicas em solução, indicando as características de supersaturação do sistema. Para os sólidos formados, a caracterização das fases cristalinas foi realizada utilizando-se difração de raios X (Panalytical, modelo Empyrean, utilizando-se um tubo de cobre e ângulo de varredura de  $2\sigma$ ) para indicar as fases mineralógicas presentes. Os sólidos



analisados pela DRX foram secados em estufa por 24h à 60°C e moídos manualmente com o auxílio do grau de ágata à aproximadamente 0,037mm. As interpretações dos difratogramas foram realizadas utilizando-se as fichas fornecidas pelo Centro Internacional de Dados de Difração (*International Centre for Diffraction Data-JCPDS*) indicadas no Anexo I. Análise química semiquantitativa foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X (modelo PHILIPS PW-2400) para indicar os elementos químicos presentes nos sólidos e assim auxiliar na identificação e confirmação das fases mineralógicas indicadas pela DRX. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por dispersão de energia (EDS) (JEOL/EO, modelo JSM-6360LV), do Centro de Microscopia da UFMG, foi utilizada para identificar a morfologia dos cristais bem como indicar os elementos químicos presentes nas partículas de interesse, qualitativamente. Os sólidos analisados por MEV/EDS foram dispersos em suporte adesivo de carvão de silício e recobertas com carbono para garantir a condutividade da amostra durante esta análise.

### **4.3. Resultados e Discussão**

#### **Composição da EDR**

Na Tabela IV.1 estão apresentadas as características de duas amostras diferentes do CEDR usado nesta etapa do trabalho. CEDR-1 foi utilizado no primeiro experimento e CEDR-2 no segundo. O experimento 1 foi realizado em triplicata. Estas amostras possuem a composição real do concentrado da unidade de EDR.

Analisando-se os dados da Tabela IV.1 observa-se que com a remoção parcial de água haveria a possibilidade de formação de vários sais como cloretos, fosfatos, carbonatos e sulfatos. A evaporação da água presente na salmoura gera a supersaturação requerida, e os sais menos solúveis são formados antes da cristalização dos sais mais solúveis. Em alguns casos, isto pode ser interessante para a condução de uma cristalização fracionada e a sequência da composição dos sais produzidos.

Tabela IV.1. Características químicas e físico-químicas dos CEDRs.

Parâmetros	CEDR-1 (mg/L)	CEDR- 2 (mg/L)
Ba <sup>2+</sup>	1	0,8
Alcalinidade (CaCO <sub>3</sub> )	580	170,3
Ca <sup>2+</sup>	285	224,4
Cl <sup>-</sup>	1680	1086,3
Si <sup>2+</sup>	6	5,1
PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	6	41,8
Mg <sup>2+</sup>	30	134,7
N como NH <sub>3</sub>	55	16,4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	70	42,3
K <sup>+</sup>	50	29,6
SiO <sub>2</sub>	14	21,6
Na <sup>+</sup>	1365	642,6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	970	322,2
COD (carbono orgânico dissolvido)	61	27,2
CI (carbono inorgânico)	0,4	25,8
NT (nitrogênio total)	151	118,5
STD (sólidos totais dissolvidos)	2,0	2,7
pH	8,3	7,3
Condutividade elétrica (mS/cm)	4,1	5,5

### Simulação química

O teor de recuperação do condensado (%) foi definido como a razão entre a quantidade de água removida do sistema por evaporação e a quantidade de salmoura inicial em massa. A simulação química pelo PHREEQC (Tabela IV.2) indica que o CEDR-1 no recebimento, já encontrava-se supersaturado para sulfato de bário (BaSO<sub>4</sub>), carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) e carbonato de cálcio e magnésio (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), o que indica que as

três fases precipitariam caso o sistema alcance o estado de equilíbrio. Uma recuperação de 74% do condensado levaria à formação de sulfato de estrôncio. Para uma recuperação de 99,1% são indicadas tanto a dissolução de carbonato de cálcio (ou seja, condição que não favorece a precipitação desta fase) quanto a precipitação do  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . No caso de 99,6% de recuperação, a dissolução da  $\text{CaCO}_3$  é prevista e a total dissolução do  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  é esperada. Nesta condição,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  irão cristalizar. Durante o processo, o pH e a alcalinidade mantiveram-se praticamente constantes. Um aumento substancial na força iônica, de 1,48mol/L para 8,02mol/L, ocorre quando a recuperação do condensado muda de 99,1 para 99,6.

Tabela IV.2. Sequência de cristalização para o CEDR-1 simulado pelo software PHREEQC.

CEDR-1	Recuperação do condensado (%)					
	0	47	74	94,6	99,1	99,6
pH	8,20	8,13	8,04	8,00	7,90	8,00
Alcalinidade (eq/massa de água)	0,0011	0,0010	0,0009	0,0008	0,0008	0,0021
Força iônica (mol/kg)	0,08	0,15	0,31	0,39	1,42	8,02
Massa de $\text{H}_2\text{O}$ (kg)	1,000	0,529	0,260	0,204	0,052	0,002
$\text{BaSO}_4$						
$\text{CaCO}_3$						
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$						
$\text{SrSO}_4$						
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$						
$\text{NaCl}$						
$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$						
$\text{Na}_2\text{SO}_4$						

Legenda: Condição para a formação das fases está prevista em cinza.

O sistema em avaliação também foi modelado por Grippe *et al.*(2012) utilizando o programa OLI (Tabela IV.3). Com exceção do sulfato de sódio, o modelo indicou a cristalização do sulfato de bário e sulfato de cálcio, o que coincide com o resultado da

simulação realizada pelo PHREEQC. As diferenças apresentadas pelos dois programas podem ser atribuídas às diferenças dos dados termodinâmicos utilizados no PHREEQC e OLI.

Tabela IV.3. Sequência de cristalização das fases para o CEDR-1 em função das frações evaporadas simulada pelo software OLI (Grippe *et.al.*, 2012).

Compostos	Recuperação do condensado (%)						
	0	47	74	79,5	94,6	99,1	99,6
BaSO <sub>4</sub>							
CaCO <sub>3</sub>							
SrSO <sub>4</sub>							
CaSO <sub>4</sub>							
SiO <sub>2</sub>							
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>							
NaCl							

Legenda: Condição para a formação das fases está prevista em cinza.

A modelagem química utilizando a composição real do CEDR-2 pelo PHREEQC também indicou que a cristalização do sulfato de bário e carbonato de cálcio e magnésio (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) iriam ocorrer no equilíbrio (Tabela IV.4). Somente estes dois compostos podem cristalizar antes que o valor de 74% de recuperação seja alcançado. Sulfato de estrôncio e gesso também se cristalizam com o aumento da recuperação do condensado. Cloreto de sódio somente cristaliza quando se atinge uma recuperação de 99,5%. O pH do licor mãe diminuiu assim como houve uma redução da alcalinidade. A força iônica do licor mãe elevou-se de 0,06mol/L para 7,46mol/L.

Tabela IV.4. Sequência de cristalização dos sais para o CEDR-2, simulado pelo software PHREEQC.

CEDR-2	Recuperação do condensado (%)								
	0	50	74	83,4	87	88,1	98,6	99	99,5
pH	7,9	7,8	7,7	7,6	7,6	7,6	7,1	6,9	6,4
Alcalinidade (eq/massa de água)	0,001	0,001	0,0009	0,0008	0,0008	0,002	0,0011	0,001	0,0009
Força iônica (mol/kg)	0,06	0,11	0,21	0,34	0,43	0,46	3,04	4,00	7,46
Massa de H <sub>2</sub> O	1,000	0,499	0,260	0,166	0,130	0,119	0,014	0,011	0,005
BaSO <sub>4</sub>									
SrSO <sub>4</sub>									
CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>									
CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O									
NaCl									

Legenda: Condição para a formação das fases está prevista em cinza.

### **Cristalização evaporativa**

A cristalização dos sais do CEDR-1 ocorreu sob uma taxa de evaporação de aproximadamente 2mL/min, à 85°C (Figura 4.3). A Figura 4.3 apresenta os valores de taxa de evaporação do sistema de cristalização evaporativa utilizando-se o CEDR.

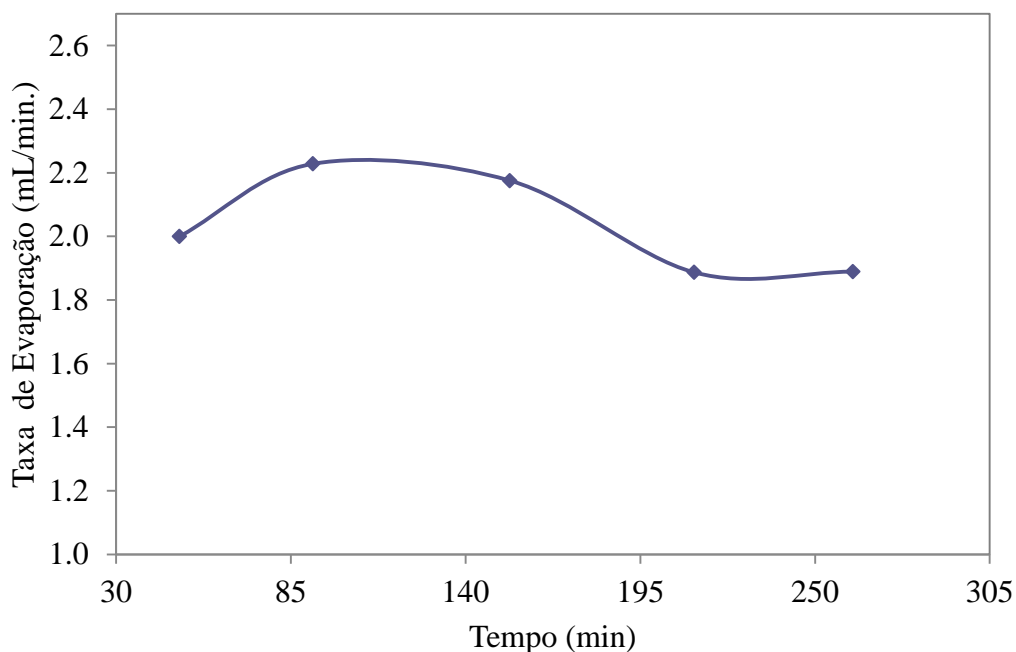


Figura 4.3. Variação da taxas de evaporação do sistema de cristalização evaporativa utilizando o CEDR.

As variações da concentração dos sólidos totais dissolvidos (STD) no licor mãe (solução em contato com os cristais no cristalizador) e do condensado estão apresentadas na Figura 4.4. O conteúdo de STD no condensado variou entre 14 a 23mg/L, valor muito menor do que o STD da alimentação (2100mg/L), indicando que os compostos orgânicos e inorgânicos permaneceram no licor mãe, sendo o arraste negligenciável. O STD no licor mãe chegou a 52000mg/L no final do experimento, um valor que é consistente com 74% de condensado recuperado.

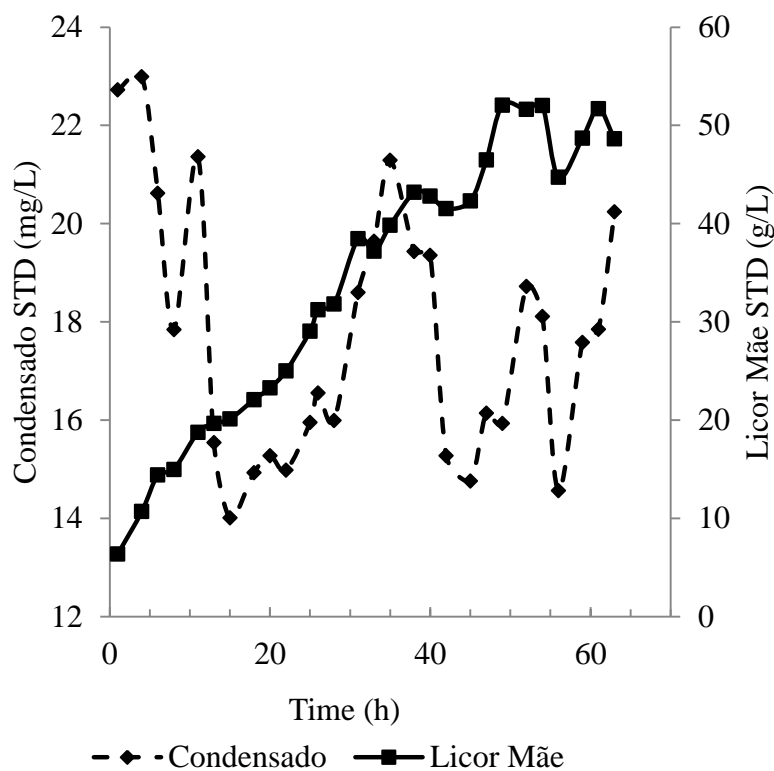


Figura 4.4. Sólidos totais dissolvidos no licor mãe e no condensado obtidos na evaporação e cristalização do CEDR-1 (experimento 1).

Os parâmetros COD, NT e CI estão apresentados pelas Figuras 4.5 e 4.6, respectivamente. Como esperado, as concentrações de COD, NT e CI no licor mãe aumentaram significativamente de 60 à 300mg/L, 200 à 1350mg/L e de 0,4 à 58mg/L, respectivamente, devido ao acúmulo de compostos orgânicos e inorgânicos no cristalizador. Os compostos orgânicos presentes no licor mãe são, portanto, compostos de volatilidade relativa, inferior à volatilidade da água. Os valores de COD, NT e CI do condensado são significativamente menores do que os valores medidos no licor mãe, o que é consistente com os valores baixos de STD observados anteriormente.

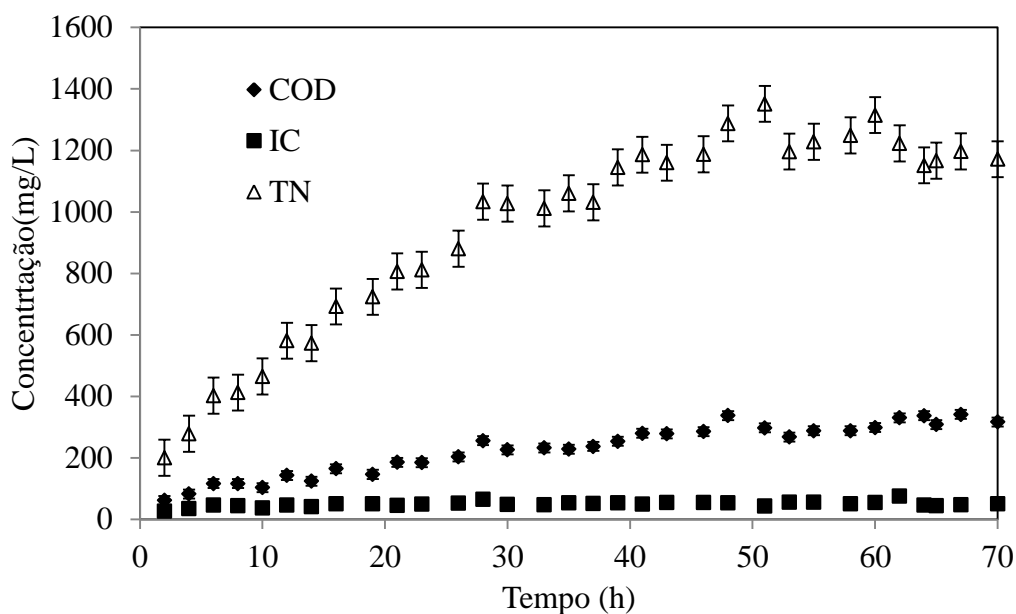


Figura 4.5. Concentrações de COD, CI e NT da água mãe do experimento 1 (CEDR-1).

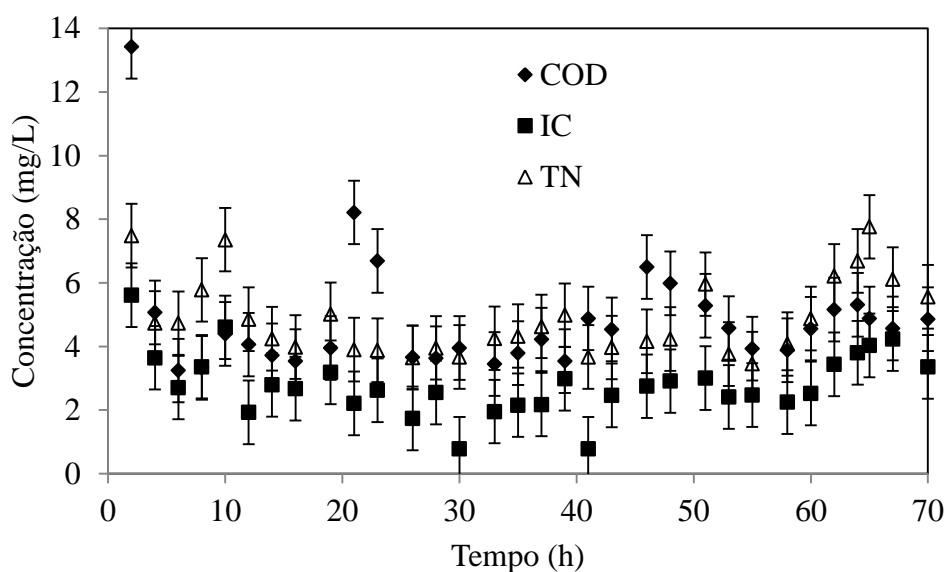


Figura 4.6. Concentrações de COD, CI e NT do condensado do experimento 1 (CEDR-1).

Os experimentos com o CEDR-2 foram realizados com uma taxa de evaporação maior (4,8ml/L) do que o experimento 1 (2ml/L), o que tornou possível alcançar uma maior recuperação de água de 90% quando comparado com experimento 1 (80%), para um mesmo tempo e potencia de aquecimento. As características do licor mãe e do condensado estão apresentados na Tabela IV.5. É possível verificar que, como



observado no experimento 1, os compostos orgânicos mantêm-se na fase líquida, licor mãe.

Tabela IV.5. Caracterização dos produtos da cristalização evaporativa do CEDR-2 (Experimento 2).

Propriedades	CEDR-2	Condensado	Licor mãe
pH	7,0	6,6	7,0
Condutividade elétrica	4,3 (mS/cm)	23,1(μS/cm)	29,1(mS/cm)
STD (mg/L)	2684	44,0	14559,0
COD (mg/L)	27,2	5,7	189,9
CI (mg/L)	25,8	5,1	5,9
NT (mg/L)	118,5	0,9	603,8

As concentrações de cloreto, cálcio, magnésio e alcalinidade determinadas revelam valores inferiores aos valores máximos permitidos em água para reuso em torres de resfriamento de indústrias petroquímicas (Machado, 2008; van Limpt e van der Wal, 2014) (Tabela IV.6). Em refinarias de petróleo, as torres de resfriamento e caldeiras requerem águas de baixa salinidade sendo o consumo de água muito alto, na faixa de 60-70% e 20-30% do total, respectivamente (Frayne, 1992; Cabtree *et al.*, 1999). O condensado obtido pela unidade de cristalização poderia ser utilizado nestes tipos de sistemas, aumentando e melhorando o reuso de água no processo global.

Tabela IV.6. Composição dos condensados dos experimentos 1 e 2, águas de torres de resfriamento petroquímicas, segundo Machado (2008) e van Limpt e van der Wal (2014).

Parâmetros	Condensado Experimento 1	Condensado Experimento 2	Água para torres de resfriamento <sup>1</sup>	Água para torres de resfriamento <sup>2</sup>
Alcalinidade CaCO <sub>3</sub> (mg/L)	37	8	350	144
Ca (mg/L)	1,10	1,63	50	46
Mg (mg/L)	0,017	0,04	0,5	5,1
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	2	6	500	38
PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> solúvel (mg/L)	< 0,01	0,03	4,0	-----
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	<10	<10	200	20
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	0,08	0,20	8,0	2
N(NH <sub>3</sub> ) (mg/L)	10,1	0,7	12,1	-----
Condutividade (µS/cm)	44,9	44,0	770,0	375
pH	7,4	6,6	6,9 - 9,0	7,9
STD (mg/L)	23,0	23,1	500	294

<sup>1</sup>Machado, 2008. <sup>2</sup>van Limpt e van der Wal, 2014.

Com o aumento da concentração do licor mãe durante a cristalização, foi observada a formação de incrustação no cristalizador. A Figura 4.7 apresenta o concentrado da EDR e o licor mãe após diferentes graus de concentração, podendo se observar o início da formação da incrustação quando o CEDR é concentrado a partir de 5 vezes.

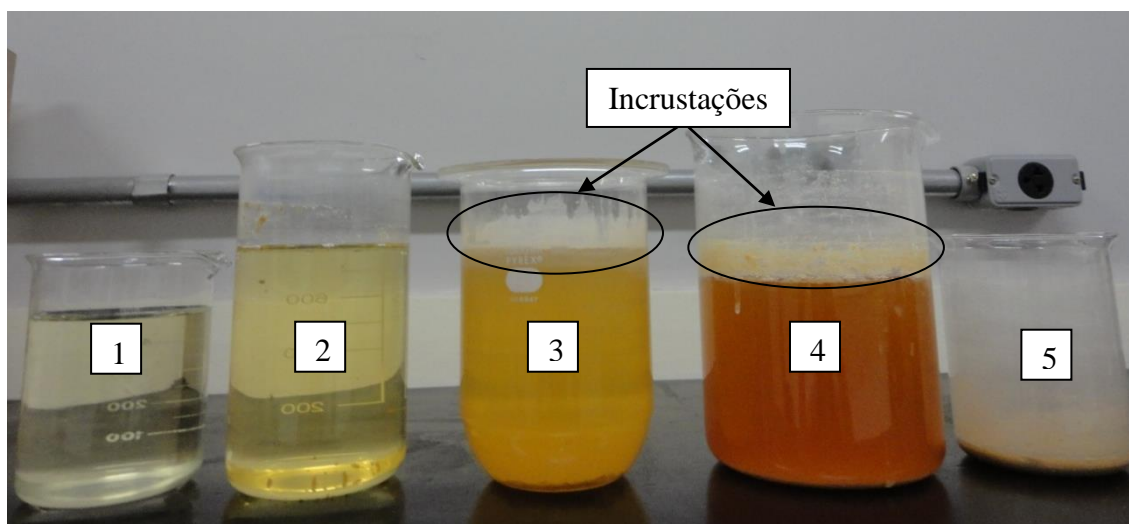


Figura 4.7. Concentrado da EDR (1), licor mãe concentrado 2 vezes (2), 5 vezes (3), 10 vezes (4) e após secura total (5).

O sulfato de cálcio dihidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) foi identificado como a fase principal presente nos sólidos incrustados (Figura 4.8), o que é consistente com a simulação termodinâmica. De acordo com a literatura, após a formação do gesso, sua dissolução é difícil devido à sua associação com outros sólidos, formação de biofilmes e outras variáveis (Cabtree *et al.*, 1999; Liu *et al.*, 2011). Além disso, foi observada a formação de espuma, provavelmente devido ao acúmulo de compostos orgânicos no cristalizador, o que requer mais investigações e também um cuidado quando da operação na unidade piloto.



Figura 4.8. Formação de incrustações nas paredes e no fundo do cristalizador ao final dos ensaios.

### Caracterização dos cristais

Os sólidos obtidos no experimento 1 (Figura 4.9) (CEDR-1) apresentaram baixo conteúdo de carbono orgânico dissolvido, carbono inorgânico e nitrogênio total, (10,9%, 7,8% e 2,4%, respectivamente), indicando, portanto, a presença de uma pequena quantidade de compostos orgânicos. Não foi possível calcular o balanço de massa, devido à grande formação de incrustação no cristalizador.

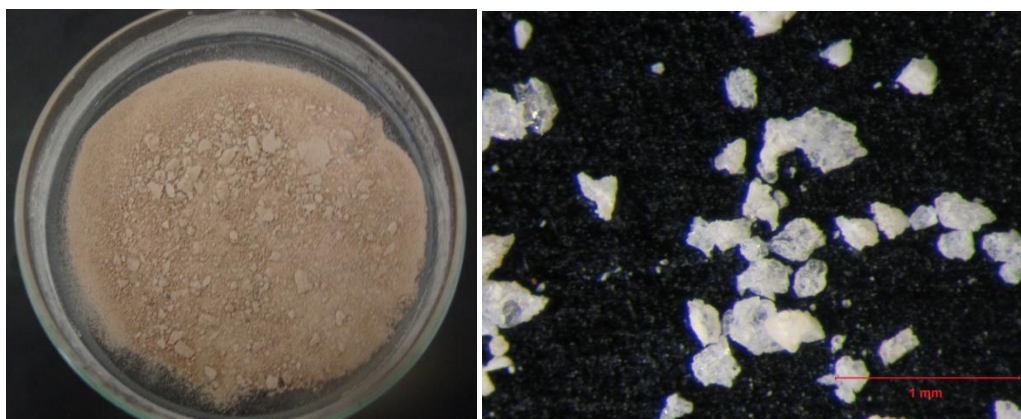


Figura 4.9. Produto sólido produzido no experimento 1, após secagem (esquerda) e imagem dos cristais por meio de lupa com aumento de 40x (direita).

Em consonância com o experimento 1, os sólidos produzidos no experimento 2 (CEDR-2) apresentaram característica similar: 10,7% (COD), 6,4% (CI) e 0,9% (NT). A presença de carbono inorgânico pode estar relacionada com a presença de carbonatos,

uma vez que os experimentos foram conduzidos em sistema aberto. As análises químicas qualitativas dos sólidos, realizadas por fluorescência de raios X, indicaram uma série de elementos presentes nos cristais provenientes dos experimentos realizados com os dois concentrados (Tabela IV.7).

Tabela IV.7. Resultados da fluorescência de raios X indicando os elementos químicos presentes nos cristais obtidos nas cristalizações dos CEDR-1 e CEDR-2.

Intensidade	Elementos Químicos	
	CEDR-1	CEDR-2
Alta	S, O	S, Mg, O
Média	Ca	Si
Baixa	---	Ca, Cl, Na
Traços	Sr, Zn, Fe, Mn, Ba, Si, Na, Al, Mg, Cl, Ni, V, K	P, Sr, Zn, Cu, Ni, Mn, Fe, K, Ba, Cr

Nos cristais do experimento 1 foram identificados enxofre (S) e oxigênio (O) como elementos primários, cálcio (Ca) como elemento secundário e traços de estrôncio (Sr), zinco (Zn), ferro (Fe), manganês (Mn), bário (Ba), silício (Si), sódio (Na), alumínio (Al) e magnésio (Mg). A presença predominante de enxofre, oxigênio e cálcio está de acordo com o resultado da identificação de fases por difração de raios X, como apresentado na Figura 4.10.

As fases cristalinas identificadas no produto sólido do experimento 1 foram sulfato de sódio dihidratado, sulfato de cálcio anidro, sulfato de cálcio e sódio hidratado e cloreto de sódio. A ausência de fases como sulfato de estrôncio, sulfato de bário, hidróxido de magnésio, dióxido de silício e carbonato de cálcio pode ser estar relacionado com o fato destes elementos estarem presentes em compostos em conteúdo inferior a 5%, abaixo do limite de detecção da técnica.

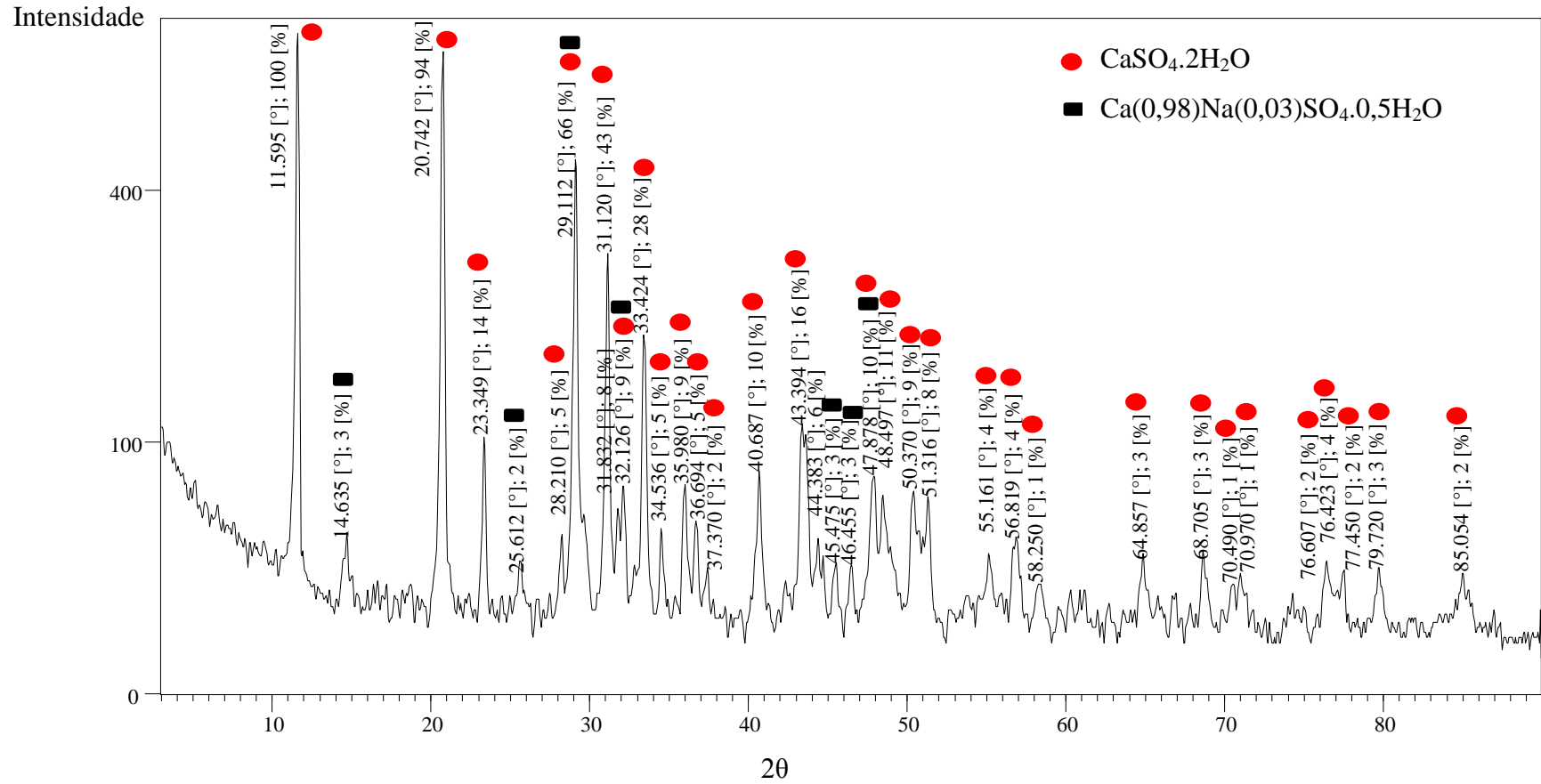


Figura 4.10. Difratoograma de raios X do sólido produzido no experimento 1.

Os cristais obtidos no experimento 2 apresentaram enxofre (S), magnésio (Mg) e oxigênio (O) como os três elementos majoritários. Cálcio (Ca), cloro (Cl) e sódio (Na), foram identificados com baixa intensidade, e os outros, tais como P, Sr, Zn, Cu, Ni, Mn, Fe, K, Ba e Cr, foram identificados como traços (Tabela IV.7).

Os elementos identificados são consistentes com o resultado apresentado pela difração de raios X do produto sólido do experimento 2, o qual detectou a presença de cristais de gesso, anidrita, carbonato de cálcio e cloreto de sódio (Figura 4.11).

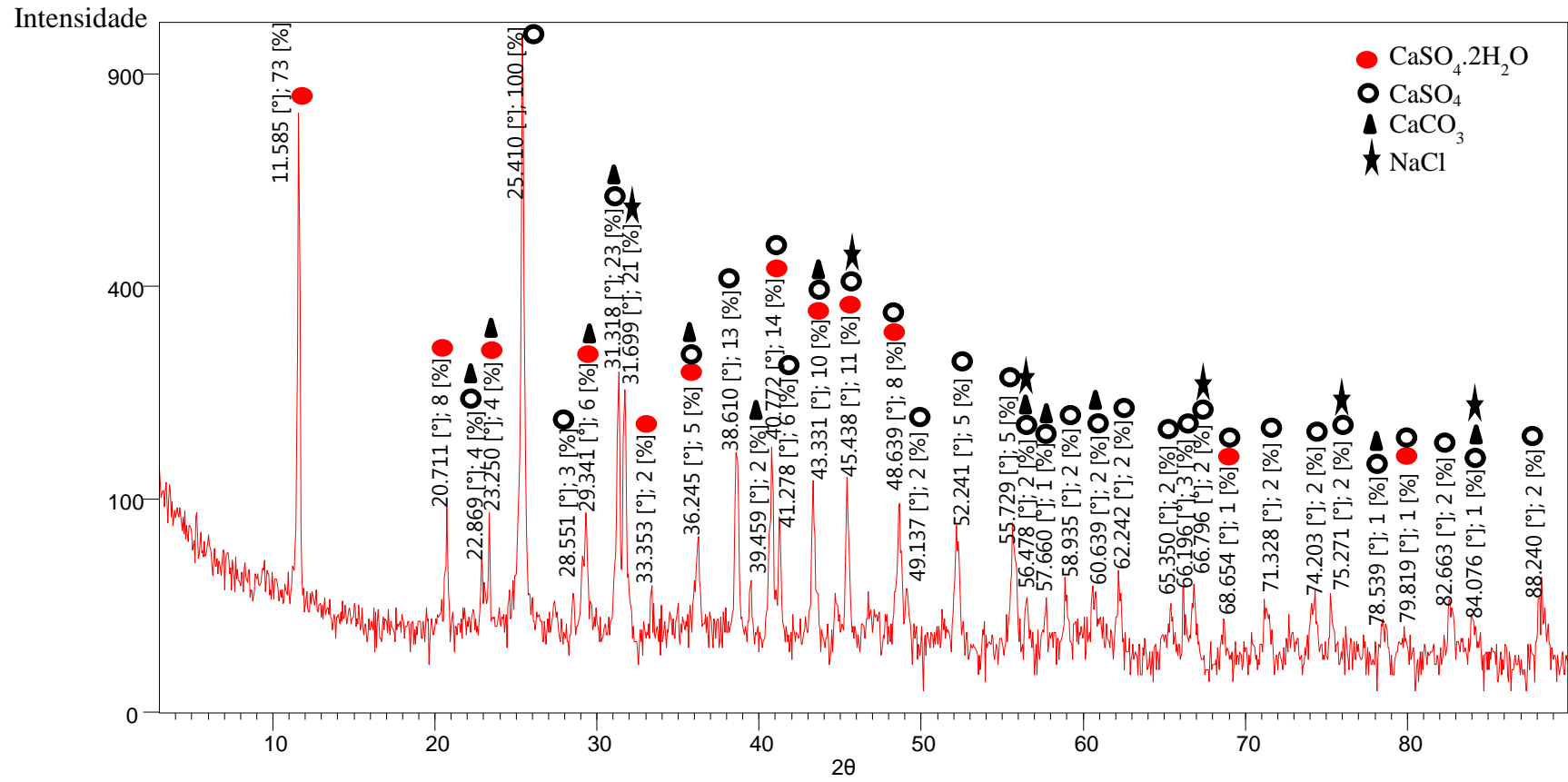


Figura 4.11. Difratoograma de raios X do sólido produzido no experimento 2.



De acordo com a simulação, o carbonato de cálcio ficaria em solução, porém observou-se a formação deste composto para baixas recuperações de água. O experimento não representa condições de equilíbrio, portanto, o carbonato de cálcio formado, provavelmente não foi dissolvido, o que poderia explicar sua presença nos cristais. Além disso, a baixa quantidade de cloreto de sódio pode ser relacionada com a secagem dos cristais que estavam em contato com o licor altamente concentrado do experimento 2. As fases cristalinas identificadas nos dois sistemas foram previamente previstas pela modelagem química termodinâmica realizada pelos programas PHREEQC e OLI.

Os cristais apresentaram uma larga faixa de tamanho de partículas com aglomeração e formas variadas (Figura 4.12). A análise por espectrometria por dispersão de energia (EDS) indicou a predominância de enxofre e cálcio, sugestivo da presença de sulfato de cálcio, o que é coerente com a DRX (Figura 4.13). Apesar de o sulfato de bário não ter sido identificado pela difração de raios X, foi possível verificar a presença de cristal esferulítico, que sob análise por EDS revelou a presença de bário (Figura 4.14), além da presença dominante de cálcio. O silício identificado em ambos os resultados das análises de EDS, à direita das Figuras 4.13 e 4.14, é proveniente do porta amostras.

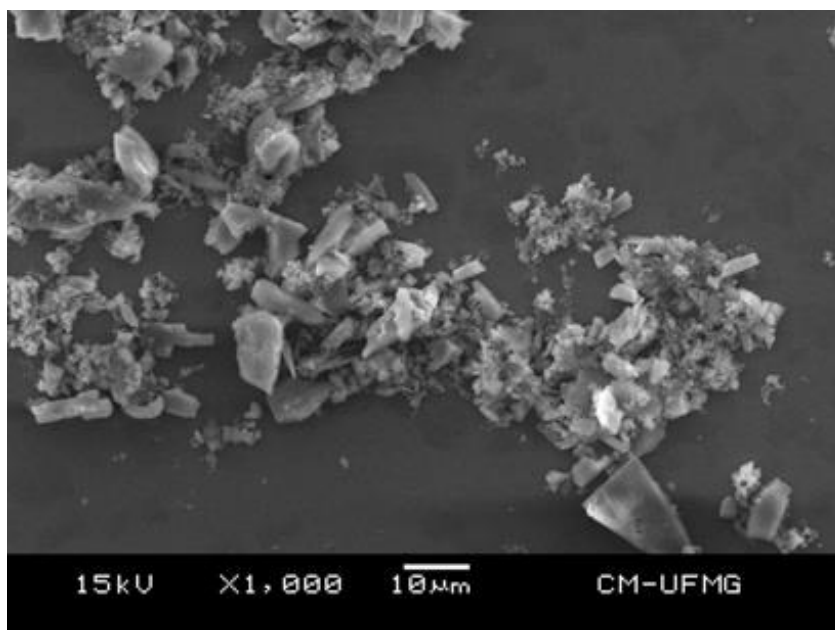


Figura 4.12. Imagem de elétrons secundários obtida dos cristais do experimento1.

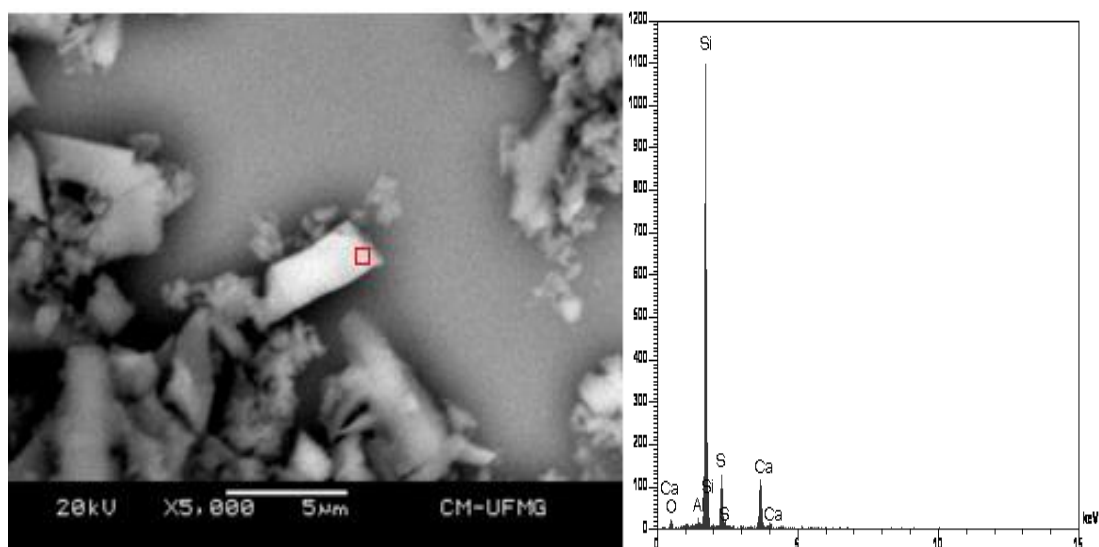


Figura 4.13. Imagem de elétrons secundários (esquerda) obtida dos cristais do experimento1 com a EDS associada (direita), revelando a presença de compostos portadores de enxofre e cálcio.

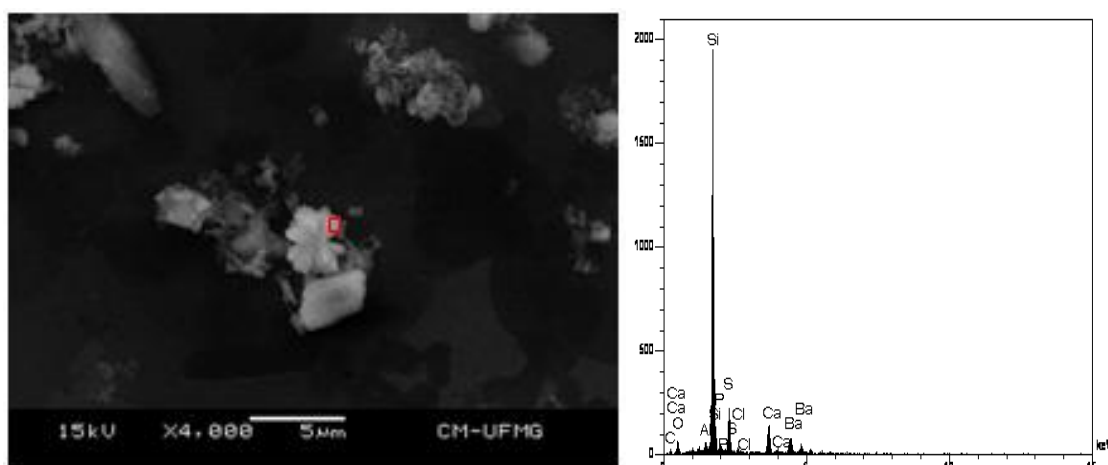


Figura 4.14. Imagem de elétrons retroespalhados (esquerda) obtida dos cristais do experimento1 com a EDS associada (direita), revelando a presença de composto de bário.

Uma vez que é extremamente relevante conhecer possíveis destinações do sólido formado, buscou-se frente à norma de classificação de resíduos sólidos, a Norma Brasileira – ABNT-NBR 10004 prever a classificação do sólido. Por esta norma, amplamente utilizada e aceita pelos órgãos ambientais, define a classificação dos resíduos sólidos como resíduos perigosos classe I, aqueles que apresentam origem

conhecida, já pré-determinada na norma, e apresentam características de patogenicidade, inflamabilidade, corrosividade, reatividade ou toxicidade; resíduos perigosos classe IIA são os resíduos inertes e são classificados como resíduos perigosos classe IIB aqueles não inertes. Seguindo a orientação de caracterização e classificação indicado pela norma (NBR10004) tem-se que o resíduo sólido obtido na cristalização evaporativa possui origem conhecida, não consta nos anexos A da norma (Resíduos perigosos de fonte não específica, constituídos de compostos organoclorados ou metais como chumbo, mercúrio e cianeto) nem nos anexos B da norma 10004 (Resíduos perigosos de fonte não específica que contenham compostos provenientes de pigmentos inorgânicos contendo cianeto ou cromo hexavalente, além de compostos orgânicos tais como anilina, nitrobenzeno, tolueno, clorofórmio, dentre outros. Resíduos gerados por pesticidas, explosivos, coqueificação, catalisadores utilizados em refinarias de petróleo contendo benzeno ou arsênio, ferro e aço, zinco, cobre e chumbo. Constituintes de arsênio, tálio, cloreto de metileno, antimônio). O resíduo produzido também não apresenta características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade, o que exclui a chance de classificação como resíduo perigoso classe I. Porém, possui bário em sua composição, sendo este elemento uma substância que confere periculosidade ao resíduo. Como o resíduo sólido possuirá constituintes que podem apresentar solubilidade com concentrações acima dos limites apresentados no anexo G, como bário (0,7mg/L), nitrato (10mg/L), sódio (200mg/L), cloreto (250mg/L) e sulfato (250mg/L) é de grande importância realizar os testes de solubilidade e verificar se a classificação indicada é de Resíduo inerte classe II B (caso as concentração estejam abaixo dos limites máximos) ou Resíduo não-inerte classe II A (concentração de solubilidade no extrato seja superior aos limites máximo). De acordo com o observado e pelas características químicas e físicas dos sólidos cristalizados, espera-se que o resíduo seja “Resíduo Não-Perigoso Classe IIA (não inerte)”. Esta indicação se baseia na composição dos cristais obtida através da caracterização química, física e mineralógica apresentada neste trabalho. Uma classificação completa de acordo com a norma de classificação de resíduos sólidos (NBR10004) requer maior quantidade de sólidos (em torno de 5kg) do que a obtida nestes experimentos (10g) (ABNT, 2004).

A correlação entre o experimento de cristalização em escala de laboratório e os modelos termodinâmicos foi satisfatória para prever as fases formadas a partir do concentrado da unidade da EDR. Os resultados obtidos neste trabalho possibilitam um melhor entendimento da aplicabilidade da cristalização evaporativa e possíveis problemas susceptíveis de ocorrer em sistemas contínuos.

Não foi observada a formação de cloreto de sódio, principal sal presente no efluente, pois, as frações evaporadas alcançadas (80% e 90%) nos experimentos não foram o suficiente para atingir a supersaturação do NaCl. Segundo as simulações, PHREEQC e OLI, a cristalização deste sal ocorreria para frações evaporadas acima de 99,5%, Tabelas IV. 2 e IV.3, respectivamente.

Os resultados da caracterização do sólido, apresentados neste capítulo, podem indicar a presença dos principais sais formadores de incrustação em equipamentos e tubulações de refinarias de petróleo, carbonato de cálcio, sulfato de estrôncio, sulfato de bário e sulfato de cálcio dihidratado.

#### 4.4. Conclusões

A cristalização evaporativa do concentrado aquoso proveniente da unidade de eletrodialise resulta principalmente na cristalização de sulfato de bário, sulfato de estrôncio, carbonato de cálcio e magnésio e sulfato de cálcio dihidratado. A formação de NaCl ocorre somente em frações evaporadas acima de 99,5%, o que nos experimentos em batelada não foi possível atingir. Os resultados experimentais foram coerentes com as previsões dos modelos termodinâmicos PHREEQC e OLI. A simulação mostrou que maiores frações evaporadas podem levar à cristalização de sais de cloreto de sódio e sulfato de sódio. Em escala de laboratório, não se observou a formação de NaCl, pois a fração máxima alcançada foi de 90%.

O condensado produzido apresentou baixas concentrações de carbono orgânico total e nitrogênio amoniacal. A água recuperada do cristalizador evaporativo mostrou características que permite sua reutilização em torres de resfriamento e aquecedores de água.

Uma investigação fundamental da relação entre a composição química das soluções e sólidos e das fases identificadas por difração de raios X, fluorescência de raios X e MEV/EDS foi realizada para obter um melhor entendimento do sistema. Os resultados da DRX associados à FRX indicou a presença de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ , enquanto o MEV/EDS indicou a presença de  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  e  $\text{CaCO}_3$ .

Os sólidos produzidos serão classificados provavelmente, com base nos resultados obtidos pela caracterização, como Resíduo Perigoso Classe IIA, não inerte, devido a presença de bário e concentração de solubilidade no extrato superior aos limites máximo, segundo a NBR10004.

A identificação de incrustações formadas basicamente por sulfato de sódio dihidratado e carbonato de cálcio indica a necessidade de uma etapa de pré-tratamento do efluente concentrado da EDR visando-se minimizar as incrustações no processo industrial. Este tema é objeto do capítulo 6.

#### 4.5. Referências Bibliográficas

AHMED M., ARAKEL A., HOEY D., COLEMAN M. Integrated power, water and salt generation: a discussion paper. *Desalination*, 134: 37-45, 2001a.

AHMED M., SHAYYA W.H., HOEY D., AL-HANDALY J. Brine disposal from reverse osmosis desalination plants in Oman and the United Arab Emirates. *Desalination*, 133: 135-147, 2001b.

AIT HSINE E., BENHAMMOU A., PONS M.N. Water resource management in soft drink industry-water use and wastewater generation. *Environmental Technology*. 26: 1309-1316. 2005.

ARKHANGELSKY E., WICAKSANA F., CHOU S., AL-RABIAH A.A., AL-ZAHRANI S.M., WANG S. Effect of scaling and cleaning on the performance of forward osmosis hollow fibers membranes. *Journal of Membrane Science*, 415-416: 101-108, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT, Norma Brasileira, Rio de Janeiro. NBR10004 – Classificação de Resíduos sólidos, 2004. 71p.

CABTREE M., ESLINGER D., FLETCHER P., JOHNSON A., KING G Fighting scale – removal and prevention, *Oilfield Review*, Autumn, 30-45, 1999.

DIYA'UDDEEN B.H., DAUD W.M.A.W., ABDUL AZIZ A.R. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. *Process Safety And Environmental Protection*, 89: 95–105 2011.

DREISER C., BART H. Mineral scale control in polymer film heat exchanger. *Applied Thermal Engineering*, 65: 524-529, 2014.

FRAYNE S.P. Minimize plant wastewater. *Hydrocarbon Processing*, 71:8, 79-82, 1992.

GARCIA N., MORENO J., CARTMELL E., RODRIGUEZ-RODA I., JUDD S. The application of microfiltration-reverse osmosis/nanofiltration to trace organics removal for municipal wastewater reuse. *Environmental Technology*, 34: 3183-3189, 2013.

GRIPP V.S., RAMOS M.P., CARVALHO M.F.R., ANDRADE V.T., WESCHENFELDER S.E., FILHO J.U., POZZA E.L., GRUPPE R.A.G., ANDRADE E.M., ROCHA S.D.F., GIULIETTI M., KULAY L.A., SECKLER M.M. Modelagem e simulação de processo de cristalização evaporativa para tratamento de efluente salino industrial. In: XIX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. Buzios RJ (2012).

HELGESON H. C., KIRKHAN D. H. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: I. Summary of thermodynamic /electrostatic properties of the solvent. *American Journal of Science*, 274, 1089-1198, 1974.

JI X., CURCIO E., AL OBAIDANI S., DI PROFIO. Membrane distillation-crystallization of seawater reverse osmosis brines. *Separation and Purification Technology*, 71: 76-82, 2010.

JONES M., ULRICH J. Industrial Crystallization - Development in Research and Technology. *Chemical Engineering Research and Design*, 82: 1567-1570, 2004.

KAPDAN I.K., BOYLAN B. Batch treatment of saline wastewater by *Halanaerobium lacusrosei* in an anaerobic packed bed reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84: 34-38, 2008.

KARAGIANNIS IC, SOLDATOS PG. Water desalination cost literature: review and assessment. *Desalination*, 223: 448-456, 2008.

LEFEBVRE O., MOLETTA R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review. *Water Research*, 40: 3671-3682, 2006.

LEWIS A.E., NATHOO J., THOMSEN K., KRAMER H.J., WITKRAMP G.J., REDDY S.T., RANDALL D.G. Design of eutectic freeze crystallization process for

multicomponent waste water stream. *Chemical Engineering Research and Design*; 88: 1290-1296, 2010.

LIU D., HUI F., LEDION J., LI F. Study of the scaling formation mechanism in recycling water. *Environmental Technology*, 23:1017-1030, 2011.

MACHADO M.B. *Avaliação do processo de eletrodialise reversa no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo*. Rio Grande do Sul: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008, p.198, (Dissertação).

MORILLO J., USERO J., ROSADO D., EL BACUORI H., RIAZA A., BERNAOLA F.J. Comparative study of brine management Technologies for desalination plants. *Desalination*, 336: 32-49, 2014.

NÝVLT J., HOSTOMSKY J., GIULIETTI M., *Cristalização*. São Carlos – SP: Editora da UFSCar/IPT, 2001, p160.

PARKHURST D.L., APPELO C.A.J., Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497p. 2013. Disponível em: <<http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43>>. Acesso em: 27 de Fevereiro de 2013.

PARKHURST DL, APPELO CAJ. Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p., Disponível em: <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43>. Acesso em: 25 de Março de 2014.

PITZER K.S. Thermodynamics of electrolytic: 1. Theoretical bases and general equations. *Journal of Physical Chemistry*, 77: 268-277, 1973.

RAFAL M., BERTHOLD J., LINZ D., OLI Systems Inc, New Jersey, USA, 2003  
Disponível em:  
<<http://www.olisystems.com/examples/mix/..%5C../IntroElectrolytes.pdf>>. Acesso em: 27 de Fevereiro de 2015.



RANDALL D.G., NATHOO J., LEWIS A.E. A case study for treating a reverse osmosis brine using Eutectic Freeze Crystallization – Approaching a zero waste process. *Desalination*, 266: 256-262, 2011.

REDDY S.T., LEWIS A.E., WITKAMP G.J., VAN SPRONSEN J. Recovery of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O from a reverse osmosis retentate by eutectic freeze crystallization technology. *Chemical Engineering Research and Design*, 88: 1153-1157, 2010.

RESOLUÇÃO CONAMA, 430. 2011. Site Ministério do Meio Ambiente. [Internet] Brasil Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 24 de Outubro de 2014.

RICE E.W., BAIRD R.B., EATON A.D., CLESCERI L.S. Standard Methods For the Examination of water and wastewater, 22<sup>nd</sup> ed., American Public Health Association, New York, 2012, 724p.

SANTIAGO V.M.J. Pesquisas e Implantação de Tecnologias de Ponta no Tratamento e Reuso de Efluentes Hídricos de Refinarias, In: VII SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL. Porto Alegre – RS, 2010.

TUREK M., DYDO P., KLIMED R. Salt production from coal-mine brine in ED-evaporation-crystallization system. *Desalination*, 184: 439-446, 2005.

VAN LIMPT B., VAN DER WAL A. Water and chemical savings in cooling towers by using membrane capacitive deionization. *Desalination*, 342: 148-155, 2014.

## **Capítulo 5. Efeito do Fenol na Cristalização do Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e Gelo por Cristalização Eutética por Congelamento**

O capítulo 5 apresenta o estudo das interferências causadas pela presença de fenol na cinética de cristalização de sulfato de sódio e de gelo e na qualidade do produto como a distribuição dos tamanhos dos cristais (DTC), pureza e morfologia durante o processo de cristalização eutética por congelamento.

O fenol foi o composto orgânico escolhido, pois este composto apresenta solubilidade em água mesmo na presença dos compostos iônicos, o que não ocorre com os outros compostos orgânicos presentes no concentrado da EDR.

### **5.1. Introdução**

A cristalização eutética por congelamento (CEC) é uma técnica de purificação estudada recentemente para separação de sais e gelo puros de rejeitos salinos de forma sustentável e viável economicamente. Quando uma solução salina é colocada sob as condições da CEC é possível obter a cristalização de um ou mais sais e do gelo simultaneamente. Uma vantagem da técnica é que a separação do gelo e dos sais ocorre dentro do mesmo cristizador, pela diferença de densidade que permite a separação gravitacional, na qual o gelo flutua e os sais sedimentam (Torres *et al.*, 2012; Randall *et al.*, 2011; van der Ham *et al.*, 1999).

Uma comparação entre o custo de operação das técnicas de cristalização, a eutética por congelamento e a evaporativa é apresentada por Van der Ham (1999). Segundo os autores, a cristalização eutética por congelamento consome menos energia do que a cristalização evaporativa, devido à diferença de entalpia (calor de vaporização é seis vezes maior que o calor de fusão) necessária para evaporar comparada com a energia necessária para congelar (Van der Ham, 1999).

O uso da CEC para obtenção de sais e gelo puros a partir de efluentes salinos de indústrias de petróleo e mineração tem sido avaliado (Himawan, 2005; Vaessen, 2003;

Van der Ham, 1999), uma vez que a recuperação e reuso de água pura a partir de efluentes industriais é primordial para evitar a poluição ambiental, para minimização dos lançamentos e até mesmo buscar um descarte zero e ao mesmo tempo reduzir o custo operacional relacionado aos consumos e taxas de disposição de resíduos. Porém, em algumas situações, o processo torna-se complicado devido à complexidade dos efluentes salinos. Diversas impurezas orgânicas e inorgânicas comumente presentes em efluentes salinos de refinarias de petróleo e indústrias petroquímicas, influenciam o processo de cristalização e, conseqüentemente, as características e pureza dos cristais formados.

Em alguns casos, baixas concentrações ppm (partes por milhão) ou ppb (partes por bilhão) de impurezas no sistema podem atuar como surfactantes, anti-incrustantes, que alteram radicalmente a solubilidade dos produtos e suas cinéticas de cristalização. Isto afeta a qualidade do produto final devido às mudanças promovidas nos cristais formados, tanto em sua morfologia, distribuição de tamanhos, favorecimento de polimorfismo e grau de pureza.

Normalmente, a influência da presença de impurezas é resultado de uma relação complexa entre o tipo e a força das interações entre os componentes do sistema. As impurezas podem afetar a solubilidade, a formação de complexos, taxas de nucleação e crescimento e, sua presença em um sistema aquoso pode apresentar resultados imprevisíveis. Em alguns casos, o sistema pode permanecer em seu estado de saturação original e nenhum efeito significativo pode ocorrer. De outra forma, a impureza pode reagir com o soluto formando um complexo ou outro composto, alterando toda a natureza do sistema. Em alguns casos, a solução é levada ao estado de supersaturação em relação ao soluto, que vai cristalizar, ou a solução vai tornar-se insaturada em relação ao soluto (Mullin, 2001).

O efeito de impurezas na cristalização em soluções é mais complexo do que simplesmente a modificação de hábito causada por ligações químicas entre impurezas e cristais. Também pode ser incluído seu efeito na nucleação com a possibilidade de inibição da formação do núcleo. Propriedades interfaciais são mais sensíveis à presença

de impurezas devido à tendência delas se adsorverem nas superfícies do sólido. Além disso, nucleação e crescimento dos cristais dependem da estrutura da interface sólido-líquido sendo então, fortemente dependentes da presença e da concentração de impurezas (Kapembwa *et al.*, 2014; Genceli *et al.*, 2009; Veintemillas-Verdaguer, 1996; Sangwal, 1996).

Muitos estudos têm sido desenvolvidos para identificar a influência de impurezas na cristalização (Miura e Tsukamoto, 2013; Ferreira *et al.*, 2011; Reddy *et al.*, 2010; Lewis *et al.* 2010; Zhang *et al.*, 2010; Lioliou *et al.*, 2006), porém, poucos são os estudos sobre a influência de compostos orgânicos solúveis durante a cristalização de soluções salinas. Reddy *et al.* (2010) e Lewis *et al.* (2010) apresentam as influências de impurezas inorgânicas em salmoura de sulfato de sódio. Segundo os autores, baixas concentrações das impurezas (F, Cl, K, Li, Mg, Ca, NO<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub>) têm um grande efeito na temperatura de congelamento eutético da salmoura. A temperatura de cristalização eutética para o sistema Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O + gelo diminuiu de -1,24°C para -2,20°C na ausência e presença de impurezas, respectivamente. Os cristais de gelo produzidos apresentaram concentração de impurezas menor que 20mg/L, após sete etapas de lavagem, enquanto que o sal formado apresentou 100% da fase decahidratada.

O presente capítulo apresenta o efeito de 0,22%p/v de fenol (impureza) na cristalização eutética por congelamento (CEC) do sulfato de sódio a partir de uma solução sintética de 3,8%p/v de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. As curvas de distribuição dos tamanhos dos cristais (DTC), taxas de crescimento e nucleação dos sais e gelo, na presença e ausência do fenol, foram identificados em termos da variação do tamanho médio dos cristais em relação ao tempo. Para obtenção destes dados, foi realizada a aquisição de imagem dos cristais, dentro do cristalizador, durante o processo de cristalização. A morfologia também foi observada.

Sistemas de aquisição de imagens tem sido utilizados por diversos pesquisadores com o intuito de analisar tamanho de cristais, morfologia e determinar taxas de crescimento e nucleação com contribuição significativa para o estudo da cristalização (Ferreira *et al.*, 2011; Ferreira *et al.*, 2005; Anda *et al.*, 2005; Martins *et al.*, 2005). A aquisição de

imagens, *in situ*, possibilita a identificação do número, tamanho e forma dos cristais em tempo real durante o processo e reduz vários erros associados à amostragem. Mas, há dificuldades durante a análise de imagem as quais são relacionadas com as condições de operação do sistema, como a velocidade das partículas, população e turbidez, que interferem na obtenção de cristais bem iluminados e uma imagem bem definida.

A composição complexa do concentrado da EDR que contém uma variedade de íons inorgânicos ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$ ) assim como compostos orgânicos diferentes tais como 5-(2-metilpropil)-nonano, hexadecano, 1,3-di(1,1-dimetiletil)-benzeno, 2,4-di(1,1-dimetiletil)-fenol e heptadecano (Gazzaaneo e Seckler, 2013), torna difícil sua purificação. A influência de compostos inorgânicos como impurezas em rejeito salino similar ao CEDR já vem sendo estudada por Reddy e Lewis (2010) utilizando CEC. O foco desta etapa do trabalho é no efeito da fração orgânica do CEDR sobre a cristalização.

É esperado que a presença de fenol na solução salina altere a temperatura eutética, a morfologia dos cristais de sal e gelo, a curva de DTC (distribuição dos tamanhos dos cristais) e as taxas de crescimento e nucleação, pois, a estabilidade dos grupamentos entre moléculas de fenol e moléculas de água, bem como as forças de interações do tipo ligações de hidrogênio fenol-água são semelhantes àsquelas presentes entre grupos moleculares água-água (Parthasarathi *et al.*, 2005).

## 5.2. Materiais e Métodos

### Parte experimental

Os experimentos em batelada da cristalização da solução aquosa de 3,8% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foram realizados em cristalizador com capacidade de 2 litros. A temperatura foi controlada pela circulação de líquido pela camisa do cristalizador e as medidas de temperatura do processo, no topo e no fundo da solução dentro do cristalizador, foram realizadas por um termômetro do modelo ASL F250 com duas sondas de temperatura PT 100. Agitação mecânica (700RPM) foi promovida por impelidor com quatro

lâminas. O resfriamento foi realizado por um banho termostático da Thermo Scientific modelo SC150 sendo Kryo 51 (polydimetilfenilsiloxano) o líquido circulante. A temperatura ambiente foi ajustada para  $-2^{\circ}\text{C}$ , temperatura consistente com a menor temperatura de trabalho do resfriador, o que minimiza a perda de calor do sistema ao ambiente. Os perfis de temperatura do sistema de cristalização em batelada foram:  $T_{\text{entrada}} = -4.56^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{saída}} = -3.85$ ,  $T_{\text{solução}} = -1.12^{\circ}\text{C}$  no topo e  $-1.12^{\circ}\text{C}$  no fundo. A taxa de circulação do líquido refrigerante foi de 1020l/h com variação de temperatura de  $0,02^{\circ}\text{C}$ . A taxa de resfriamento foi mantida a  $4^{\circ}\text{C/h}$ , baixa o suficiente para evitar incrustação do gelo nas paredes do reator (superfície de troca de calor) durante o processo de cristalização. Após alcançar a temperatura eutética, os experimentos foram mantidos a um super resfriamento de aproximadamente  $0,01^{\circ}\text{C}$  por 5h. A Figura 5.1 apresenta o esquema e foto da montagem do sistema de cristalização eutética por congelamento utilizados.

No final da cristalização, cessou-se a agitação e aguardou-se 10 minutos para sedimentação dos cristais de sal e flutuação dos cristais de gelo. Os cristais de gelo foram removidos pelo topo do cristalizador enquanto os sais foram removidos do fundo. Os cristais foram filtrados a vácuo com uma membrana de nitrocelulose de  $0,22\ \mu\text{m}$ . Os cristais de sal foram analisados por difração de raios X (DRX) utilizando-se um difratômetro modelo Empyrean, tubo de cobre e ângulo de varredura de  $2\theta$ , para identificar a fase cristalizada. A análise quantitativa da fase cristalizada foi calculada pelo método de Rietveld. As interpretações dos difratogramas foram realizadas utilizando-se as fichas fornecidas pelo Centro Internacional de Dados de Difração (*International Centre for Diffraction Data - JCPDS*) cujos respectivos números de identificação estão apresentados no Anexo I. Amostras de gelo (aproximadamente 200g) foram lavadas três vezes com água deionizada gelada (100ml cada lavagem). A água recuperada, o licor mãe (solução saturada) e os sais foram analisados por espectrometria de absorção atômica (EAA) e carbono orgânico dissolvido (COD) para avaliar a pureza. Para garantir a reprodutibilidade dos experimentos, estes foram repetidos pelo menos três vezes.

Um equipamento de aquisição de imagem contendo uma câmera digital de alta velocidade, lentes, janela óptica e uma fonte de luz branca de alta intensidade, foi utilizado para coletar imagens dos cristais de gelo e de sal *in situ*. Os cristais foram observados por meios da associação da câmera digital de alta velocidade a lentes de aumento conectadas a um computador, onde imagens de 540 x 520 pixels quadrados foram capturados a uma velocidade de 1929 imagens por segundo. As imagens foram gravadas utilizando o software Motion Blitz, visualizadas e selecionadas utilizando o software VirtualDub. As medidas dos diâmetros equivalentes dos cristais foram realizadas manualmente com o auxílio do software Image J. Foram medidas em média de 200 partículas para cada tempo de crescimento analisado. As curvas de distribuição de tamanhos dos cristais obtidas foram ajustadas por meio de dois modelos matemáticos Rosin-Rammler (RR) e Gates-Gaudin-Schuhmann (GGS) para identificação do modelo que indica melhor extrapolação dos dados de tamanho dos cristais.

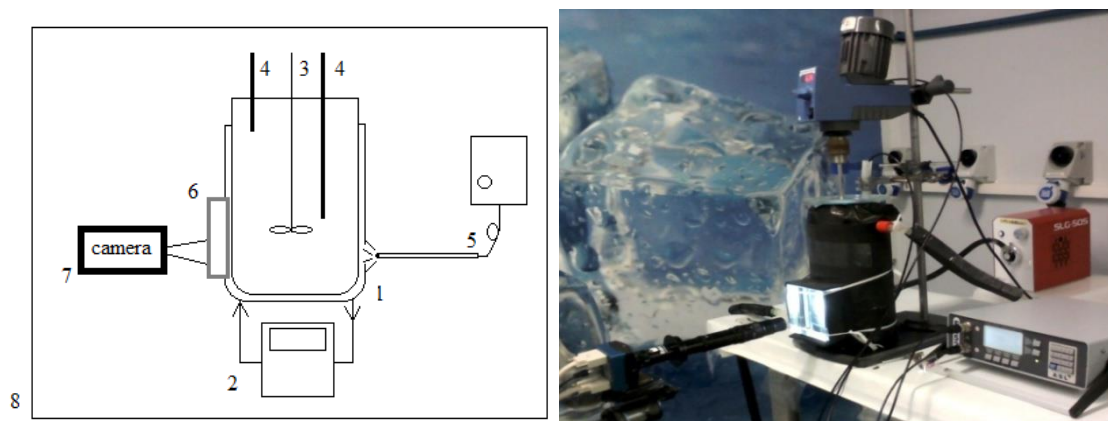


Figura 5.1. Esquema e foto da montagem do sistema de cristalização eutética de congelamento. (1) cristalizador encamisado; (2) resfriador; (3) impelidor; (4) termômetros; (5) fonte de luz branca; (6) janela óptica; (7) câmera digital; (8) sala com temperatura controlada.

## Procedimento

Para estudar o efeito da presença de fenol na solução de sulfato de sódio sobre a nucleação dos cristais de gelo e sal, na taxa de crescimento e nas características morfológicas dos cristais, foram realizados dois experimentos. Primeiro, a cristalização foi realizada com solução de 3,8% p/v de sulfato de sódio preparada com água deionizada, sistema denominado sistema binário (SB). No segundo experimento de cristalização foram adicionados 0,22% p/v de fenol à solução de 3,8% p/v de sulfato de sódio, agora chamado de sistema binário com fenol (SBF). Nos dois sistemas SB e SBF, as soluções foram resfriadas de 22°C à -2°C. Foi utilizado em torno de 0,10g de sementes de sulfato de sódio e de gelo. Os experimentos tiveram duração de 5 horas após a adição das sementes de gelo, a aproximadamente -1,1°C (temperatura da solução).

### 5.3. Resultados e Discussão

Os experimentos de cristalização foram alimentados com aproximadamente 2000g da solução previamente preparada. Foram produzidos em torno de 533.50g  $\pm$  1.82g (27,7%) e 451g  $\pm$  0.0003g (23,5%) de gelo, 11.69g  $\pm$  2.88g (15.8%) e 16.77g  $\pm$  0.0008g (22.7%) de sal para os experimentos SB e SBF, respectivamente. Estes resultados foram obtidos com erro padrão abaixo de 3% (Tabela V.1). Estes resultados mostram que a presença de fenol aumenta a quantidade de sais produzidos (30,3%) e reduz a massa de gelo obtida (15,4%), comparado com a ausência de fenol. O erro padrão baixo encontrado pode confirmar a reprodutibilidade dos experimentos.



Tabela V.1. Massa dos produtos recuperados após os experimentos SB e SBF com os respectivos dados estatísticos.

SB							
	1°	2°	3°	M(g)	DP(g)	EP(g)	EP (%)
Alimentação (g)	2000,29	2001,08	2054,16	2018,51	30,88	17,83	0,88
Gelo (g)	516,45	533,90	550,14	533,50	16,85	9,73	1,82
Sal (g)	11,28	11,44	12,36	11,69	0,58	0,34	2,88
Solução saturada (g)	1447,50	1450,31	1459,61	1452,47	6,34	3,66	0,25
SBF							
	1°	2°	3°	M(g)	DP(g)	EP(g)	EP (%)
Alimentação (g)	1994,45	2000,40	2000,78	1998,54	3,55	2,05	$1,03 \times 10^{-5}$
Gelo (g)	468,28	464,80	420,65	451,24	26,55	15,33	$3,40 \times 10^{-4}$
Sat (g)	14,26	18,66	17,38	16,77	2,26	1,31	$7,79 \times 10^{-4}$
Solução saturada (g)	1509,80	1512,94	1516,75	1513,16	3,48	2,01	$1,33 \times 10^{-5}$

Legenda: M = média, DP = desvio padrão e EP = erro padrão.

Durante a cristalização do SB a cristalização do gelo iniciou-se a  $-1,04^{\circ}\text{C}$  e a do sal a temperatura eutética de  $-1,12^{\circ}\text{C}$ , onde a concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  na solução manteve-se constante a aproximadamente 4,1%p/v. A temperatura do sistema foi mantida constante a  $-1,13^{\circ}\text{C}$  até o final do experimento. Na presença de 0,22%p/v de fenol foi observada uma pequena redução na temperatura de cristalização do gelo, para  $-1,09^{\circ}\text{C}$ , e temperatura eutética de  $-1,17^{\circ}\text{C}$ . Os cristais de sal somente puderam ser visualizados com 30 minutos de atraso em relação aos produzidos no SB. As temperaturas eutéticas identificadas experimentalmente, SB e SBF, foram levemente menores do que aquelas indicadas pela simulação química utilizando o software OLI, (OLI, 2003) ( $0,02^{\circ}\text{C}$  para SB e  $0,07^{\circ}\text{C}$  para o SBF) para sistemas nas mesmas condições ( $-1,1^{\circ}\text{C}$ ), Figuras 5.2 e 5.3.

Segundo Wells (1923), a temperatura eutética de cristalização para solução aquosa de sulfato de sódio é de  $-1,2^{\circ}\text{C}$  a concentração de 4%. Brand *et al.* (2009) identificaram uma temperatura eutética de  $-1,3^{\circ}\text{C}$  para solução aquosa de 4,15%p/v de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Reddy *et al.* (2010) e Lewis *et al.* (2010) também identificaram uma temperatura eutética de -

1,24°C para 4% de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em água. Isto pode indicar que 0,22%p/v de fenol afeta levemente o equilíbrio do gelo e a temperatura eutética do sistema binário Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. O fato de o fenol ser altamente solúvel em água, resultado das interações de hidrogênio fortes e estáveis entre as moléculas de fenol e água (Parthasarathi *et al.*, 2005), pode ser a razão deste suave aumento na solubilidade dos sais de sulfato de sódio e a consequente redução da temperatura de cristalização.

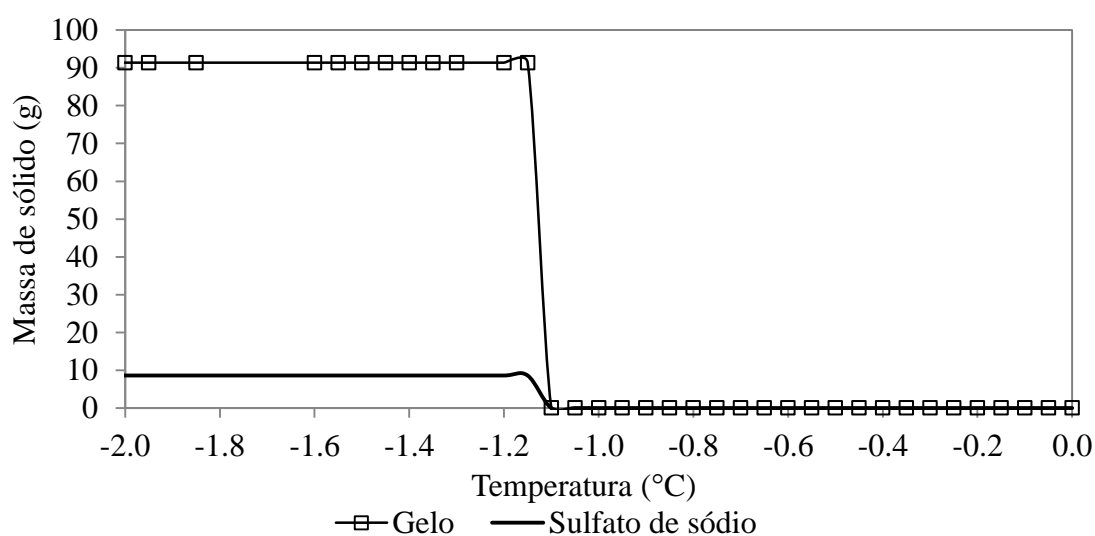


Figura 5.2. Simulação da cristalização no sistema binário (SB) pelo OLI software.

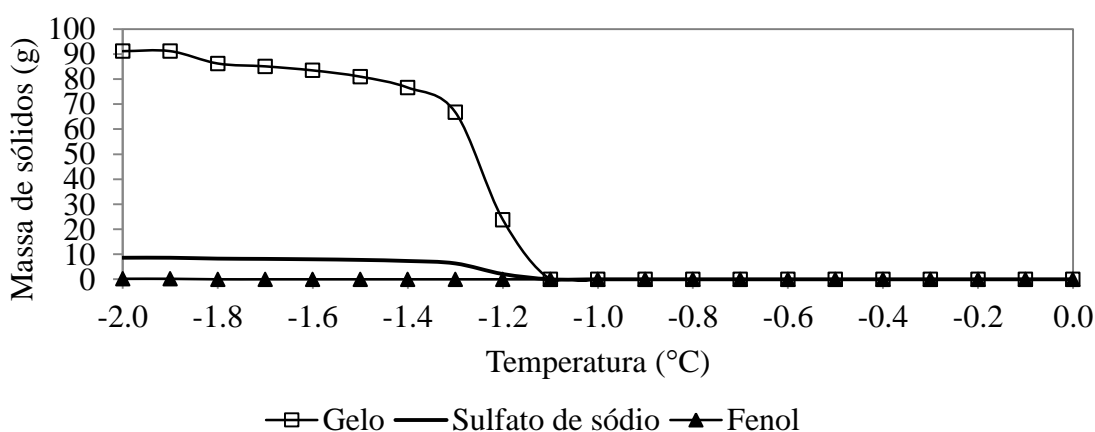


Figura 5.3. Simulação da cristalização no sistema binário com fenol (SBF) pelo OLI software.

A Figura 5.4 apresenta a morfologia dos cristais de gelo obtidos em 4 horas de crescimento. Os cristais de gelo cristalizaram em placas (imagens A e G, Figura 5.4) e dendríticos (imagens B e H, Figura 5.4) nos dois experimentos. Os cristais dendríticos apresentados aparecem com extremidades arredondadas devido ao crescimento das ramificações com orientação radial ao tempo que ocorre o derretimento das bordas. A morfologia observada para os cristais de gelo é similar à morfologia apresentada nos diagramas da variação morfológica dos cristais de gelo puro em função da temperatura e supersaturação propostos pela literatura para temperatura de 0 a  $-3^{\circ}\text{C}$  (Libbrecht, 2014; Kuroda e Lacmann, 1982). Após 1h de crescimento os cristais de gelo apresentaram forma esférica, o que pode ser atribuído ao crescimento dos cristais em baixa supersaturação, transformando-se de dendríticos à forma mais estável.

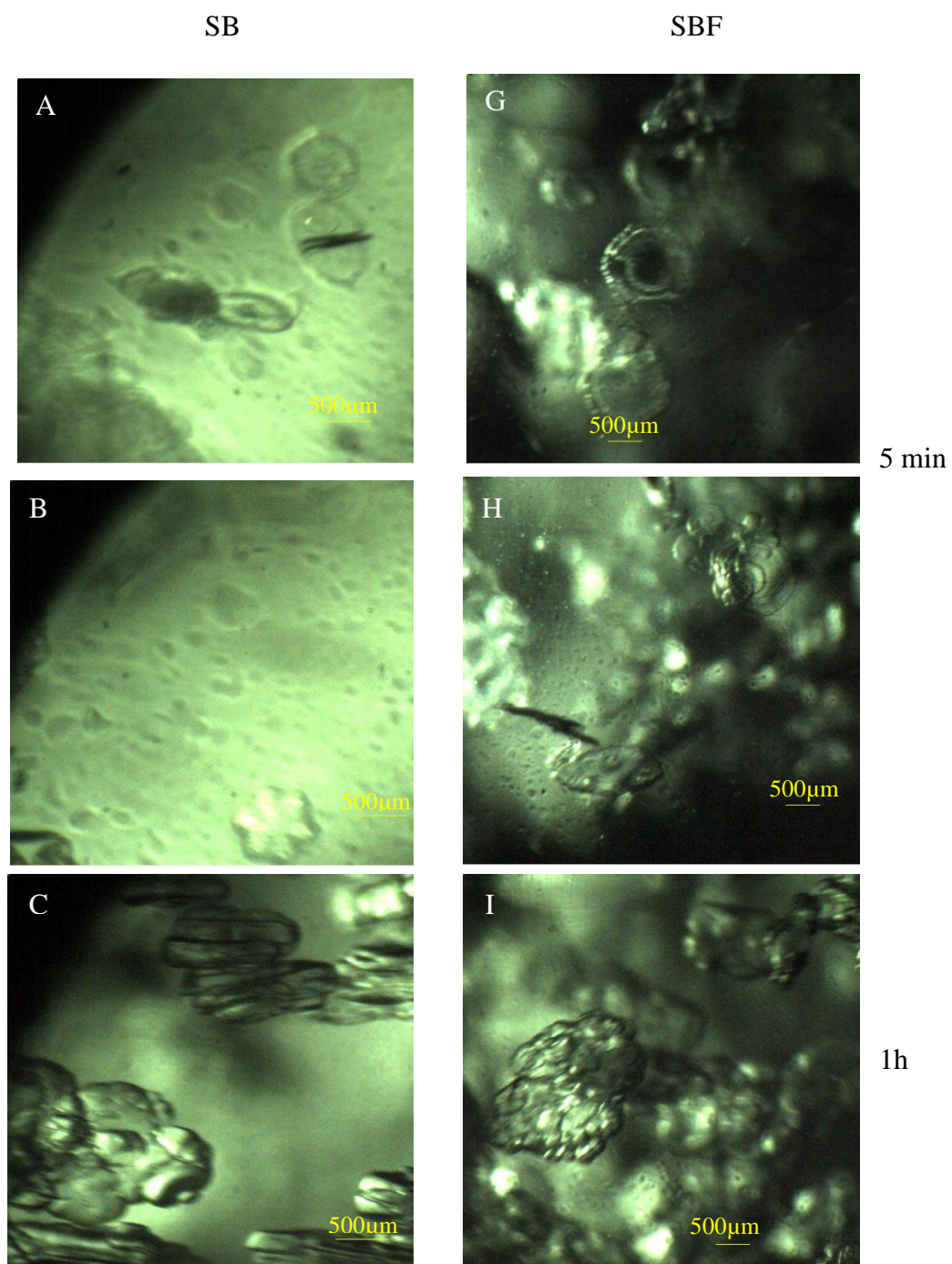


Figura 5.4. Morfologia dos cristais de gelo durante a cristalização eutética por congelamento dos experimentos SB e SBF.

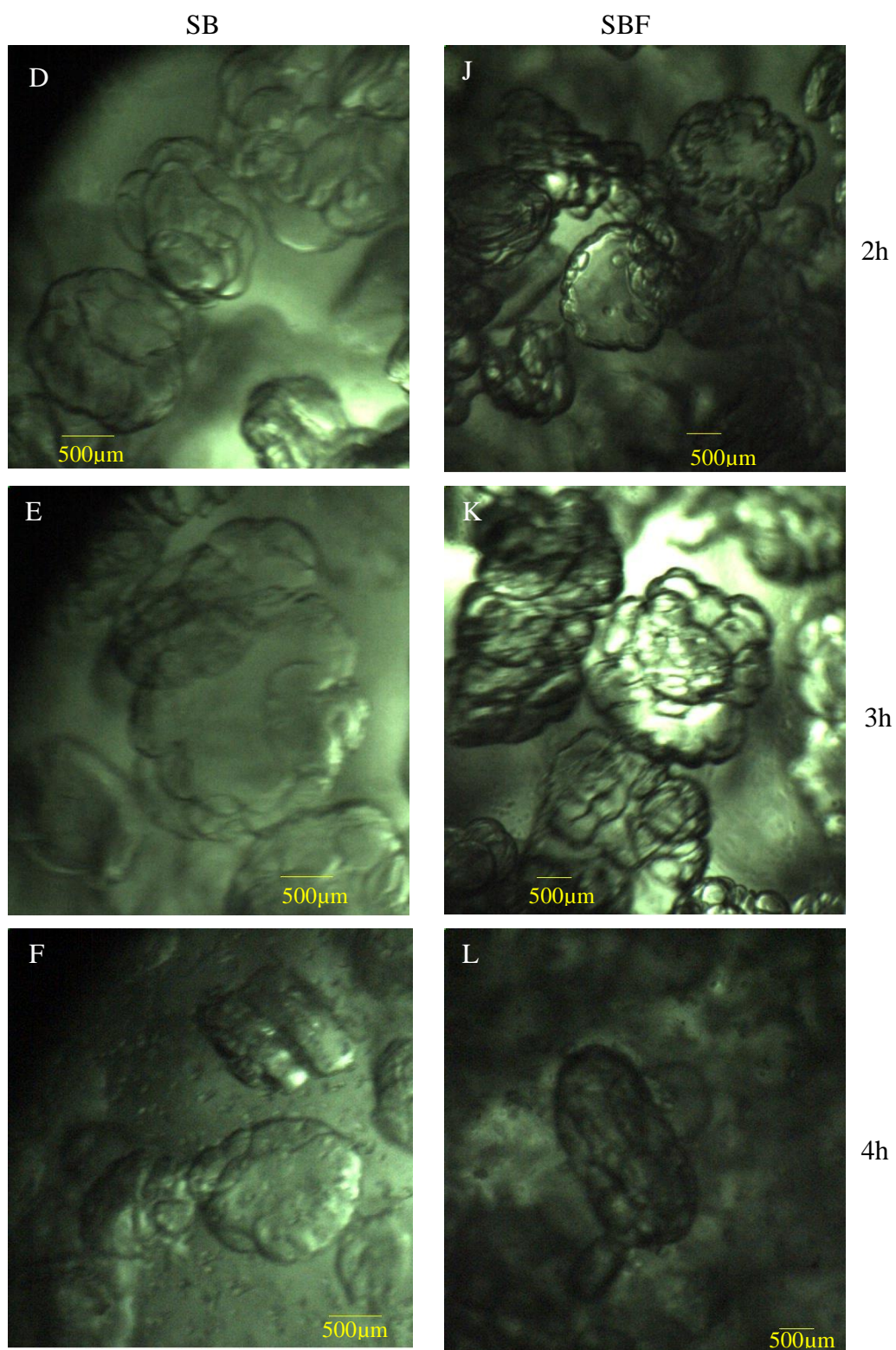


Figura 5.4. Morfologia dos cristais de gelo durante a cristalização eutética por congelamento dos experimentos SB e SBF (continuação).



A morfologia dos cristais de sulfato de sódio obtidos na cristalização do SB e SBF, até 5h após a adição de semente de gelo, estão apresentadas na Figura 5.5. Observou-se que os cristais de sal cristalizaram com hábito equiaxial granular, característico de cristais de sulfato de sódio decahidratado ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) (Wells, 1923), fase confirmada pela difração de raios X, durante os dois experimentos. Portanto, a presença de 0,22% de fenol na solução de sulfato de sódio não afetou a morfologia dos cristais de sulfato de sódio.

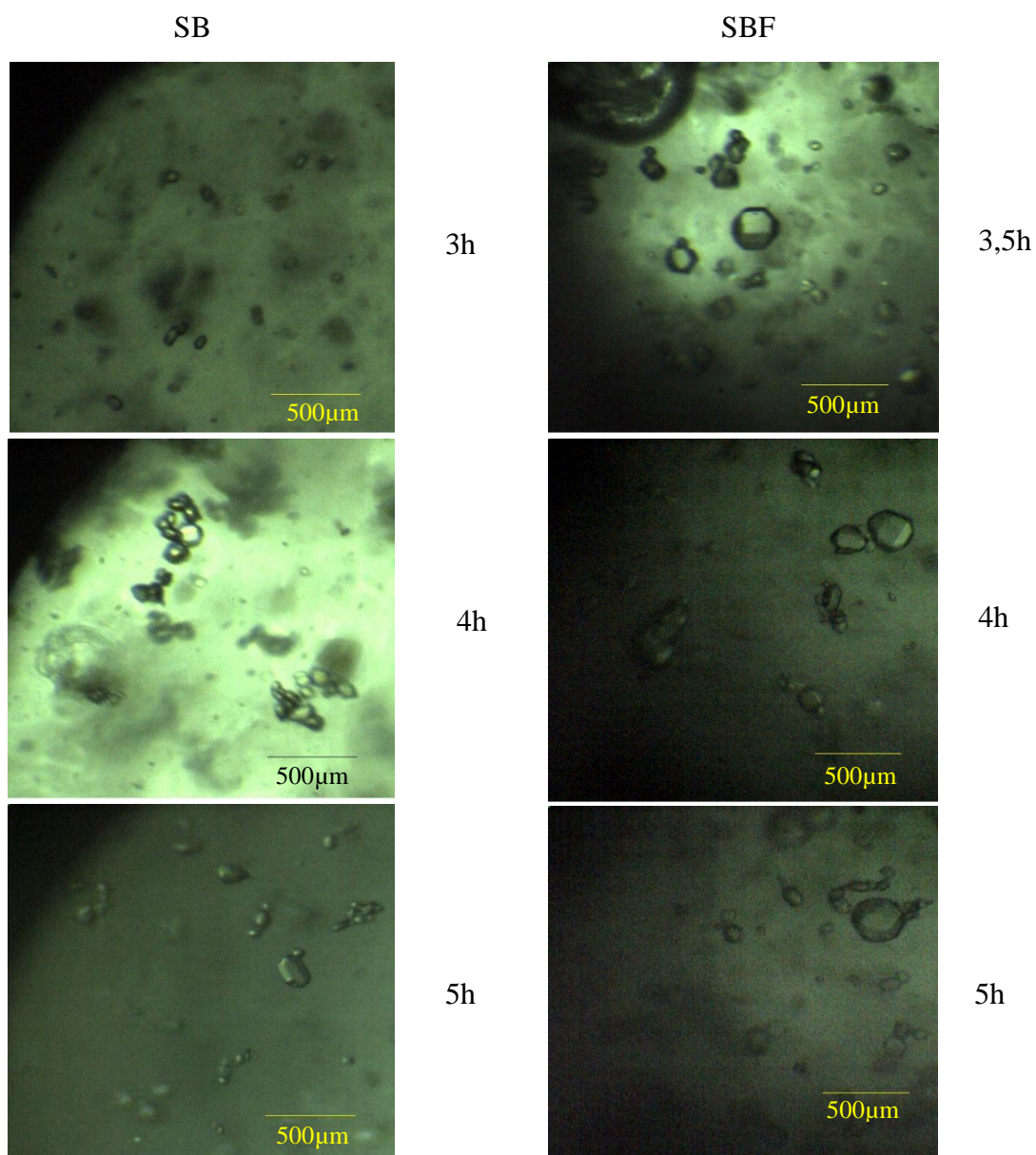


Figura 5.5. Morfologia dos cristais de sal durante a cristalização eutética por congelamento dos experimentos SB e SBF.

As fases dos sólidos produzidos durante a cristalização eutética por congelamentos dos experimentos SB e SBF estão apresentadas na Figura 5.6. A quantificação pelo método de Rietveld apresentou duas fases na mesma proporção, sulfato de sódio anidro e sulfato de sódio decahidratado. A presença da fase anidra pode ser explicada pela alta instabilidade do sulfato de sódio decahidratado em temperatura ambiente (20°C) onde este tende a perder moléculas de água rapidamente causando a transformação para fase anidra (Genkinger e Putnis, 2007; Brand *et al.*, 2009 e Wells, 1923).

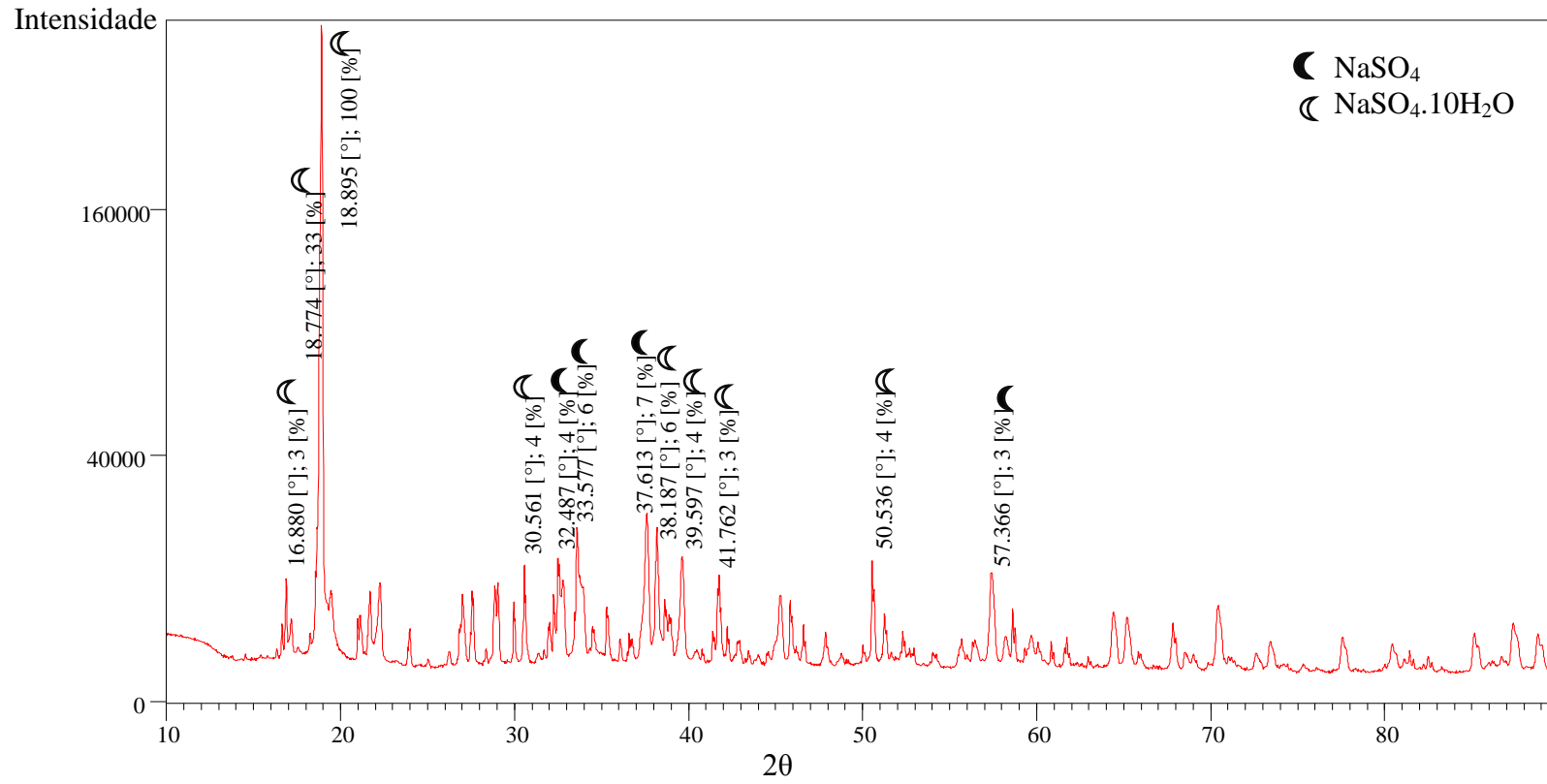


Figura 5.6. Difratoograma dos sais obtidos durante a cristalização eutética por congelamento dos experimentos SB e SBF.



Os tamanhos dos cristais de gelo e sal foram medidos a partir dos diâmetros equivalentes das partículas por meio do software Image J. Os tamanhos médios foram calculados a partir de amostras de aproximadamente  $3,13 \times 10^8$  cristais de gelo/m<sup>3</sup> e  $1,5 \times 10^{10}$  cristais de sal/m<sup>3</sup>. Os histogramas com as curvas de passante acumulada versus tamanho que representam as curvas de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo e sal, na ausência e presença de fenol, para cada tempo de crescimento de 5 à 300 minutos encontram-se no anexo II. As curvas de distribuição dos tamanhos dos cristais de gelo na presença e ausência de fenol estão apresentadas na Figura 5.7, A e B respectivamente. Observa-se uma variação na inclinação das curvas de distribuição de tamanho dos cristais de gelo ao longo do tempo, o que indica um aumento na quantidade de partículas maiores. A Figura 5.8 apresenta, mais claramente, a diferença das curvas de distribuição de tamanho do gelo formados durante os dois experimentos para 10, 60, 180 e 300 minutos de crescimento dos cristais. É possível observar um aumento no tamanho dos cristais de gelo após 10 minutos de crescimento na presença de fenol, efeito este intensificado após 300 minutos de crescimento, correspondente a aproximadamente 50% para o  $d_{90}$ .

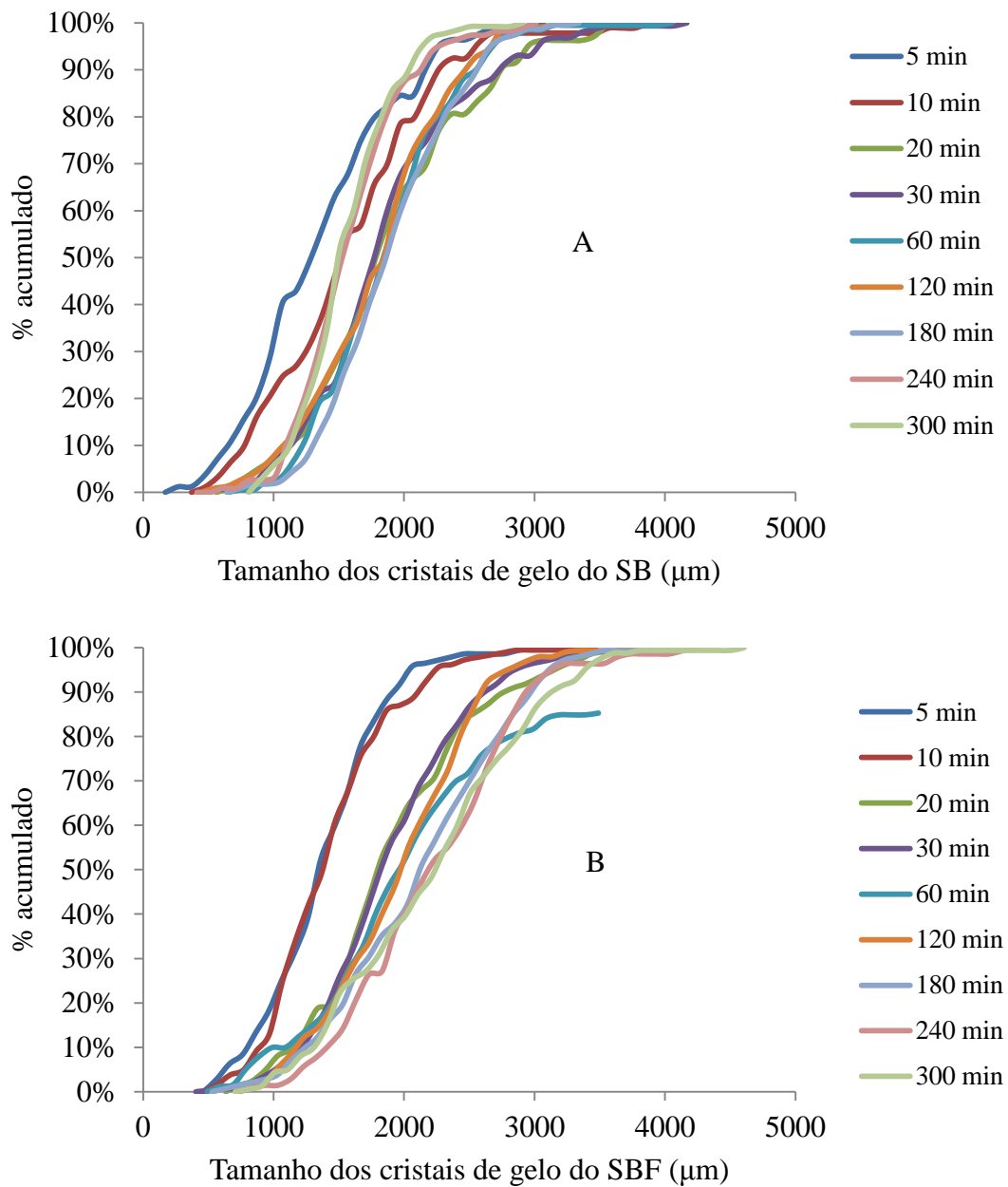


Figura 5.7. Distribuição dos tamanhos dos cristais de gelo dos experimentos SB (A) e SBF (B).

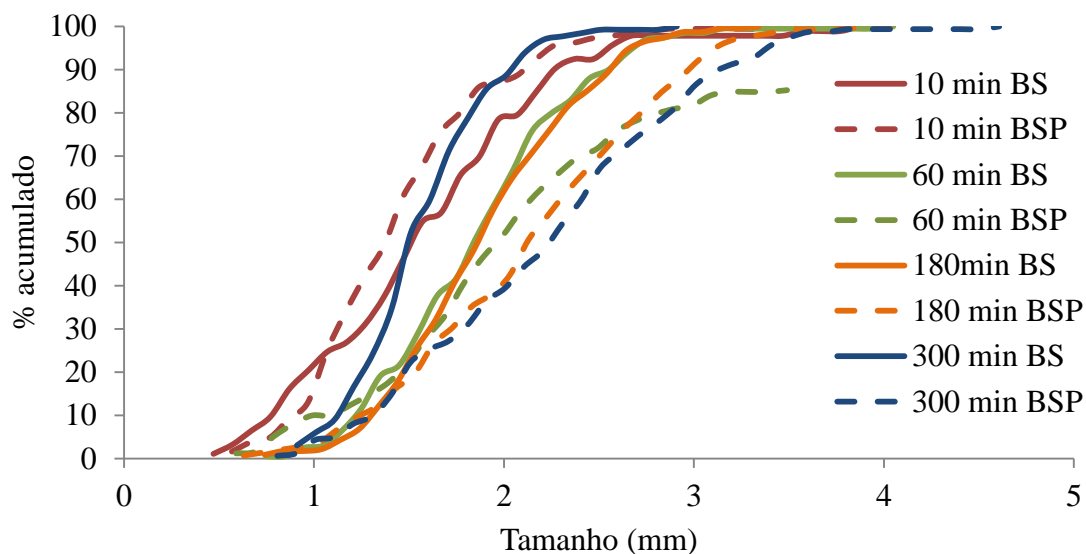


Figura 5.8. Comparação das curvas de distribuição de tamanho para os cristais de gelo na presença e ausência de fenol.

Os modelos de distribuição de tamanho de partículas propostos por Gates-Gaudin-Schuhmann (GGS) e Rosin-Rammler (RR) foram utilizados para avaliar as curvas de distribuição de tamanho dos cristais de gelo e sal. O modelo GGS geralmente leva a uma linearização para uma larga faixa de tamanhos. Este modelo expande a região abaixo de 50% em porcentagem passante acumulada, principalmente abaixo de 25%. Em comparação ao modelo GGS, o gráfico Rosin-Rammler expande a região abaixo de 25% e acima de 75% passante acumulado (Wills, 2006). Este último modelo, RR, é considerado, na área de processamento mineral, o melhor método para aplicação de curva de distribuições de tamanho distorcidas (Garcia *et al.*, 2004; Harris, 1971; Allen, 1997). A equação geral do modelo de Rosin-Rammler é:

$$F(d) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{d}{l} \right)^m \right] \quad (5.1)$$

onde  $F(d)$  é a função de distribuição,  $d$  é o tamanho dos cristais (mm),  $l$  é o tamanho médio dos cristais (mm), e  $m$  é uma constante de distribuição do tamanho dos cristais. Esta expressão pode ser reescrita como:

$$\ln\{-\ln[1-F(d)]\} = m \ln d - m \ln l \quad (5.2)$$

As curvas de distribuição de tamanho dos cristais de gelo linearizadas pelos modelos Gates-Gaudin-Schuhmann (GGS) e Rosin-Rammler (RR) estão apresentadas nas Figuras 5.9 e 5.10, respectivamente.

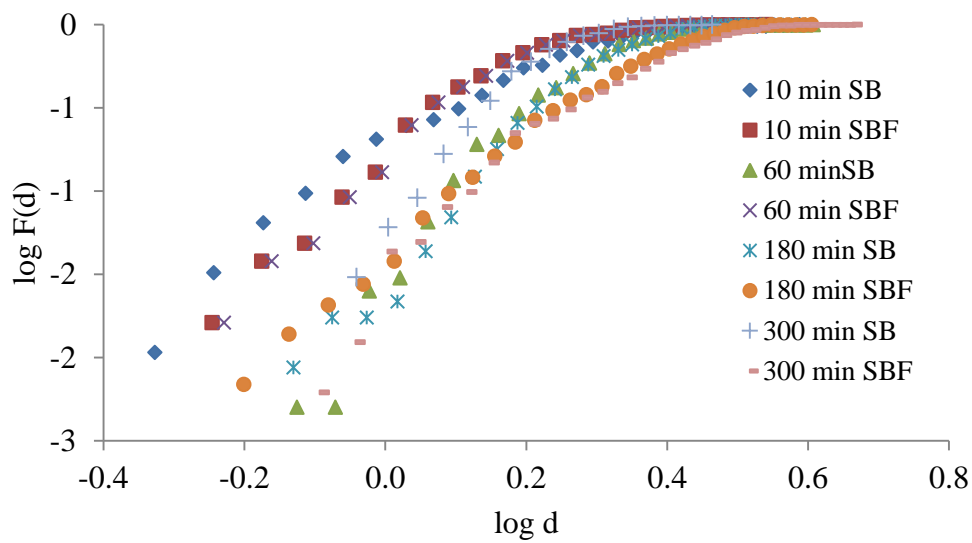


Figura 5.9. Distribuição de tamanho de cristais de gelo pelo modelo GGS.

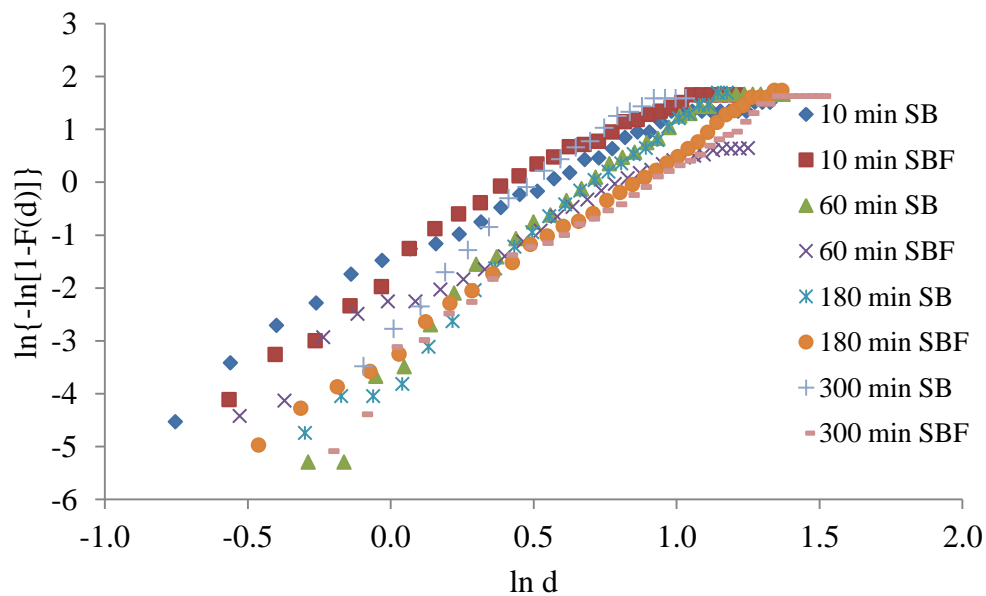


Figura 5.10. Distribuição de tamanho de cristais de gelo pelo modelo RR.

A Figura 5.9 apresenta o logaritmo da função de distribuição de tamanho,  $\log F(d)$ , versus logaritmo do tamanho,  $\log d$  (modelo GGS). O modelo Rosin-Rammler é representado pela expressão  $\ln\{-\ln[1-F(d)]\}$  versus logaritmo neperiano do tamanho,  $\ln(d)$ , Figura 5.10. Os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das curvas obtidas pelos modelos GGS e RR estão apresentados na Tabela V.2.

Tabela V.2. Expressões dos ajustes lineares das curvas de distribuição de tamanho dos cristais de gelo obtidas pelo modelo RR.

Curva do Gelo	$y=ax+b$							
	Gates-Gaudin-Schuhmman			Rosin-Rammler				
	a	b	$R^2$	a	b	$R^2$	m	l
10 min BS	1,753	-0,796	0,866	2,706	-1,628	0,972	2,706	1,825
10 min BSP	1,999	-0,815	0,829	3,223	-1,688	0,966	3,223	1,688
60 min BS	2,818	-1,352	0,818	4,217	-3,304	0,952	4,217	2,189
60 min BSP	2,026	-0,834	0,827	2,845	-2,486	0,975	2,845	2,396
180 min BS	3,318	-1,431	0,921	4,618	-3,453	0,989	4,618	2,112
180 min BSP	2,625	-1,321	0,940	3,698	-3,158	0,998	3,698	2,349
300 min BS	2,737	-1,016	0,836	4,583	-2,569	0,968	4,583	1,751
300 min BSP	2,389	-1,308	0,862	3,611	-3,324	0,976	3,611	2,510

Após a aplicação dos dois modelos às curvas de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo verificou-se que o modelo Rosin-Rammler ajustou-se melhor, pois as curvas apresentaram-se mais lineares do que aquelas obtidas pelo modelo GGS. Os ajustes das curvas de distribuição de cristais de gelo ao modelo RR estão apresentados na Figura 5.11. A aplicação destas expressões das curvas de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo permite extrapolar, com o propósito de estimar, a porcentagem de cristais menores que certo tamanho ( $d$ ) nas duas extremidades do diagrama de tamanho dos cristais.

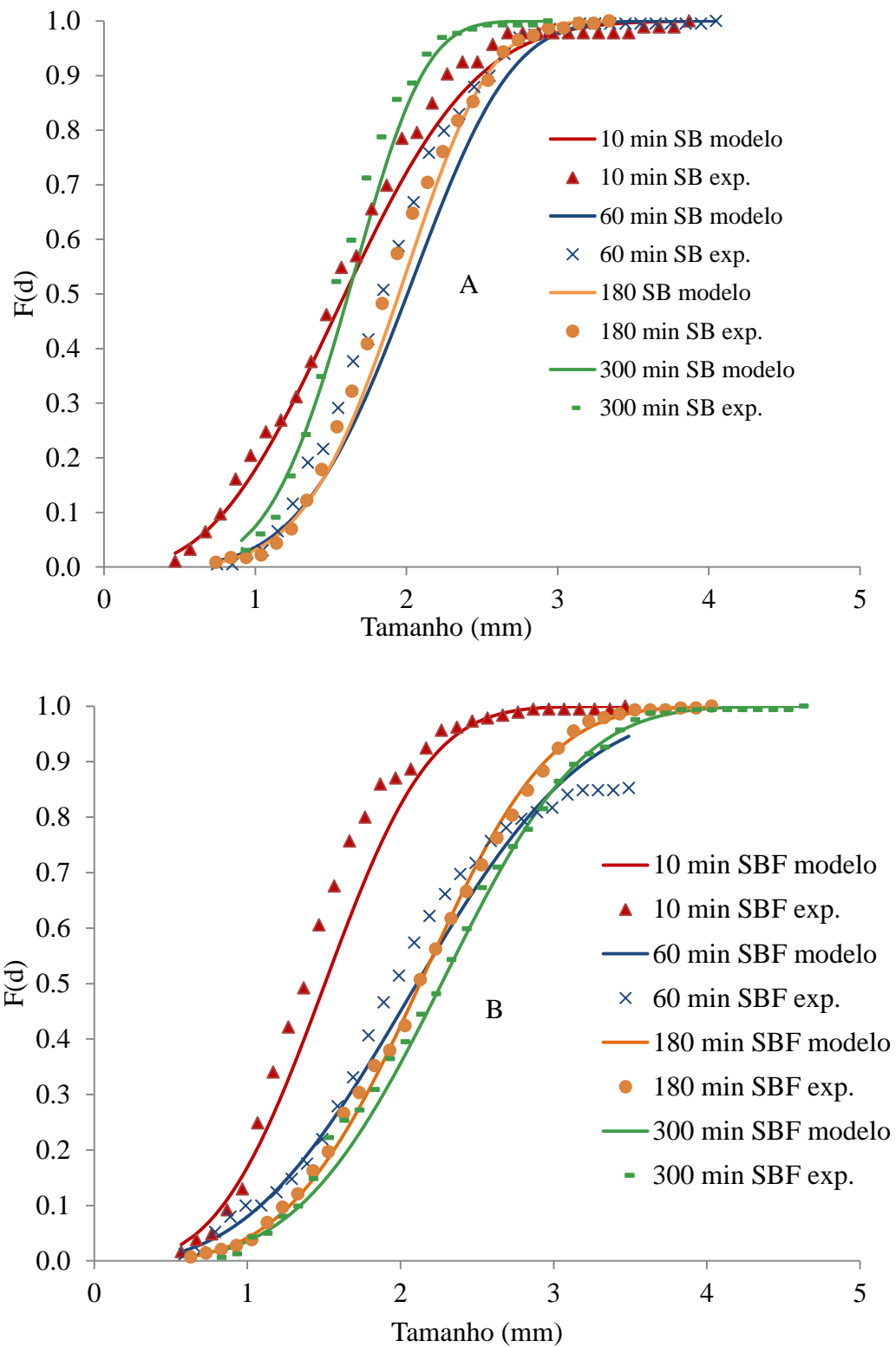


Figura 5.11. Curvas de DTC de gelo, ausência (A) e presença de fenol (B), ajustadas ao modelo Rosin-Rammler.

Quando analisados os tamanhos médios dos cristais de gelo, Figura 5.12, observou-se coincidência do tamanho médio na ausência e presença de fenol para até 120 minutos de crescimento. Neste tempo de 120 minutos, os cristais de gelo na presença de fenol foram  $172\mu\text{m}$  maiores do que na ausência. Os tamanhos médios dos cristais de gelo medidos para 240 e 300 minutos de crescimento, durante os dois experimentos, foram menores do que o esperado baseado no aspecto da curva de crescimento dos cristais e tempo de cristalização apresentado na Figura 5.12.

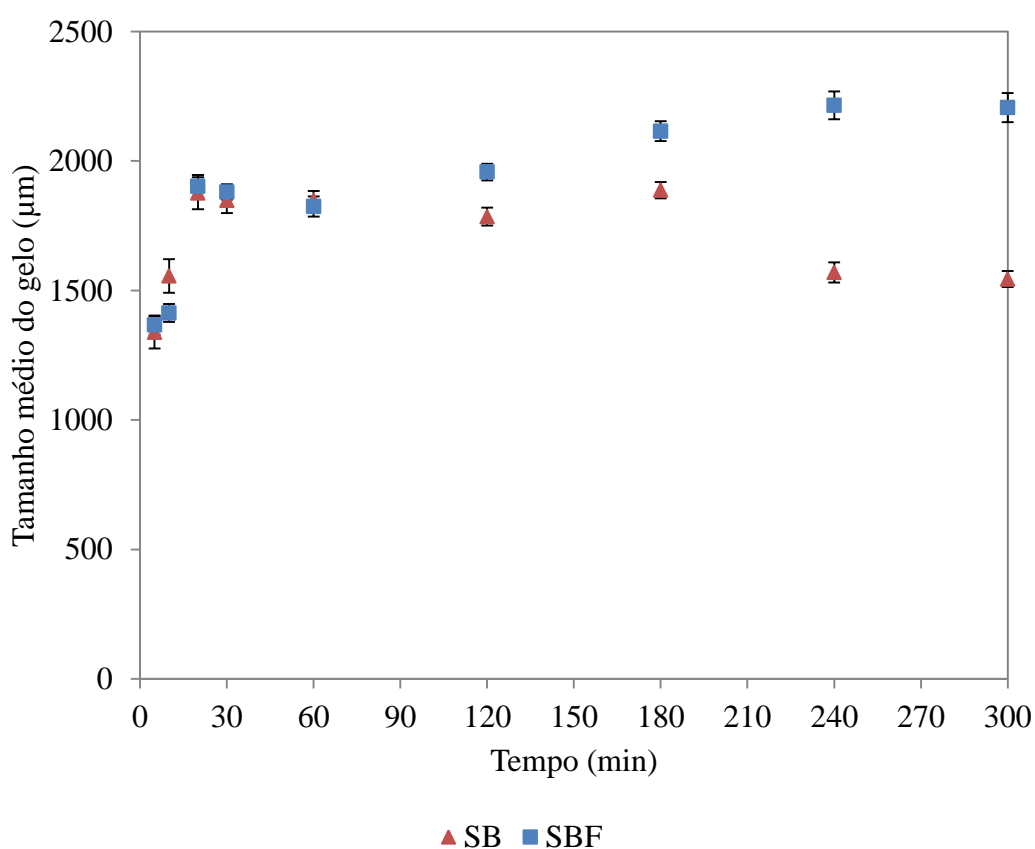


Figura 5.12. Distribuição dos tamanhos médios dos cristais de gelo para SB e SBF.

A Figura 5.13 apresenta as curvas de crescimento dos cristais de sal A e B, na presença e ausência de fenol, respectivamente. As curvas apresentadas na Figura 5.13A apresentam-se mais íngremes na região de cristais menores do que as curvas da Figura 5.13B. Estes resultados indicam que na presença de fenol há maior quantidade de cristais de sulfato de sódio maiores. A comparação entre as curvas de distribuição de tamanho dos cristais de sulfato de sódio na presença e ausência de fenol está

apresentada, com mais clareza, na Figura 5.14. Após 300 minutos de crescimento, 90% dos cristais de sal são 42,5% maiores na presença de fenol do que na ausência.

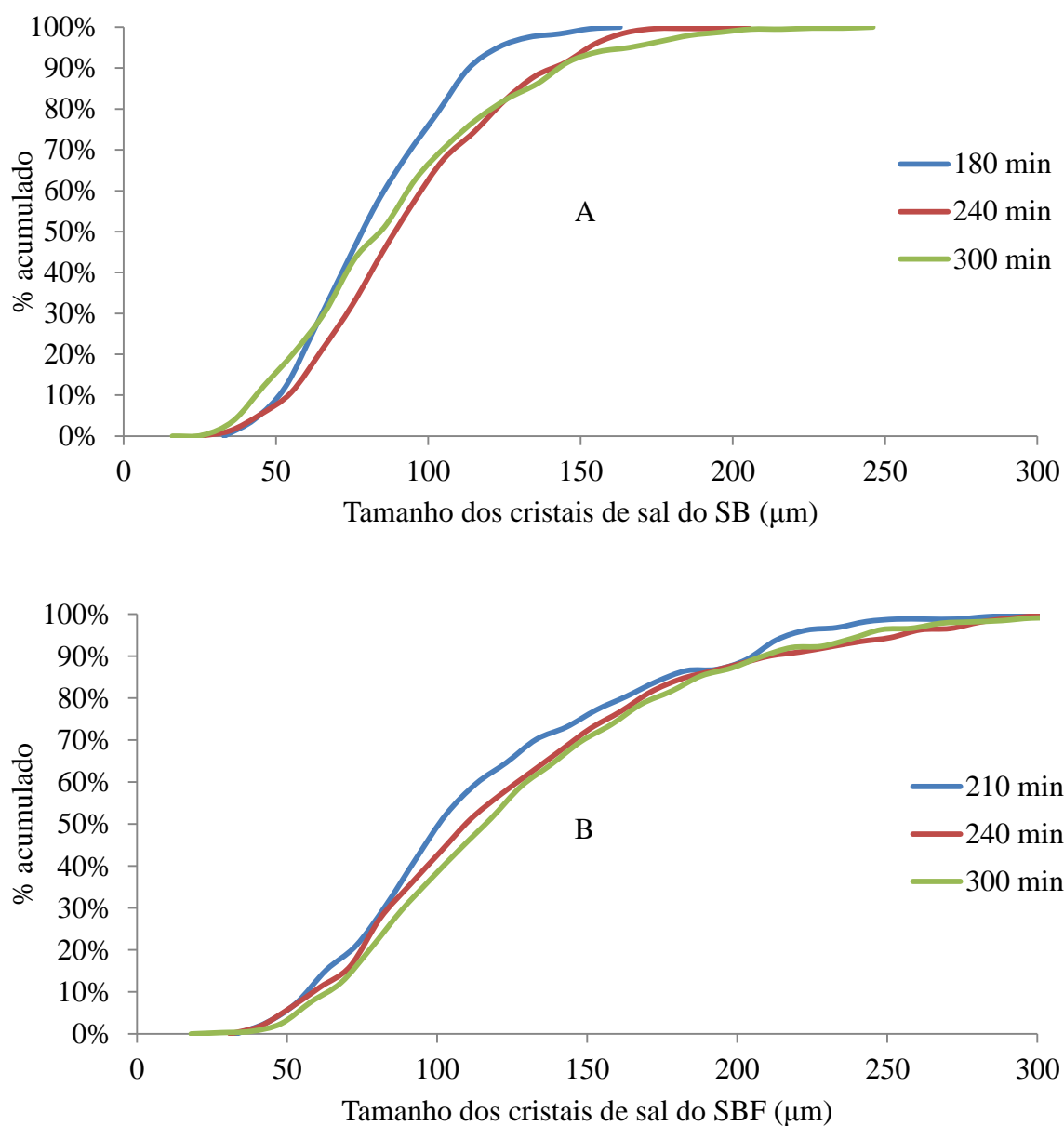


Figura 5.13. Distribuição dos tamanhos dos cristais de sal dos experimentos SB (A) e SBF (B).



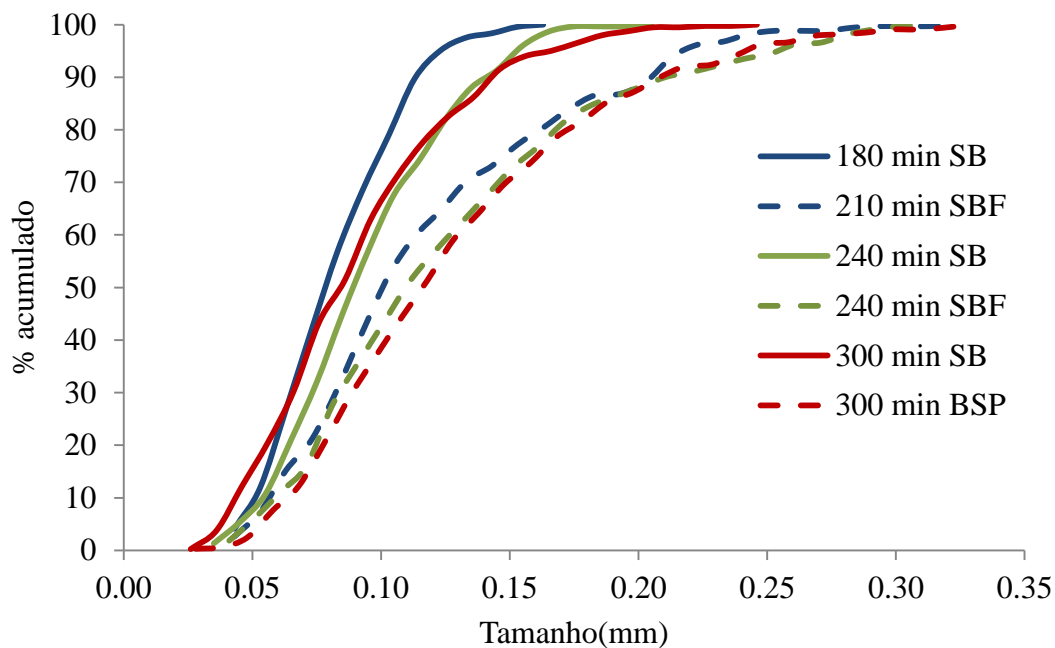


Figura 5.14. Comparação das curvas de distribuição de tamanho para os cristais de sulfato de sódio na presença e ausência de fenol.

As curvas de distribuição de tamanho dos cristais de sulfato de sódio também foram linearizadas pelos modelos Gates-Gaudin-Schuhmann (GGS) e Rosin-Rammler (RR), Figuras 5.15 e 5.16, respectivamente.

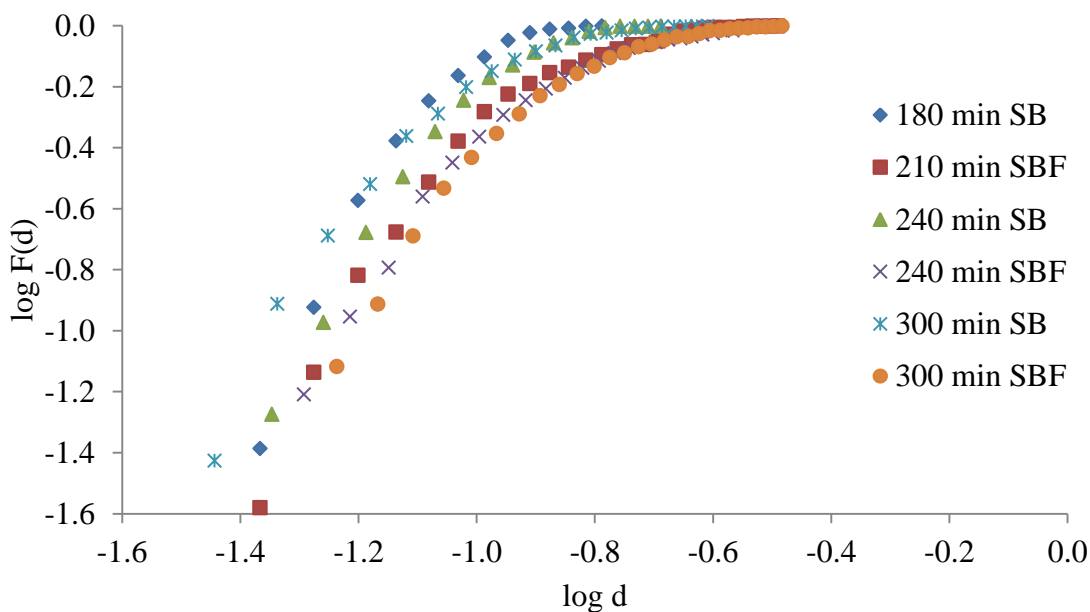


Figura 5.15. Distribuição de tamanho de cristais de sulfato de sódio pelo modelo GGS.

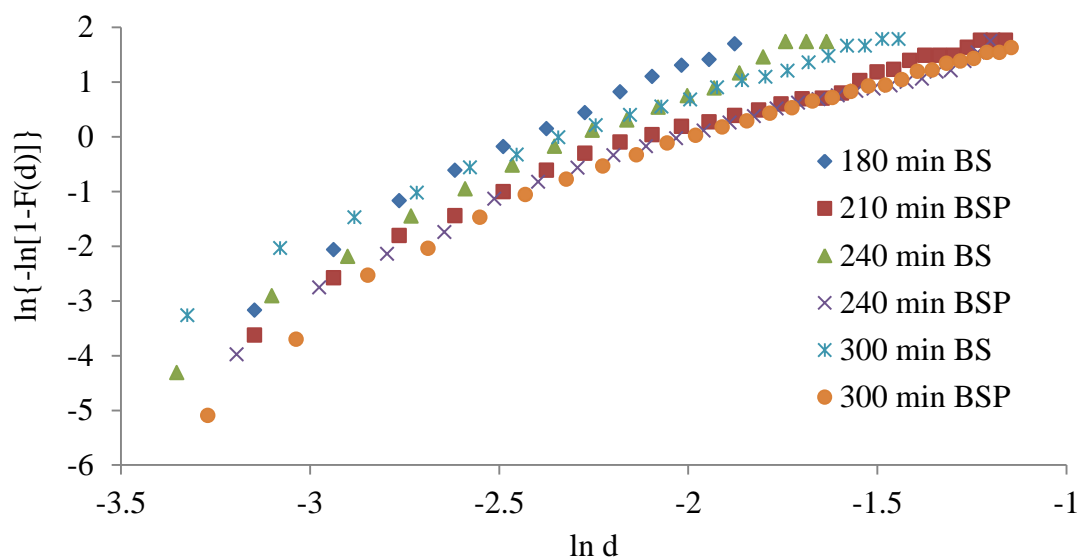


Figura 5.16. Distribuição de tamanho de cristais de sulfato de sódio pelo modelo RR.

A Tabela V.3 apresenta as expressões e respectivos índices de correlação das curvas de distribuição de tamanhos do sulfato de sódio obtidos pelos dois modelos. Também, o modelo RR ajustou-se melhor do que o GGS quando aplicados as curvas de distribuição de tamanho dos cristais do sulfato de sódio. Os coeficientes de correlação calculados pelo modelo RR apresentaram valores mais próximos da unidade.

Tabela V.3. Expressões dos ajustes lineares das curvas de distribuição de tamanho dos cristais de sulfato de sódio obtidas pelos modelos GGS e RR.

Curvas do sulfato de sódio	Y=ax+b							
	Gates-Gaudin-Schuhmman			Rosin-Rammler				
	a	b	R <sup>2</sup>	a	b	R <sup>2</sup>	m	l
180 min BS	2,163	1,910	0,855	3,632	8,747	0,985	3,632	0,090
210 min BSP	1,381	0,870	0,799	2,409	4,793	0,969	2,409	0,137
240 min BS	2,155	1,737	0,867	3,374	7,554	0,986	3,374	0,107
240 min BSP	1,549	0,984	0,832	2,412	4,634	0,963	2,412	0,146
300 min BS	1,936	1,485	0,759	2,928	6,465	0,932	2,928	0,110
300 min BSP	2,051	1,309	0,834	2,857	5,320	0,954	2,857	0,155

Os ajustes das curvas de distribuição de cristais de sulfato de sódio ao modelo RR estão apresentados na Figura 5.17.

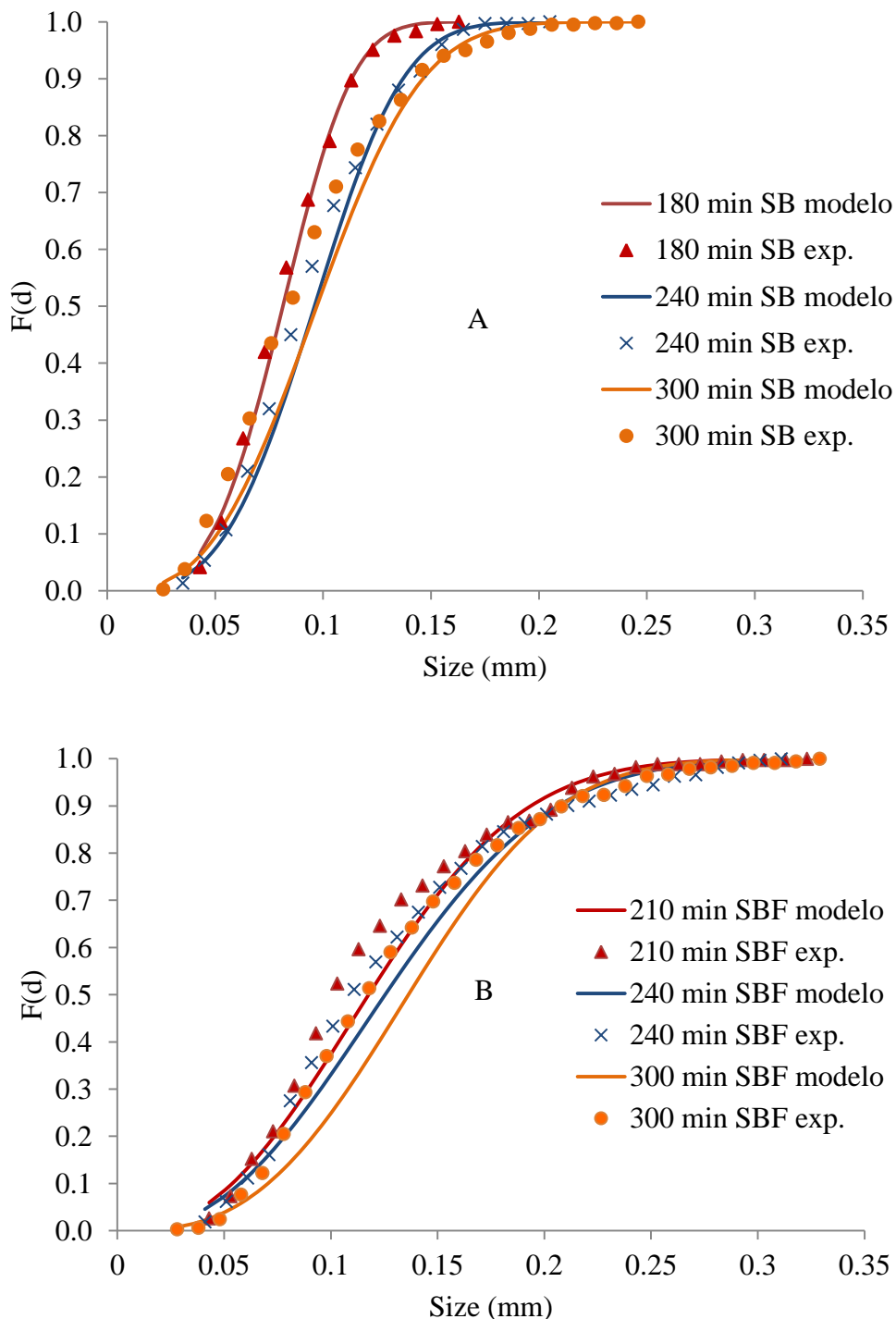


Figura 5.17. Curvas de DTC de gelo, ausência (A) e presença de fenol (B) ajustadas ao modelo Rosin-Rammler.

A diferença máxima entre os tamanhos médios dos cristais de sal, na ausência e presença de fenol, foi em torno de  $50\mu\text{m}$ , Figura 5.18.

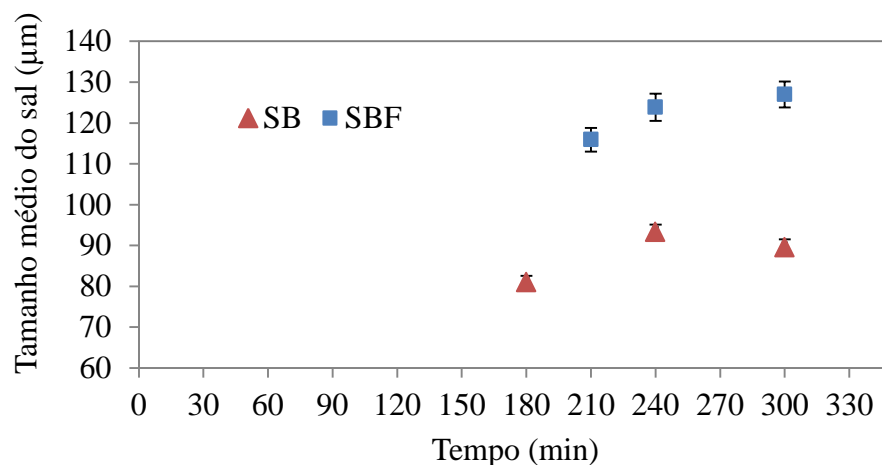


Figura 5.18. Distribuição dos tamanhos médios dos cristais de sal para SB e SBF.

O aumento do tamanho dos cristais observado poderia estar relacionado a alterações na solubilidade do sulfato de sódio na presença de fenol ou por alguma ação na cinética de nucleação. Devido ao fato de atualmente não existirem dados na literatura sobre o efeito da presença de fenol na solubilidade do sulfato de sódio em água, fez-se uma investigação por meio de ensaios da solubilidade em temperaturas baixas. Os ensaios de solubilidade do sulfato de sódio em água foram realizados na ausência e presença de 0,1; 2,2 e 10 g/L de fenol. A variação da concentração de sulfato de sódio em função da ausência e presença de fenol em diferentes concentrações e temperaturas de  $-2^{\circ}\text{C}$  e  $5^{\circ}\text{C}$  está apresentada na Figura 5.19.

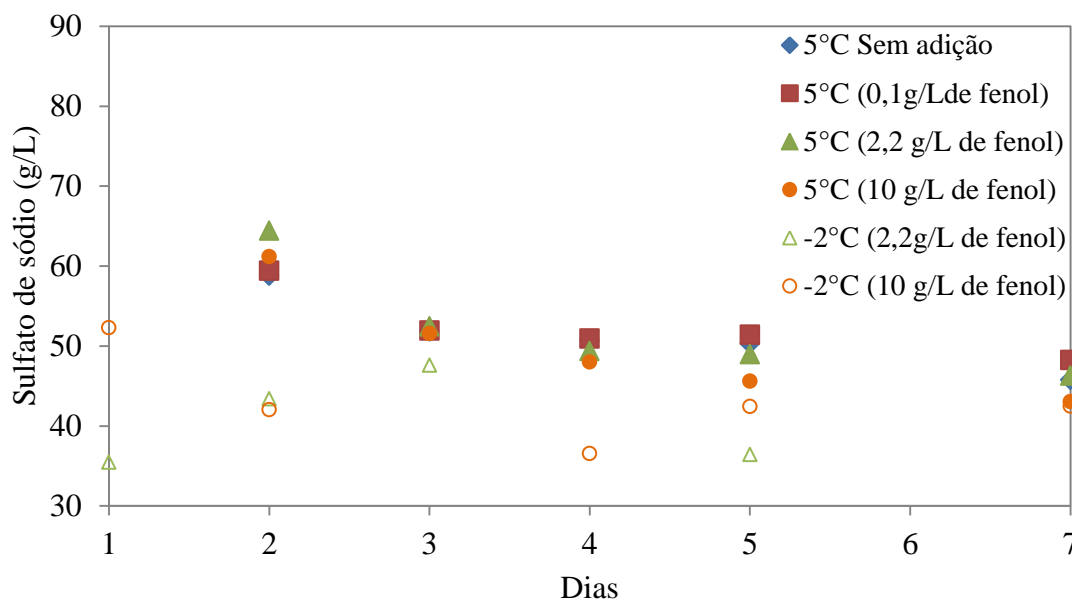


Figura 5.19. Efeito do fenol na dissolução do sulfato de sódio a  $-2^{\circ}\text{C}$  e  $5^{\circ}\text{C}$ .

Sete dias de experimento não foram suficientes para alcançar o equilíbrio da dissolução do sulfato de sódio na presença e ausência de fenol, entretanto, observa-se a tendência de redução da concentração de sulfato de sódio com o tempo. Os resultados a  $-2^{\circ}\text{C}$  não mostraram tendência significativa na variação da concentração do sulfato de sódio, mas os valores encontrados foram inferiores aos identificados à  $5^{\circ}\text{C}$ . A Tabela V.4 compara os valores da concentração do sulfato de sódio medidos com cinco dias de condicionamento aos dados da literatura (Wells, 1923 e Thomsen, 1997). Os valores identificados experimentalmente estão abaixo daqueles apresentados na literatura. A concentração do sulfato de sódio, aparentemente, não foi afetada pela presença do fenol, em baixas concentrações e à temperatura de  $5^{\circ}\text{C}$ , sendo reduzida em 9,3% na adição de 10g/L de fenol. O mesmo comportamento típico de redução da concentração com a redução da temperatura também foi observado na presença de fenol.

Tabela V.4. Concentração do sulfato de sódio na presença de fenol com cinco dias de condicionamento.

Temperatura (°C)	Sulfato de sódio (g/L)				
	Sem fenol		0,1g/L de fenol	2,2g/L de fenol	10g/L de fenol
-2	----	----	----	36,46 ± 1,38	42,45 ± 0,70
5	70 <sup>1</sup>	60 <sup>2</sup>	50,28 ± 0,97	51,43 ± 0,03	48,96 ± 0,74 45,61 ± 1,20
25	270 <sup>1</sup>	220 <sup>2</sup>	----	----	----

<sup>1</sup>Wells, 1923; <sup>2</sup>Thomsen, 1997.

O aumento dos tamanhos dos cristais de sal não pôde ser atribuído às variações na concentração do sulfato de sódio na presença de fenol, pois não foi identificado o equilíbrio, porém, este pode estar relacionado com outros fatores importantes na nucleação e crescimento dos cristais como os fenômenos interfaciais. Este efeito deve ser investigado com mais afinco nos próximos trabalhos.

As taxas de crescimento (G) e nucleação (N) foram calculadas baseadas nos valores dos maiores tamanhos médios identificados na distribuição de tamanho dos cristais de gelo e sal presentes nas Figuras 5.12 e 5.18, respectivamente. As taxas de crescimento foram calculadas pela razão entre o tamanho médio máximo e o tempo da batelada (18000s), equação 5.3. As taxas de nucleação foram calculadas pela equação 5.4.

$$G = \frac{L_{Max}}{t_{batelada}} \quad (5.3)$$

$$N = \frac{4m_c}{\alpha \cdot \rho_c \cdot L_{Max}^3 \cdot t_{batelada}} \quad (5.4)$$

Onde  $L_{Max}$  é o tamanho médio máximo dos cristais,  $t_{batelada}$  é o tempo de duração da batelada,  $m_c$  é a massa de cristais,  $\alpha$  é o fator forma e  $\rho_c$  é a densidade dos cristais.

No cálculo das taxas de nucleação, foram considerados cristais de gelo com forma esférica (fator forma igual a 0,524) e cristais de sal com forma cúbica (fator forma igual a 1). Os fatores forma foram sugeridos pela literatura, Nývlt *et al.* 2011.

Na Tabela V.5 estão apresentados os valores das taxas de crescimento e nucleação dos cristais de gelo e sulfato de sódio, durante os dois sistemas de cristalização eutética por congelamento, calculados pelas equações 5.3 e 5.4, respectivamente.

Tabela V.5. Taxas de crescimento e nucleação calculadas para os cristais de gelo e sal durante SB e SBF.

Experimentos	G (m s <sup>-1</sup> )		N (cristais s <sup>-1</sup> )	
	gelo	sal	gelo	sal
SB	1,04 x10 <sup>-7</sup>	5,18 x10 <sup>-9</sup>	3,74 x10 <sup>-4</sup>	2,19 x10 <sup>-6</sup>
SBF	1,06 x10 <sup>-7</sup>	7,05 x10 <sup>-9</sup>	3,03 x10 <sup>-4</sup>	1,24 x10 <sup>-6</sup>

As taxas de nucleação e crescimento calculados para os cristais de gelo apresentaram valores muito próximos na presença e ausência de fenol. A taxa de crescimento dos cristais de sal foi maior na presença de fenol (26,5%) enquanto que a taxa de nucleação foi menor (43,4%). Este resultado pode indicar que a presença de fenol favorece o crescimento ao invés da nucleação dos cristais de sal.

Os cristais de gelo apresentaram pureza acima de 97% para os dois sistemas, Tabela V.6. Além disso, a porcentagem da pureza aumentou com as etapas de lavagem, o que indica que as concentrações baixas do sal e do fenol identificadas pode ter sido referente à adesão de licor mãe e algumas partículas de sal à superfície do gelo.

Tabela V.6. Pureza do gelo baseada na concentração remanescente de sulfato de sódio e fenol antes e depois lavagem com água destilada.

Ice washes	BS		BSP		
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O (mg/L)	Purity (%)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O (mg/L)	Phenol (mg/L)	Purity (%)
no wash	24635.53	97.54	27860.49	376.05	97.18
1st	3847.75	99.62	2156.94	137.24	99.77
2sd	229.44	99.98	185.58	57.63	99.98
3rd	36.23	100.00	62.61	45.70	99.99

A Figura 5.20 apresenta evidências da presença de cristais de sulfato de sódio na superfície dos cristais de gelo durante os dois experimentos.

O balanço de massa foi realizado para identificar a partição do sulfato de sódio e fenol durante a cristalização eutética por congelamento nos experimentos na presença e ausência de fenol. Nos experimentos sem fenol, 7,3% de sulfato de sódio foi quantificado no gelo e 52,5% na solução saturada. Na presença de fenol, foram determinados 7,9% e 67,8% do sulfato de sódio no gelo e na solução saturada, respectivamente. Ainda, nos experimentos SBF, foram quantificados 3,71% de fenol no gelo e 95,3% na solução saturada. Esses resultados são evidências de que o sulfato de sódio e o fenol tendem a se acumularem na solução saturada ao invés do gelo, fato que pode ser verificado pela pureza do gelo identificada nos dois experimentos (Tabela V.6).



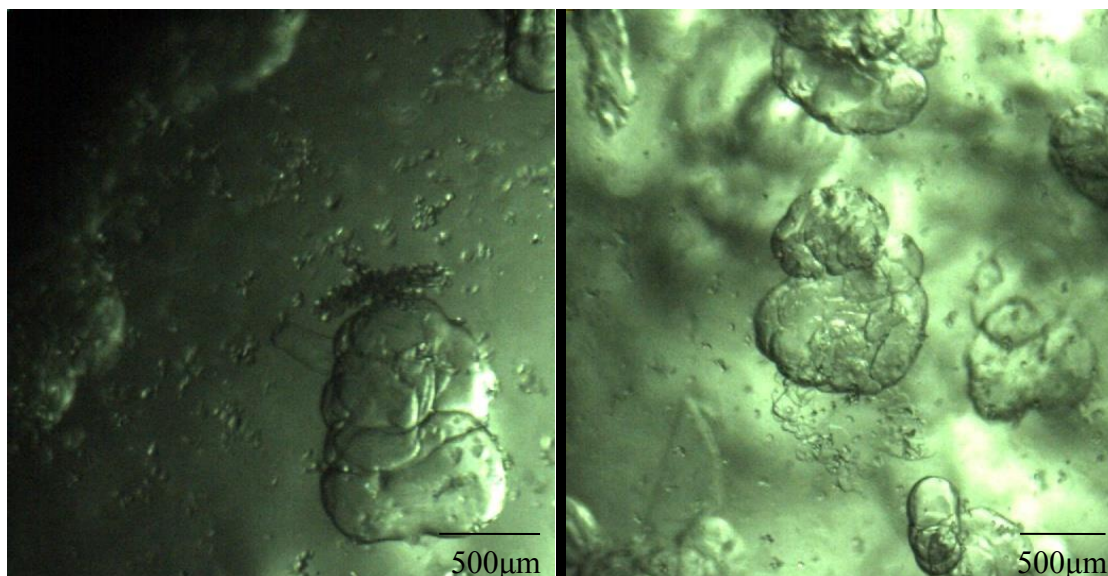


Figura 5.20. Cristais de sulfato de sódio aderidos à superfície do gelo durante os experimentos SB (esquerda) e SBF (direita).

#### 5.4. Conclusões

O estudo do efeito da presença de fenol nos cristais de sulfato de sódio decahidratado e gelo durante a cristalização eutética por congelamento mostrou que 0,22%p/v de fenol na solução de 3,8%p/v de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  contribui aumentando o tamanho médio dos cristais de gelo e sal durante CEC. A presença de fenol mostra uma tendência de reduzir suavemente a concentração do sulfato de sódio. Após 300min de crescimento, 90% dos cristais foram maiores na presença de fenol, 50% e 42,5% para o gelo e sal, respectivamente. A presença de fenol não influenciou a cinética dos cristais de gelo uma vez que tanto a taxa de crescimento quanto a taxa de nucleação calculadas apresentaram valores na mesma ordem de grandeza. Porém, a presença de fenol favoreceu a taxa de crescimento do sulfato de sódio em 26,5% e reduziu a taxa de nucleação deste sal em 43,4%.

A concentração do sulfato de sódio aparentemente não foi afetada pela presença do fenol. Os valores determinados neste trabalho foram inferiores àqueles da literatura. O comportamento típico de redução da concentração com a redução da temperatura foi observado na presença de fenol.

Os resultados experimentais foram coerentes com os previstos pela simulação química (software OLI). As simulações mostraram que o sulfato de sódio decahidratado é a fase que predomina em relação ao sulfato de sódio heptahidratado ou o anidro, nas condições destes experimentos. Os resultados experimentais e da simulação com OLI, também estão de acordo com o diagrama de equilíbrio de fases para o sulfato de sódio em solução aquosa proposto na literatura. Além disso, foi previsto na simulação química que a recuperação de água seria menor na presença do fenol, o que foi confirmado experimentalmente.

O modelo de distribuição de tamanho dos cristais de Rosin-Rammler representou bem a granulometria dos cristais de gelo e de sal.

As morfologias dos cristais de gelo e sulfato de sódio não foram influenciadas pela presença de fenol. Os cristais de gelo cristalizaram-se com hábitos dendrítico e planar tornando-se esféricos ao longo do experimento. Os cristais de sulfato de sódio cristalizaram-se com hábito prismático e foram caracterizados como sulfato de sódio decahidratado para os dois experimentos.

A água recuperada apresentou pureza acima de 97% nos experimentos SB e SBF. A pureza foi aumentada para 100% depois das etapas de lavagem indicando que a presença de cristais de sal e de uma fina camada de licor mãe teriam ficado aderidos à superfície dos cristais de gelo.

## 5.5. Referências Bibliográficas

BECHELENI E.M.A., BORBA R.P., SECKLER C.M.M., ROCHA S.D.F. Water recovery from saline streams produced by electrodialysis, *Environmental Technology*, 36, 386-394, 2014.

DE ANDA J.C., WANG X., ROBERTS K. Multiscale segmentation image analysis for the in-process monitoring of particle shape with batch crystallizers, *Chemical Engineering Science*, 60, 1053–1065, 2005.

FERREIRA A., FARIA N., ROCHA F., TEIXEIRA J.A. Using an online image analysis technique to characterize sucrose crystal morphology during a crystallization run, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 6990–7002, 2011.

FERREIRA A., FARIA N., ROCHA F., DE AZEVEDO S.F., LOPES A. Using image analysis to look into the effect of impurity concentration in NaCl crystallization. *Chemical Engineering Research and Design*, 83, 331–338, 2005.

GAZZANEO V., SECKLER M.M. Caracterização e separação de hidrocarbonetos contidos em efluente aquoso de refinaria de petróleo visando reuso da água. Relatório. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

GENCELI F.E., PASCUAL M.R., KJELSTRUP S., WITKAMP G.J. Coupled heat and mass transfer during crystallization of  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  on a cooled surface, *Crystal Growth & Design*, 9, 1318-1326, 2009.

HIMAWAN C. Characterization and population balance modeling of Eutectic Freeze Crystallization. Netherland: Technical University of Delft, 162p, 2005. (PhD Thesis).

KAPEMBWA M., PASCUAL M.R., LEWIS A.E. Heat and mass transfer effects on ice growth mechanisms in pure water and aqueous solutions, *Crystal Growth & Design*, 14, 389-395, 2014.

LEWIS A.E., NATHOO J., THOMSEN K., KRAMER H.J., WITKAMP G.J., REDDY S.T., RANDALL D.G. Design of a Eutectic Freeze Crystallization process for

multicomponent waste water stream, *Chemical Engineering Research and Design*, 88, 1290–1296, 2010.

LIOLIOU M.G., PARASKEVA C.A., KOUTSOUKOS P.G., PAYATAKES A.C. Calcium sulfate precipitation in the presence of water-soluble polymers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 303,164–170, 2006.

MARTINS P.M., ROCHA F.A., REIN P. Modeling sucrose evaporative crystallization. Part 1. Vacuum pan monitoring by mass balance and image analysis methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 8858–8864, 2005.

MIURA H., TSUKAMOTO K. Role of Impurity on Growth hysteresis and oscillatory growth of crystals, *Crystal of Growth and Design*, 13, 3588–3595, 2013.

MULLIN J.W. Crystallization, 4<sup>th</sup> Edition, Butterworth-Heinemann.London, 2001, 594p.

OLI Systems Inc. OLI Stream Analyzer, Version 9, Morris Plains, New Jersey, USA, 2003.

PARTHASARATHI R., SUBRAMANIAN V., SATHYAMURTHY N. Hydrogen bonding in phenol, water, and phenol-water clusters, *Journal of Physical Chemistry., A* 109, 843-850, 2005.

RANDALL D.G., NATHOO J.E., LEWIS A.E., A case for treating a reverse osmosis brine using eutectic freeze crystallization- Approaching a zero waste process, *Desalination*, 266, 256-262, 2011.

REDDY S.T., LEWIS A.E., WITKAMP G.J., KRAMER H.J.M., VAN SPRONSEN J. Recovery of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O from a reverse osmosis retentate by eutectic freeze crystallization technology, *Chemical Engineering Research and Design*, 88, 1153–1157, 2010.

SANGWAL K., Effect of impurities on crystal growth process, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 32, 3-43, 1996.

TORRES M.J.F., BEVIÁ F.R., PASCUAL M.R., VON BLOTTNITZ H. Teaching a new technology, eutectic freeze crystallization, by means of a solvent problem, *Education for Chemical Engineers*, **7**, e-163-168, 2012.

VAESSEN R. Development of scraped eutectic crystallization. Netherland: Technical University of Delft, 2003. (PhD Thesis).

VAN DER HAM F. Eutectic Freeze Crystallization. Netherland: Technical University of Delft, 140p, 1999. (PhD Thesis.).

VAN DER HAM F., WITKAMP G.J., DE GRAAUW J., VAN ROSMALEN G.M., Eutectic freeze crystallization simultaneous formation and separation of two solid phases, *Journal of Crystal Growth*, 744-748, 1999.

VEINTEMILLAS-VERDAGUER S. Chemical aspects of the effect of impurities in crystal growth, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **32**, 45-109, 1996.

ZHANG X.Y., FÉVOTTE G., ZHONG L., QIAN G., ZHOU X.G., YUAN W.K. Crystallization of zinc lactate in presence of malic acid, *Journal of Crystal Growth*, **312**, 2747–2755, 2010.

LIBBRECHT K.G. “A Snow Crystal Primer: The basic facts about snowflakes and snow crystals.” Feb 1999. California Institute of Technology. Disponível em: <<http://www.its.caltech.edu/~atomic/snowcrystals/primer/primer.htm>>. Acessado em: 27 de Junho de 2014.

KURODA T., LACMANN R. Growth kinetics of ice from the vapour phase and its growth forms. *Journal of Crystal Growth*, **56**, 189-205, 1982.

WELLS R.C. Sodium sulphate: its source and use, United States Geological Survey, Bulletin 717, Ohio State University, Washington, Government Print Office, 1923.

BRAND H.E.A., FORTES A.D., WOOD I.G., KNIGHT K.S., VOCADLO L. The thermal expansion and crystal structure of mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{D}_2\text{O}$ ) from 4.2 to 300

K, determined by time-of-flight neutron powder diffraction, *Physic and Chemistry of Minerals*, 39, 29-46, 2009.

WILLS B.A. Mineral Processing Technology- An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery. Chapter 4. Elsevier. Oxford UK, 7th edn. 2006, 444p.

GARCIA A. M., CORREA E. M. C., DÍEZ M. A. D. Application of the Roin-Rammler and Gates-GAUDIN-Schuhmann models to the particle size distribution analysis of agglomerated cork, *Materials Characterization*, 52, 159-164, 2004.

HARRIS C.C. Graphical presentation of size distribution data: An assessment of current practice, *Trans. IMM*, Sec. C, 80 (Sept.), 133, 1971.

ALLEN T. Particle Size Measurement, vol 1., Chapman and Hall, London (5<sup>th</sup> edn), 1997.

THOMSEN K. Aqueous electrolytes: model parameters and process simulation, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, DK-2800 Lyngby, Denmark, 1997.

GENKINGER S., PUTNIS A. Crystallization of sodium sulfate: supersaturation and metastable phases, *Environmental Geology*, 52, 329-337, 2007.

NÝVLT J., HOSTOMSKÝ J., GIULIETTI M., *Cristalização*. São Carlos: EdUFSCar/IPT. 2001.160p.

## **Capítulo 6. Pré-tratamento do Concentrado de Eletrodialise Reversa para Remoção de Sais Potencialmente Incrustantes**

Neste capítulo é apresentada uma avaliação do desempenho das técnicas de pré-tratamento do concentrado salino da eletrodialise reversa, por meio da cristalização eutética por congelamento (CEC) e precipitação. A qualidade de água recuperada e as características dos sólidos obtidos por CEC foram comparados aos resultados identificados durante a cristalização evaporativa. Os ensaios de precipitação indicaram a melhor metodologia para remoção de carbonatos.

### **6.1. Introdução**

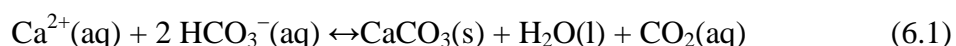
A incrustação em superfícies dos equipamentos no âmbito industrial é um fator de grande relevância, pois prejudica a operação de várias unidades de processo, causando entupimentos, reduzindo a vida útil dos equipamentos, além de aumentar o consumo energético e reduzir a produtividade devido à deposição de sais pouco solúveis nas paredes e tubulações, uma vez que a supersaturação dos sais presentes na água de recirculação é alcançada. Segundo a literatura, os principais sais responsáveis pelas incrustações em refinarias de petróleo e petroquímicas são o carbonato de cálcio e os sulfatos de cálcio, sódio, estrôncio e bário (Li *et al.*, 2012; Binmerdhah, 2012; Reis *et al.*, 2011; Binmerdhah *et al.*, 2010).

A precipitação de compostos que leva à formação de incrustações ocorrerá se a água contiver espécies iônicas que possibilite a formação de substâncias de baixa solubilidade e/ou se as condições físicas do sistema (como pressão e temperatura) sofrerem variações, modificando a solubilidade destes compostos. Segundo Dryer e Graham (2002), o aumento da temperatura aumenta a formação de incrustação de carbonatos e reduz a formação de incrustações de sulfatos, enquanto que o aumento da pressão resulta na redução da incrustação dos sulfatos e carbonatos. Sendo assim, deve-se considerar importante o controle dos parâmetros tais como supersaturação, temperatura, pressão, força iônica, evaporação, tempo de contato e pH do sistema para

controlar e prevenir problemas advindos deste fenômeno (Reis *et al.*, 2011; Binmerdhah *et al.*, 2010; Binmerdhah, 2012; Xiaoyan *et al.*, 2009).

O carbonato de cálcio é utilizado em diversas formas como preenchimento e pigmento na produção de papel, borracha, plásticos, fármacos, alimentos, tinturas, tecidos, dentre outros, também apresenta impacto significativo na produção de energia e tratamento de águas (problemas de incrustação). Ocorre em diferentes formas, três hidratos (carbonato de cálcio monohidratado, hexahidratado e amorfo) e três polimorfos anidros (calcita, aragonita e vaterita) dos quais a calcita é a única fase estável, termodinamicamente, nas condições padrões de temperatura e pressão (Ogino *et al.*, 1987; Brecevic e Nielsen, 1989; Brecevic e Kralj, 2007). Em todas estas instâncias, a composição química e polimorfismo do carbonato de cálcio são de grande importância. Diversos estudos têm enriquecido a literatura (Berner, 1965; Lost *et al.*, 2003; Brecevic e Kralj, 2007; Versteegen, 2010; Filippov *et al.*, 2013; Cosmo, 2013).

É importante destacar que em soluções salinas com composição semelhante à do concentrado salino da eletrodialise, apresentada no capítulo 3, estão presentes as espécies envolvidas na formação de carbonatos de cálcio como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_2$ . A reação química que descreve a formação do carbonato de cálcio em meio aquoso está representada pela equação 6.1.



O controle do pH é determinante para a formação de carbonatos, pois em pH elevados (acima de 10), de acordo com o diagrama de distribuição de espécies (Figura 6.1), há a predominância da espécie carbonato que eleva a supersaturação para a formação do  $\text{CaCO}_3$ , aumentando-se a formação de incrustações destes compostos. Similar análise não se aplica aos sulfatos, pois a precipitação destes não sofre influência do pH, para valores de pH maiores que 2 (Xiaoyan *et al.*, 2009).



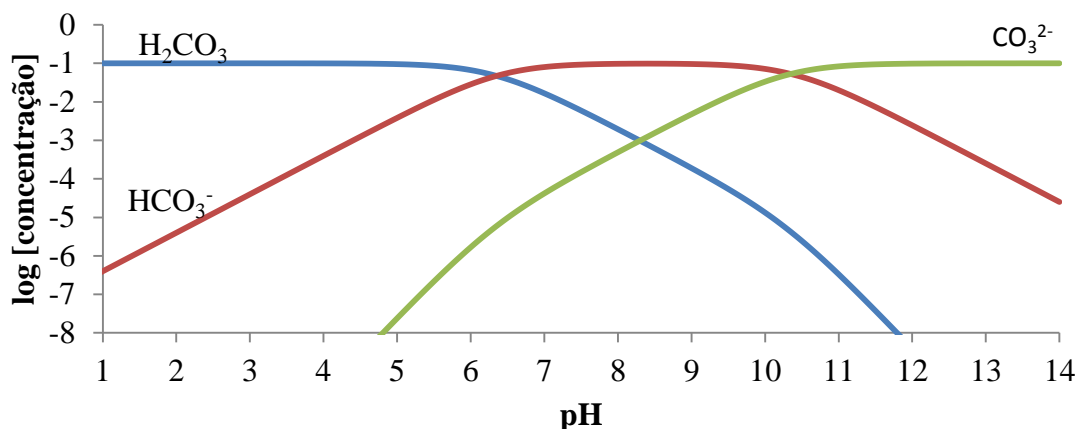


Figura 6.1. Diagrama de especiação para o carbonato.

Alcalinizantes tais como  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{NaOH}$  podem ser utilizados para remoção de sais carbonatados, pois a adição destes ao efluente em sistema aberto favorece a formação de carbonato e bicarbonato de sódio, uma vez que a estabilidade das espécies iônicas formadas em solução ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) dependem do pH do meio. A supersaturação por sua vez também é determinada em função das concentrações destas espécies:

$$S = \left( \frac{(C_A)^x (C_B)^y}{K_a} \right)^{\frac{1}{(x+y)}} \quad (6.2)$$

Onde  $S$  é a supersaturação,  $C_A$  é a concentração da espécie A,  $C_B$  é a concentração da espécie B,  $K_a$  é a constante de equilíbrio,  $x$  e  $y$  são os coeficientes estequiométricos das espécies A e B, respectivamente (Mersmann, 2001; Mullin, 2001; Nývlt *et al.*, 2001).

Considerando-se a adição de  $\text{Ca(OH)}_2$  tem-se que a variação da supersaturação será uma função não linear, uma vez que tanto a atividade do  $\text{Ca}^{2+}$  quanto do  $\text{CO}_3^{2-}$ , íons determinadores da supersaturação do carbonato de cálcio, serão alteradas. Já na adição de  $\text{NaOH}$ , apenas a espécie carbonato será modificadora.

Estudos da eficiência de diferentes tipos de inibidores da formação de incrustação têm sido realizados, com um objetivo em comum, de viabilizar a reutilização da água de produção, com redução da quantidade de água de captação, recuperação de energia

térmica e também a diminuição de custos relacionados às limpezas periódicas das tubulações (Li *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2012; Binmerdhah, 2012; Binmerdhah *et al.*, 2010; Reis *et al.*, 2011; Dyer e Graham, 2002).

A eficiência de anti-incrustantes e inibidores de corrosão com o objetivo de reduzir a incrustação de carbonato de cálcio e sulfatos formados em tubulações de aço inoxidável vêm sendo estudadas por Li e colaboradores. Os autores identificaram altas eficiências no uso de 70ppm de um inibidor composto por 1,2,4 ácido tricarboxílico-2-fosfonobutano, ácido difosfórico, ácido fosfórico trimetil eneamino e sulfato de zinco, o qual apresentou eficiências anti-incrustante e anticorrosiva de 92,46 e 95,12%, respectivamente, durante a reutilização de água de produção em alta temperatura (85°C) (Li *et al.*, 2014).

Irradiação ultrassônica aplicada em diferentes condições foi avaliada por Li *et al.* (2012) visando-se elevar a eficiência de atuação de anti-incrustantes e a capacidade de dissolução de carbonato de cálcio presente em salmouras de indústrias petroquímicas. Identificou-se um aumento da taxa de precipitação do carbonato de cálcio e uma alteração na morfologia dos cristais, a qual dificultou a adesão destes cristais às superfícies sólidas quando uma radiação ultrassônica com frequência de 28kHz foi aplicada. Nestas condições, a eficiência do anti-incrustante foi de 81,1%.

Diversos compostos anti-incrustantes que apresentam melhor eficiência, menor custo, que sejam flexíveis na aplicação e, além disso, sejam ambientalmente corretos (biodegradáveis, atóxicos e não bioacumuláveis) têm sido estudados por Reis *et al.* (2011). Porém, a adição de reagentes químicos com função anti-incrustantes a sistemas de tratamento de águas para reuso pode comprometer a qualidade da água exigida para sua reutilização. Sendo assim, o presente trabalho propõe a associação de técnicas como a cristalização eutética por congelamento, em sequência a etapa de tratamento terciário por eletrodialise reversa, objetivando a recuperação de sólidos tais como o  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , separadamente, em função da temperatura de cristalização de cada sal presente e da complexidade da solução. Também, avaliou-se a eficiência do

pré-tratamento do CEDR por precipitação de carbonatos de cálcio e magnésio, sais de estrôncio e bário por meio da adição de alcalinizantes, os hidróxidos de cálcio e sódio.

## 6.2. Materiais e Métodos

### 6.2.1. Cristalização Eutética por Congelamento (CEC)

Os ensaios de CEC em escala de laboratório, em batelada, foram realizados com uma solução sintética (SS) do CEDR, 80 vezes mais concentrada do que o efluente real, para viabilizar a cristalização dos sólidos em menor tempo de experimento, evitando etapas de pré-concentração. A composição do efluente real está apresentada na Tabela III.2 do Capítulo 3. Os ensaios de cristalização com a solução sintética foram realizados no Laboratório da Unidade de Cristalização e Precipitação (*Crystallization and Precipitation Unit - UCP*) da Universidade da Cidade do Cabo (*University of Cape Town – UCT*) na África do Sul, como parte dos experimentos desenvolvidos durante o doutorado sanduíche.

#### Procedimentos:

Os procedimentos da cristalização eutética por congelamento da SS foram realizados em cristalizador com capacidade de 2 litros. A temperatura foi controlada pela circulação de líquido pela camisa do cristalizador e as medidas de temperatura do processo, no topo e no fundo da solução dentro do cristalizador, foram realizadas por um termômetro do modelo ASL F250 com duas sondas de temperatura PT 100. A temperatura da solução no cristalizador foi mantida em  $T_{\text{solução}} = -11.2^{\circ}\text{C}$ , sendo monitorada no topo e no fundo do cristalizador, enquanto que a temperatura do resfriador foi mantida à  $-15^{\circ}\text{C}$ . O resfriamento foi realizado por um banho de resfriamento da Thermo Scientific modelo SC150 sendo Kryo 51 (polydimetilfenilsiloxano) o líquido circulante. A temperatura ambiente foi ajustada para  $-15^{\circ}\text{C}$ , temperatura consistente com a menor temperatura de trabalho do resfriador o que minimiza a perda de calor do sistema ao ambiente. A taxa de circulação do

líquido refrigerante foi de 1020l/h com variação de temperatura de 0,02°C. A taxa de resfriamento foi mantida a 4°C/h, baixa o suficiente para evitar incrustação do gelo nas paredes do reator (superfície de troca de calor) durante o processo de cristalização. Após alcançar a temperatura eutética, os experimentos foram mantidos à um super resfriamento de 0,01°C por 5h, semelhantes ao descrito no Capítulo 5, diferindo apenas no valor das temperaturas. Agitação mecânica (700RPM) foi promovida por impelidor com quatro lâminas. No final da cristalização, cessou-se a agitação e aguardou-se 10 minutos para sedimentação dos cristais de sal e flutuação dos cristais de gelo. Os cristais de gelo foram removidos pelo topo do cristalizador enquanto os sais foram removidos do fundo. Os cristais foram filtrados a vácuo com uma membrana de nitrocelulose de 0,22 µm. Os cristais de sal foram analisados por difração de raios X (DRX) utilizando-se um difratômetro modelo Epyrean, tubo de cobre e ângulo de varredura de  $2\theta$ , para identificar a fase cristalizada. A análise quantitativa da fase cristalizada foi efetuada utilizando-se o método de Rietveld.

A solução sintética (SS) foi preparada utilizando-se cloreto de estrôncio hexahidratado, bicarbonato de sódio, fosfato de sódio, metassilicato de sódio, nitrato de potássio, cloreto de bário dihidratado, cloreto de cálcio dihidratado, cloreto de sódio e cloreto de magnésio hexahidratado. Todos os reagentes foram obtidos comercialmente e utilizados sem purificação. Água deionizada foi utilizada para preparar a solução sintética. Devido à precipitação de particulado sólido durante o preparo da SS, esta foi filtrada em membrana de nitrocelulose de 0,22µm antes do resfriamento.

### 6.2.2. Precipitação

#### Procedimentos:

Os ensaios de precipitação foram realizados com o concentrado da EDR (lotes 12/11 e 04/01, cujas composições estão apresentadas na Tabela III.2, Capítulo 3) em *Jar test*. Foram estudadas as eficiências dos alcalinizantes  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{NaOH}$  para diferentes concentrações (200, 400, 600, 700, 800 e 900mg/L). Os ensaios foram realizados em meio básico, variando-se o pH entre 9 e 12 quando utilizado o hidróxido de cálcio e pH

entre 10 e 13 para o hidróxido de sódio. O procedimento foi iniciado pela adição de 1 litro do efluente em cada cuba do *Jar test*. Adicionaram-se os respectivos volumes da solução mãe do alcalinizante (25g/L de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou 40g/L de NaOH, preparadas previamente) em cada cuba mantendo-se agitação lenta (100RPM) por 2 minutos. Mediu-se o pH. Em seguida, aumentou-se a agitação para 300RPM, agitação rápida, a qual foi mantida por 40 minutos. Aguardou-se a sedimentação dos sólidos suspensos por 5 minutos e mediu-se a concentração de sólidos totais dissolvidos (STD) no sobrenadante, como auxílio do condutivímetro (Tecnopom modelo mCA 150p). Finalmente, filtrou-se a vácuo os sólidos precipitados em papel de filtro com porosidade de 25 $\mu\text{m}$ . O filtrado foi analisado por espectrofotômetro de emissão atômica ICP-OES, pelo qual foram quantificados os elementos Ca, Mg, Na, Sr, Ba, K, P e S. Os sólidos após secados em estufa (aprox. 60°C por 24 horas) foram pesados e analisados por difração de raios X (DRX), departamento da Engenharia Metalúrgica e de Materiais na UFMG. As interpretações dos difratogramas foram realizadas utilizando-se as fichas fornecidas pelo Centro Internacional de Dados de Difração (*International Centre for Diffraction Data - JCPDS*) cujos respectivos números de identificação estão apresentados no Anexo I. A análise morfológica com análise química qualitativa foram realizadas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada ao espectrômetro de dispersão de energia (EDS) (JEOL/EO, modelo JSM-6360LV), do Centro de Microscopia da UFMG. Para as análises no MEV, as amostras foram previamente recobertas por camada de 4 nm de ouro, utilizando-se o equipamento BAL-TEC, modelo MSC 010. A simulação hidrogeoquímica foi realizada por meio do software livre PHREEQC, com objetivo de prever as possíveis fases precipitadas em cada condição experimental.

### Simulação PHREEQC

O programa PHREEQC (Parkhurst e Appelo, 2013), realiza a simulação hidrogeoquímica considerando que as reações químicas alcançaram o equilíbrio com base: na lei de ação de massas, nas equações do produto de solubilidade, no balanço de massa, no balanço de cargas para a fase aquosa e na equação de Davies para o cálculo

dos coeficientes de atividade dos íons nas soluções. As simulações foram realizadas utilizando-se o banco de dados lnl.dat.

O objetivo da simulação foi o de reproduzir os experimentos de alcalinização da solução do CEDR por meio da adição de  $\text{Ca(OH)}_2$  ou de  $\text{NaOH}$ . As simulações foram feitas de modo independente, ou seja, para os alcalinizantes em suas diferentes concentrações. Para concentração adicionada de cada alcalinizante foi feita uma simulação onde em 1L da solução foram adicionadas as mesmas quantidades de  $\text{Ca(OH)}_2$  ou de  $\text{NaOH}$  dos experimentos. O pH das soluções foi controlado por meio da variação da concentração de  $\text{CO}_2$ . Ao término das simulações o software forneceu as composições químicas e os parâmetros físico-químicos das soluções e as massas dos compostos precipitados. A partir da composição destas soluções fornecidas pelo PHREEQC foram feitas novas simulações onde procurou se reproduzir a filtração das soluções em laboratório e a diminuição do pH observada, em função do aumento do  $\text{CO}_2$  nas soluções decorrente do contato prolongado com a atmosfera. Isto foi feito aumentando-se a concentração do  $\text{CO}_2$  nas soluções.

### **6.3. Resultados e Discussão**

#### **6.3.1. Cristalização Eutética por Congelamento (CEC)**

A sequência da cristalização dos sais presentes na solução sintética, tipos de sais formados e as respectivas temperaturas de cristalização indicadas pela modelagem química, realizada por meio do software OLI, estão apresentadas na Figura 6.2.

A previsão da modelagem química indicada pelo OLI, Figura 6.2, indica que o sulfato de sódio decahidratado ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) será o primeiro sólido a ser cristalizado, quando a temperatura de  $3^\circ\text{C}$  for alcançada. Em sequência, gelo ( $-15^\circ\text{C}$ ) e cloreto de sódio dihidratado ( $-25^\circ\text{C}$ ) serão formados. O ponto eutético ternário foi previsto a  $-25^\circ\text{C}$ , temperatura na qual seria possível a obtenção simultânea dos três sólidos. Nestas

condições de simulação,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  já teriam cristalizado em temperaturas acima de  $15^\circ\text{C}$ .

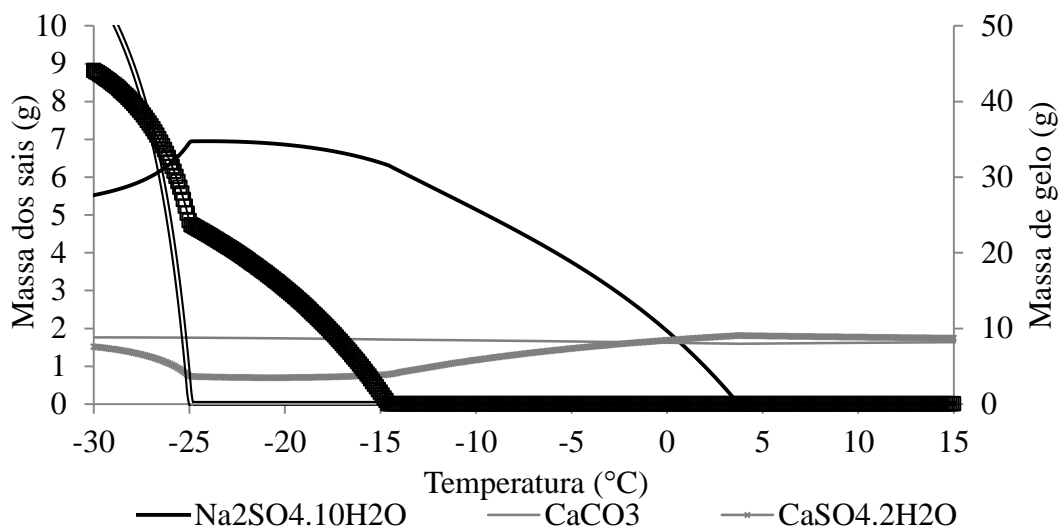


Figura 6.2. Temperaturas de cristalização dos sais presentes na SS indicados na simulação por OLI.

O perfil da variação das temperaturas de cristalização identificadas durante o resfriamento da SS está apresentado na Figura 6.3. Observam-se dois picos de aquecimento, e nos quais as temperaturas mais altas são identificadas como temperaturas de nucleação do sal e do gelo.

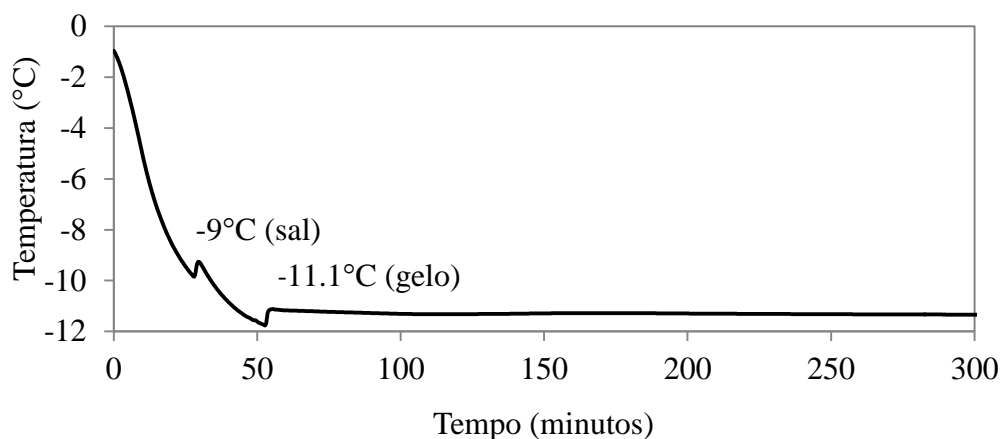


Figura 6.3. Temperaturas de cristalização do gelo e do sal durante resfriamento da solução sintética.

As temperaturas de cristalização do sal e gelo, medidas experimentalmente, foram bastante diferentes daquelas indicadas pela modelagem química realizada pelo software OLI. O sulfato de sódio cristalizou a  $-9^{\circ}\text{C}$  sendo o valor indicado pela modelagem química de  $3^{\circ}\text{C}$ . Os cristais de gelo foram observados a  $-11^{\circ}\text{C}$  uma vez que o valor indicado pela simulação foi de  $-15^{\circ}\text{C}$ . De fato, devido à complexidade do efluente, é difícil de reproduzi-lo como solução sintética o que pode ser justificativa da discordância entre a simulação e os dados experimentais. Outro fator que pode contribuir para tal discordância é que as constantes de equilíbrio utilizadas na simulação são para sistemas puros, e o sistema experimental pode não ter alcançado o equilíbrio no tempo analisado (5h).

Os ensaios de cristalização eutética por congelamento da solução sintética foram realizados em triplicata para verificar a reprodutibilidade dos experimentos. A Tabela VI.1 apresenta as massas recuperadas de gelo e sal e dados estatísticos, média, desvio padrão e erro padrão, das três repetições. Observa-se que os valores calculados dos erros padrão foram próximas ou inferiores que 5%, o que confirma a reprodutibilidade destes ensaios. Verifica-se que foi possível recuperar 10% da água do efluente salino, em 5h do experimento em batelada.

Tabela VI.1. Massa dos produtos recuperados após cristalização da solução sintética com os respectivos dados estatísticos.

Amostras	Repetições			Dados Estatísticos		
	1°	2°	3°	Média (g)	Desvio Padrão (g)	Erro Padrão (g)
Alimentação (g)	1835,32	1840,77	1846,57	1840,89	5,63	3,25
Gelo (g)	178,43	179,43	182,41	180,09	2,07	1,20
Licor mãe (g)	1587,40	1585,75	1594,78	1589,31	4,81	2,78
Sal (g)	54,16	61,29	66,36	60,60	6,13	3,54

Os cristais de gelo e sais obtidos pela cristalização eutética por congelamento da solução sintética estão apresentados na Figura 6.4.



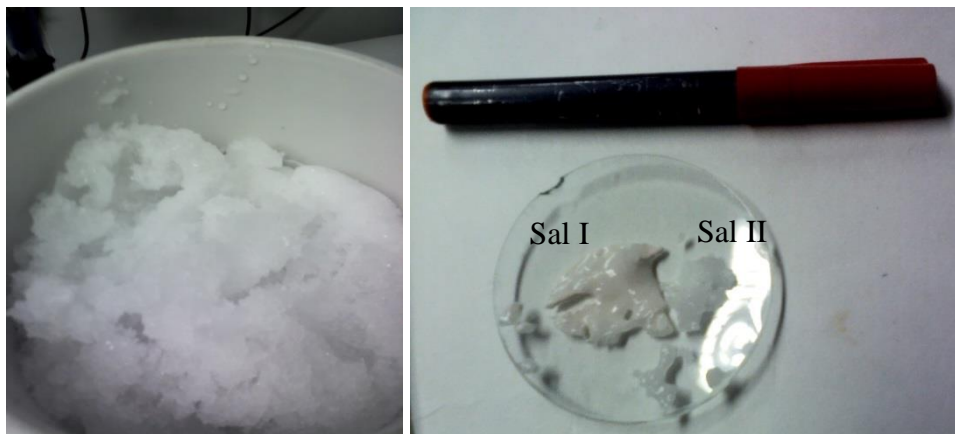


Figura 6.4. Cristais de gelo (esquerda) e cristais dos sais (direita) obtidos por CEC da solução sintética.

Os cristais de gelo obtidos apresentaram-se como partículas planas mais agregadas do que os cristais identificados na cristalização eutética por congelamento do sistema binário (SB), apenas sulfato de sódio em água. O estudo completo da cristalização eutética por congelamento do sistema binário foi apresentado no Capítulo 5. As imagens dos cristais de gelo, capturadas *in situ*, durante a CEC da solução sintética e sistema binário, estão apresentadas pelas Figuras 6.5 e 6.6, respectivamente.

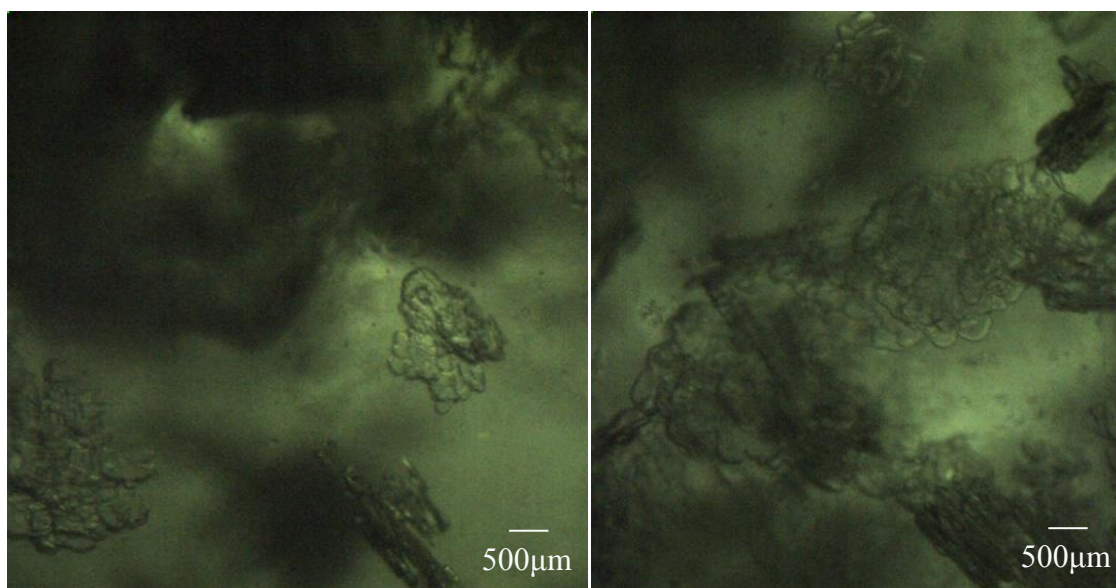


Figura 6.5. Cristais de gelo obtidos por CEC da solução sintética após 1h (esquerda) e 4h de crescimento (direita).

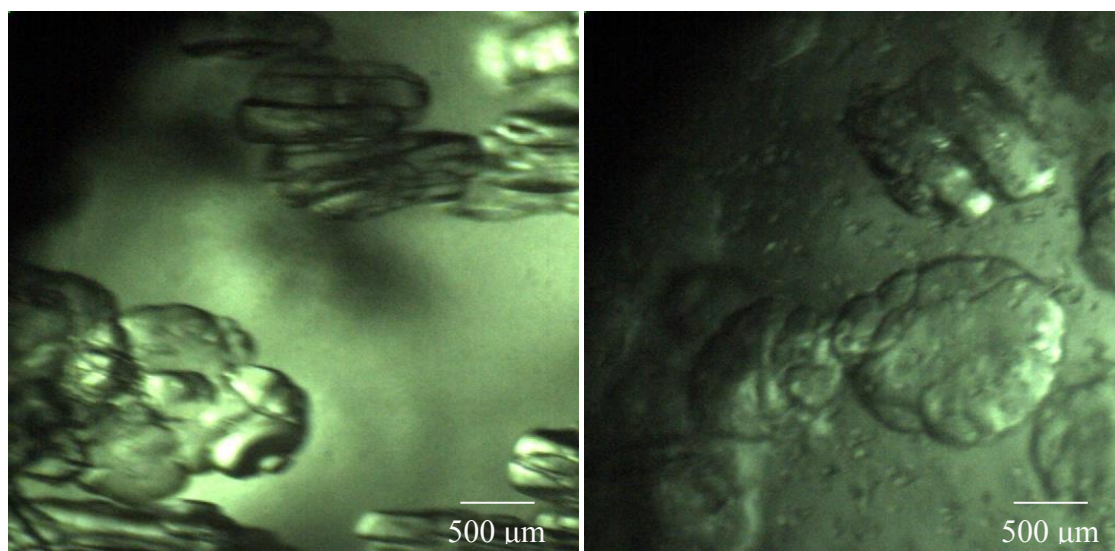


Figura 6.6. Cristais de gelo obtidos por CEC da sistema binário (SB) após 1h (esquerda) e 4h de crescimento (direita).

A qualidade da água recuperada (gelo) nos ensaios de cristalização da solução sintética foi analisada por meio dos resultados da composição química dos principais parâmetros quantificados por espectrometria de absorção atômica, Tabela VI.2.

Tabela VI.2. Comparação da composição química do gelo e alimentação do cristalizador.

Parâmetros	Alimentação	Gelo	Limite Máximo para reuso da água em torres de resfriamento <sup>1</sup>
Na	30265,00	17640,00	22
Ca	2107,00	716,96	46
Mg	7745,50	3482,70	5,1
Ba	0,76	0,33	----
Sr	62,36	56,88	----
K	1774,40	654,94	2,1
P	0,11	0,02	4,0
Cl	73,56	39,70	38

<sup>1</sup>van Limpt e van der Wal, 2014.

Observa-se que a água recuperada como gelo apresentou baixa pureza, pois as concentrações dos elementos identificados no gelo variaram de 34% (Ca) a 58% (Na) da quantidade presente na alimentação, além de todos os parâmetros, com exceção do fósforo, estarem acima do máximo permitido para reuso em torres de resfriamento. A aglomeração dos cristais de gelo dificultou a separação entre os cristais de gelo e os sais formados, arrastando então os cristais de sal para superfície da solução da qual o gelo foi removido. A Figura 6.7 ilustra a diferença dos sistemas binário e sintético no momento da separação entre o gelo e sais cristalizados durante a cristalização eutética por congelamento.

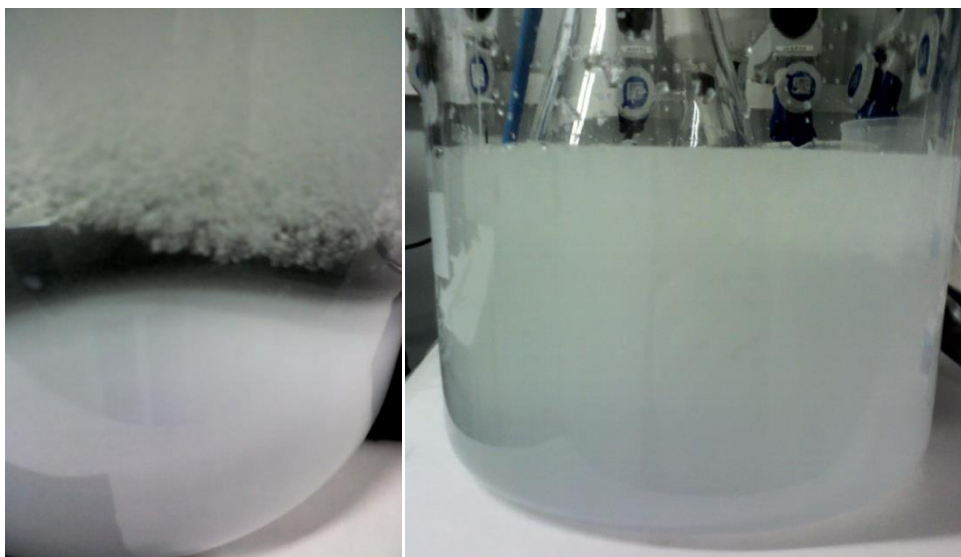


Figura 6.7. Separação entre gelo e sais cristalizados por CEC nos sistemas binário (esquerda) e sintético (direita).

Na Figura 6.7, à esquerda, é possível identificar a separação entre os cristais de gelo (que flutuam) e os cristais dos sais, no fundo do reator. Porém, no sistema com a solução sintética não foi observada a mesma separação.

A Figura 6.8 apresenta a imagem *in situ* do sistema com a solução sintética, na qual observa-se a presença de cristais de sal com hábito acicular no momento da adição de sementes de sulfato de sódio.

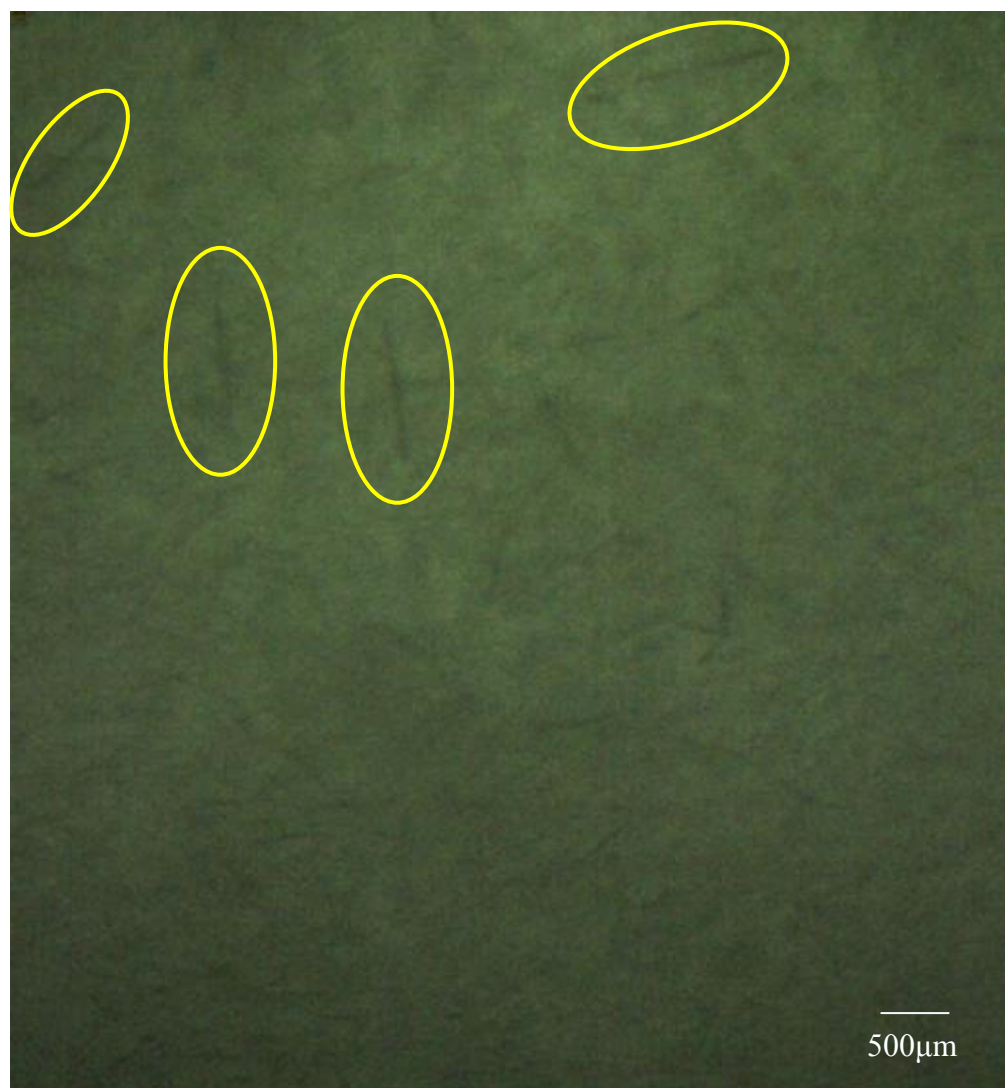


Figura 6.8. Cristais de sal cristalizado durante a cristalização eutética por congelamento do sistema sintético.

Após a filtração identificou-se a formação de dois tipos de sal, denominados Sal I e Sal II, veja a Figura 6.4 à direita. O Sal I apresentou coloração branca leitosa enquanto que o Sal II apresentou-se com transparência. As Figuras 6.9 e 6.10 apresentam os resultados dos difratogramas obtidos para os sólidos, Sal I e Sal II, respectivamente.

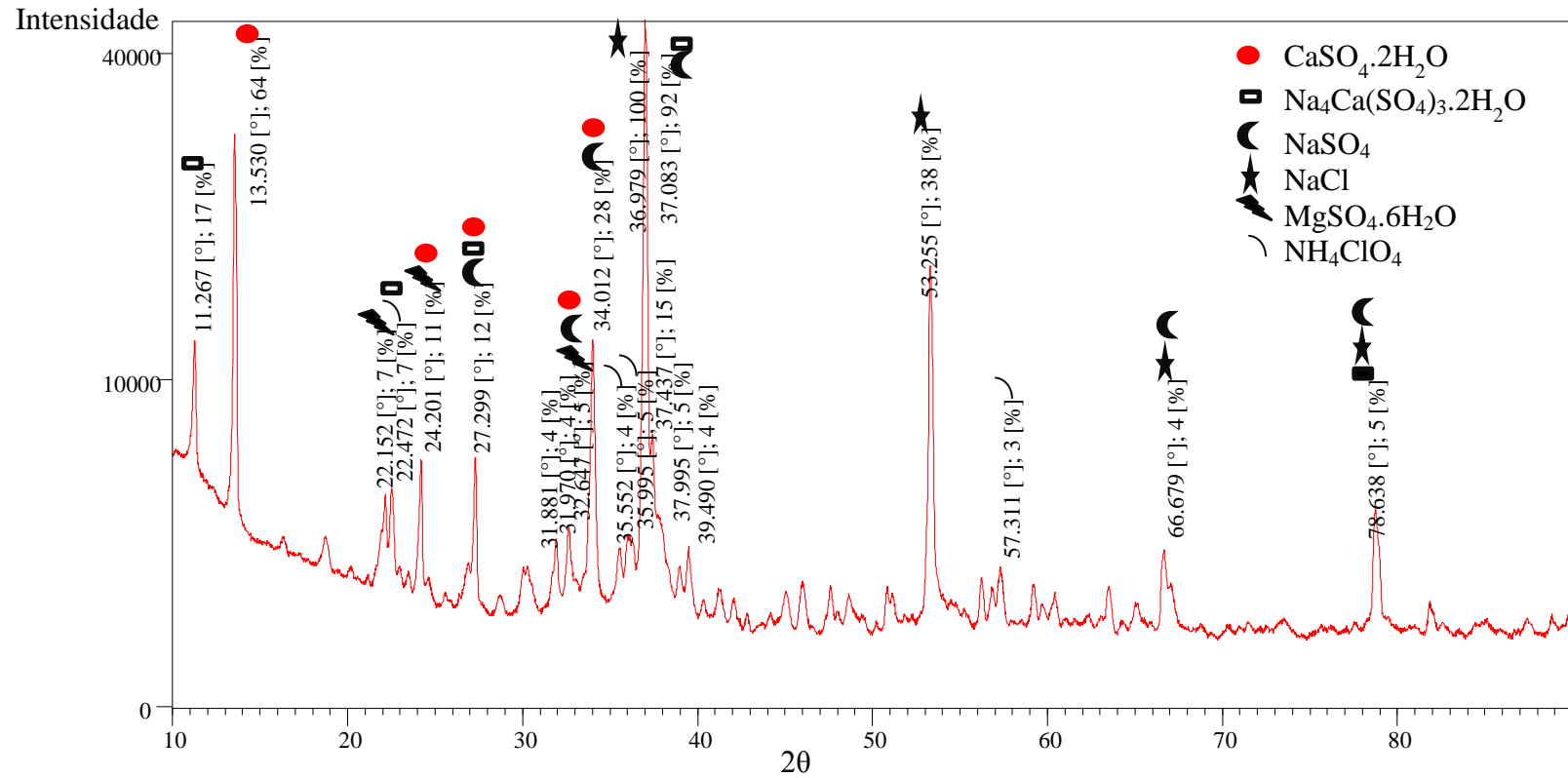


Figura 6.9. Difratoograma do sal I e picos correspondentes.

Observa-se que na Figura 5.9, amostra do Sal I, foram identificadas as fases sulfato de cálcio dihidratado, cloreto de amônio, cloreto de sódio, sulfato de sódio, sulfato de sódio e cálcio dihidratado e sulfato de magnésio hexahidratado. Porém, por meio do método de Rietveld, quantificou-se apenas 64% de sulfato de sódio e 35% de sulfato de cálcio dihidratado, uma vez que a temperatura de resfriamento alcançada nos experimentos possibilita a formação somente de sulfato de cálcio dihidratado e sulfato de sódio, segundo indicação da modelagem por OLI.

No Sal II foram identificadas as fases sulfato de sódio, quartzo, cloreto de sódio, sulfato de sódio, amoniato de sódio, hidrogenossulfato de potássio hidratado, sulfato de sódio e cálcio hidratado. Foi quantificado como fase principal o sulfato de sódio, veja a Figura 6.10.

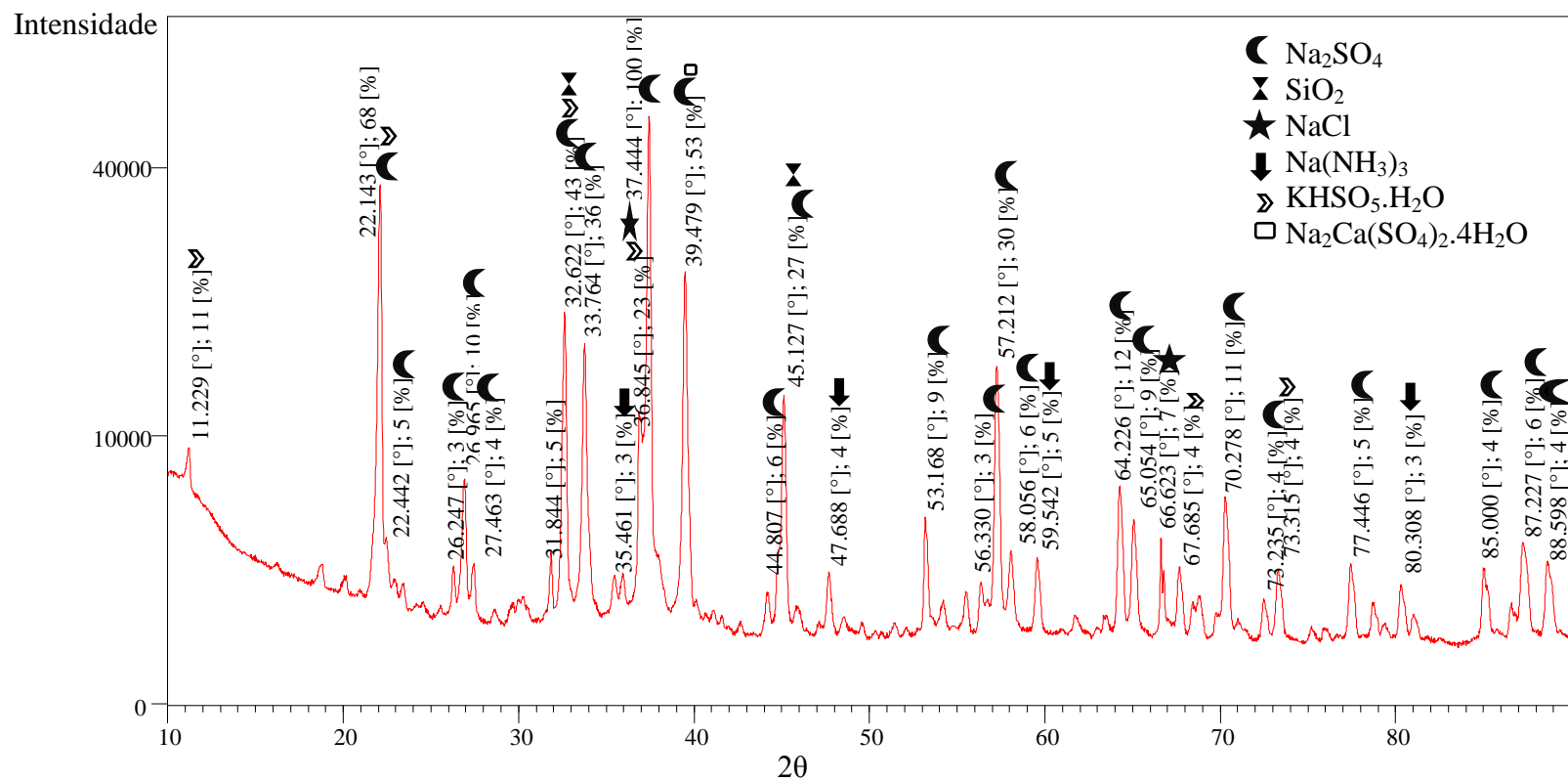


Figura 6.10. Difratoograma do sal II e picos correspondentes.



O uso da cristalização eutética por congelamento na recuperação de sais puros mostra-se promissora, porém observou-se a necessidade de aprimoramento do processo de separação dos sólidos, para obtenção de água com qualidade para reuso.

A composição da solução é determinante na qualidade de produtos recuperados por cristalização eutética por congelamento. Sistemas simples como o estudado no sistema binário, apenas sulfato de sódio em água, apresentado no Capítulo 6, apresentam alta pureza da água recuperada, acima de 97%. Além disso, o processo de separação do sistema binário também é mais simples, pois envolve apenas duas substâncias, com grande diferença de densidade. O controle de temperatura, bem como a taxa de resfriamento são de grande importância para o sucesso da cristalização sem a formação de incrustação de gelo nas paredes do reator, o que impossibilita uma separação eficiente dos sólidos.

O concentrado da EDR real não foi submetido aos experimentos de cristalização eutética por congelamento, uma vez que os ensaios foram realizados na Unidade de Cristalização e Precipitação (*Crystallization and Precipitation Unit-CPU*) da Universidade da Cidade do Cabo, África do Sul. Os experimentos de cristalização descritos neste capítulo foram realizados em instalações chamadas de *Icelab*, pequeno laboratório climatizado, dividido em duas salas, uma na qual a temperatura alcançava até  $-2^{\circ}\text{C}$  e a outra até  $-50^{\circ}\text{C}$ .

A possibilidade de realizar ensaios de cristalização eutética por congelamento em refrigeradores foi cogitada e deu-se início a alguns ensaios, porém a dificuldade de controlar a taxa de resfriamento e a temperatura desejada impossibilitou a continuidade destes experimentos no laboratório da UFMG, pois houve formação de incrustação de gelo nas paredes do reator. A Figura 6.11 apresenta a formação de incrustação de gelo nas paredes do reator. A ausência de ambiente climatizado prejudica a realização da cristalização eutética por congelamento, principalmente durante o verão, quando a temperatura ambiente ultrapassa os  $30^{\circ}\text{C}$ . A incrustação de gelo nas paredes do reator



dificulta a transferência de calor e impossibilita a separação dos possíveis cristais de sal formados.

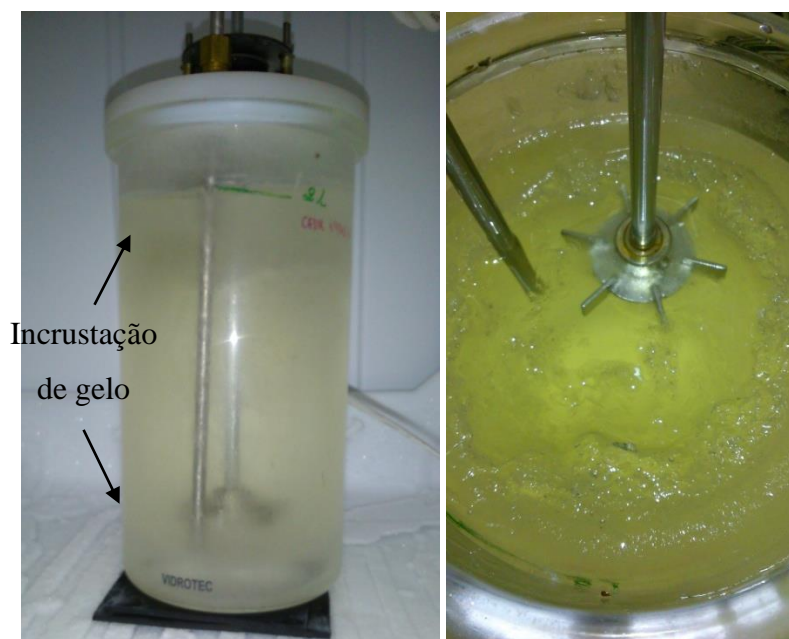


Figura 6.11. Incrustação do gelo nas paredes internas do reator (esquerda) e vista superior da crosta de gelo (direita) formada durante cristalização eutética por congelamento.

### 6.3.2. Precipitação

Os resultados das massas dos sólidos precipitados em função do tipo e dosagem dos alcalinizantes utilizados, valores de pH das soluções, bem como a comparação entre os dados obtidos no experimento e aqueles indicados pela simulação estão apresentados na Tabela VI.3. Com o aumento da dosagem de alcalinizante aumentou-se a massa de sólido precipitado, resultado observado tanto na simulação quanto no experimento. A Figura 6.12 apresenta a relação entre a massa dos sólidos precipitados em relação às dosagens dos alcalinizantes utilizados e pHs medidos antes com 45 minutos de condicionamento. Verifica-se que a massa de precipitado é maior, chegando a 41,7% a partir de 600mg/L de dosagem, na adição do hidróxido de cálcio do que na presença do hidróxido de sódio.

Tabela VI.3. Massas dos precipitados e pH obtidos pela simulação pelo software PHREEQC e experimentalmente.

Dosagem do Alcalinizante (mg/L)	Massa de Precipitado (g)		pH (45min)		
	Simulação	Experimento	Simulação	Experimento	
Ca(OH) <sub>2</sub>	200	0,25	0,20 ± 0,01	8,83	8,73 ± 0,16
	400	0,52	0,42 ± 0,01	9,58	9,19 ± 0,19
	600	0,64	0,55 ± 0,02	11,20	11,28 ± 0,13
	700	0,76	0,60 ± 0,02	11,29	11,50 ± 0,08
	800	0,84	0,62 ± 0,02	11,43	11,65 ± 0,11
	900	0,94	0,67 ± 0,02	11,53	11,85 ± 0,20
NaOH	200	0,23	0,13 ± 0,03	9,62	9,77 ± 0,19
	400	0,11	0,42 ± 0,09	11,72	11,20 ± 0,34
	600	0,11	0,36 ± 0,01	11,97	12,08 ± 0,25
	700	0,11	0,35 ± 0,01	12,05	12,15 ± 0,25
	800	0,11	0,38 ± 0,01	12,12	12,30 ± 0,22
	900	0,11	0,35 ± 0,01	12,18	12,48 ± 0,27

Observa-se (Tabela VI.3 e Figura 6.12) o aumento do pH em função da dosagem dos dois alcalinizantes. Para dosagens acima de 600mg/L de Ca(OH)<sub>2</sub> e 400mg/L de NaOH as soluções alcançaram pHs acima de 10, condição na qual predomina a espécie CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (diagrama de especiação na Figura VI.1). Isso indica a formação preferencial de sais carbonatos tais como carbonatos de cálcio e magnésio, devido a presença destes cátions nestas condições experimentais.

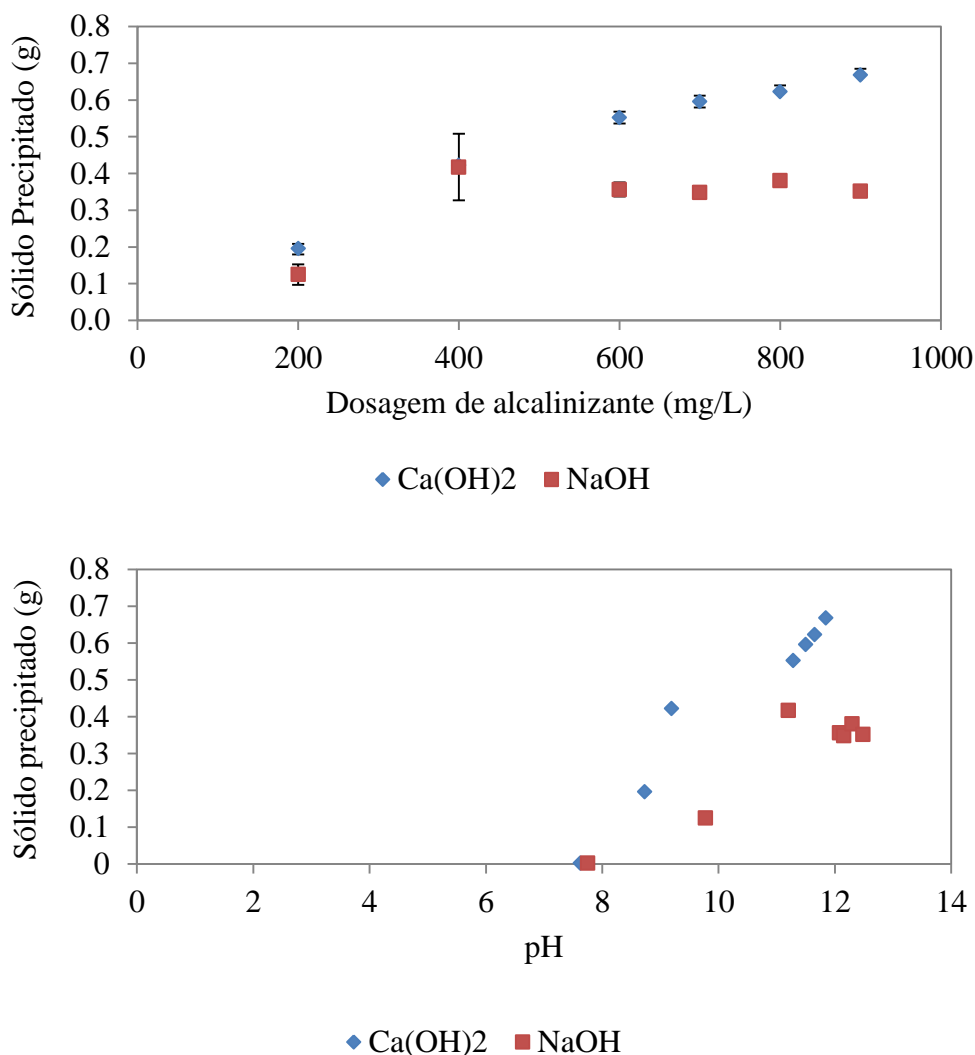


Figura 6.12. Massa de sólido precipitado em função da dosagem dos alcalinizantes e pH.

A Figura 6.13 apresenta a variação de sólidos totais dissolvidos (STD) após 45 minutos da adição do alcalinizante. Observa-se que, na presença de  $\text{Ca(OH)}_2$ , a concentração de STD reduz suavemente com o aumento da dosagem do alcalinizante. Já com a adição de NaOH ocorre aumento na concentração de STD somente após 400mg/L, chegando a 32,2% de aumento à dosagem de 900mg/L. O aumento da concentração dos STD na presença de NaOH está de acordo com a redução na massa de precipitado deste alcalinizante.

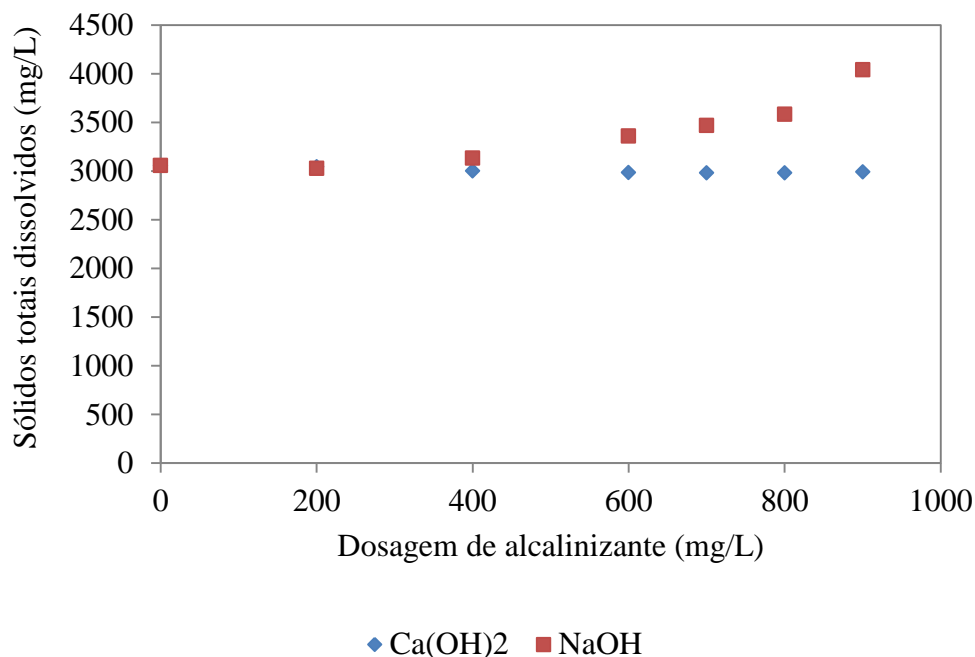


Figura 6.13. Variação de sólidos totais dissolvidos em função da dosagem de alcalinizante.

As Figuras 6.14 e 6.15 apresentam a variação de carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono inorgânico (CI) das soluções filtradas provenientes das adições de  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{NaOH}$ , respectivamente. Observou-se que a concentração de COD não sofreu considerável alteração, indicando que não ocorreu degradação ou remoção de compostos orgânicos presentes no concentrado da EDR. A concentração de carbono inorgânico apresentou uma redução de 95,7% com a adição de 600mg/L de  $\text{Ca(OH)}_2$ , chegando a 97% de redução na adição de 900mg/L, Figura 6.14. Na adição de hidróxido de sódio também se identificou redução na concentração de carbono inorgânico, porém menos pronunciada do que a observada na adição do hidróxido de cálcio. A redução da concentração de carbono inorgânico das soluções indica a formação de precipitados sólidos carbonatados, resultado coerente com uma maior massa de precipitado formado observada para a atuação do  $\text{Ca(OH)}_2$ .

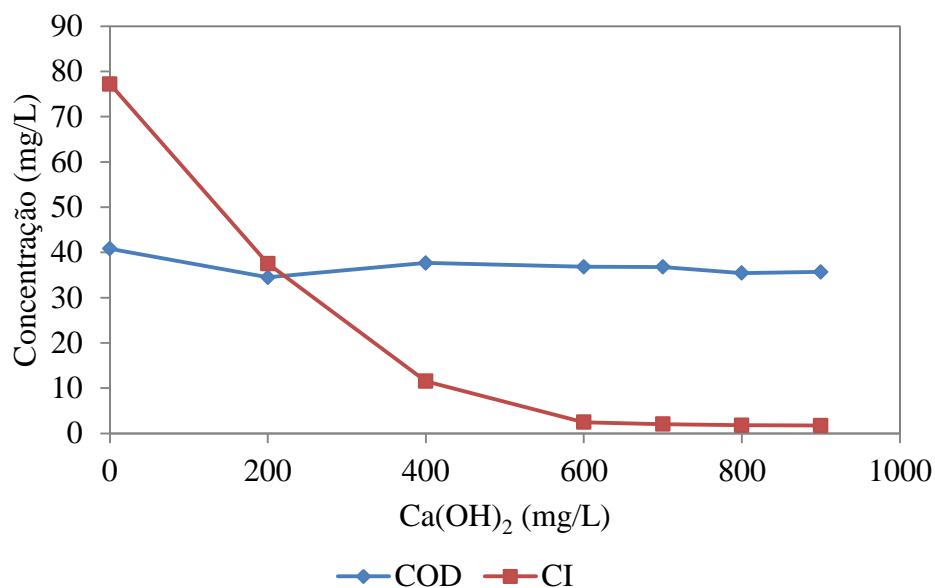


Figura 6.14. Variação da concentração do COD e CI após adição de Ca(OH)<sub>2</sub>.

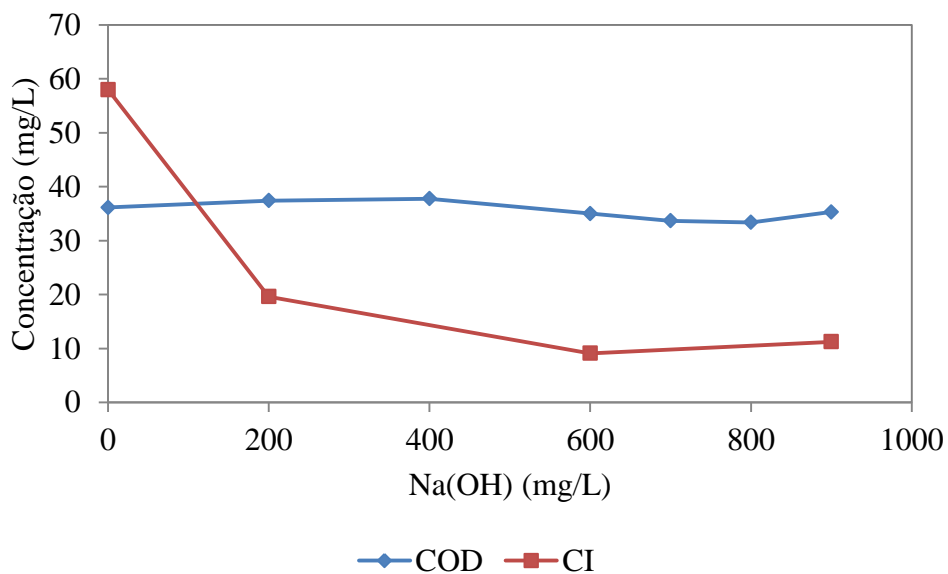


Figura 6.15. Variação da concentração do COD e CI após adição de NaOH.

A Tabela VI.4 apresenta a variação da composição do efluente em função da adição dos alcalinizantes.

Tabela VI.4. Comparação entre a composição química do efluente antes e após a adição dos alcalinizantes.

Dosagem de alcalinizante (mg/L)	Concentração (mg/L)									
	Na	Ca	Ba	Mg	Sr	K	P	S	Cl	
Ca(OH) <sub>2</sub>	0	1024,02	212,53	1,35	41,32	8,04	34,43	0,73	104,54	1592,42
	200	1100,30	140,62	0,79	42,70	6,33	36,13	0,44	97,40	1573,17
	400	1081,84	123,52	0,64	47,36	5,95	36,16	0,41	95,89	1560,51
	600	1085,19	119,32	0,56	48,50	5,62	36,96	1,19	95,46	1548,40
	700	1070,49	119,67	0,51	46,49	5,38	36,05	0,37	94,61	1544,00
	800	1046,95	123,14	0,50	41,74	5,38	35,35	0,43	93,48	1558,31
	900	1053,38	130,71	0,51	42,52	5,42	35,63	0,38	94,14	1534,10
NaOH	200	1089,60	133,03	0,50	32,88	5,26	35,42	0,55	108,07	1628,74
	400	1199,63	<LD	0,14	9,83	1,21	32,48	0,44	102,44	1642,50
	600	1259,01	<LD	0,12	0,18	1,34	33,39	0,53	101,24	1639,74
	700	1394,52	<LD	0,29	0,07	3,28	31,35	0,36	135,26	1650,75
	800	1343,53	<LD	0,26	<LD	3,09	32,55	0,58	102,22	1650,75
	900	1391,98	<LD	0,21	<LD	2,69	33,62	0,35	100,24	1634,24

Legenda: LD = limite de detecção (LD<sub>Ca</sub> = 0,37mg/L; LD<sub>Mg</sub> = 0,03mg/L).

Verifica-se na Tabela VI.4 que pós a adição de  $\text{Ca(OH)}_2$ , reduziu-se a concentração de Ca (43,9%), Ba (62,9%), Sr (33,1%) e S (10,8%) no efluente após a filtração dos precipitados, o que indica a formação de sólidos como carbonatos e sulfatos de cálcio, estrôncio e bário. Com a adição do NaOH, alcançou-se remoção alta de cálcio (99,8%) a partir da dosagem de 400mg/L, e 99,9% de remoção do magnésio à 800mg/L. Também identificou-se redução na concentração de Ba (89,6%), Sr (85%) e S(4,2%), indicativos da precipitação de carbonatos de cálcio, magnésio, bário e estrôncio além de sulfato de bário e estrôncio. A Tabela VI.5 apresenta um resumo das frações removidas de cálcio, magnésio, bário e estanho versus as dosagens dos alcalinizantes.

Tabela VI.5. Frações removidas de Ca, Mg, Ba e Sr em função da dosagem dos alcalinizantes.

Dosagem de alcalinizantes (mg/L)	Fração de remoção (%)				pH (45min)	
	Ca	Mg	Ba	Sr		
Ca(OH) <sub>2</sub>	200	33,84	0	41,48	21,26	8,73 ± 0,16
	400	41,88	0	48,89	25,99	9,19 ± 0,19
	600	43,86	0	58,52	30,10	11,28 ± 0,13
	700	43,69	0	62,22	33,08	11,50 ± 0,08
	800	42,06	0	62,96	33,08	11,65 ± 0,11
	900	38,49	0	62,22	32,58	11,85 ± 0,20
NaOH	200	37,40	20,42	62,96	34,58	9,77 ± 0,19
	400	>99,83	76,21	89,63	84,95	11,20 ± 0,34
	600	>99,83	99,56	91,11	83,33	12,08 ± 0,25
	700	>99,83	99,83	78,52	59,20	12,15 ± 0,25
	800	>99,83	99,93	80,74	61,57	12,30 ± 0,22
	900	>99,83	99,93	84,44	66,54	12,48 ± 0,27

A variação do pH durante os experimentos de precipitação por meio da adição de  $\text{Ca(OH)}_2$  e NaOH está apresentada nas Figuras 6.16 e 6.17, respectivamente.

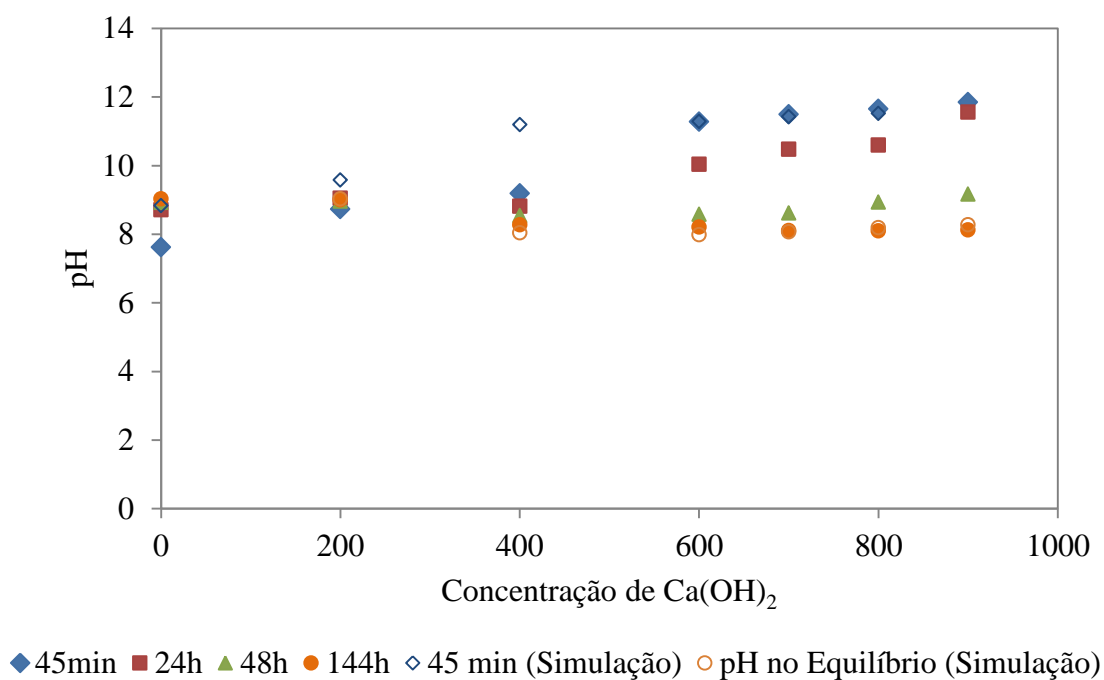


Figura 6.16. Variação do pH durante precipitação com  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Verifica-se na Figura 6.16 que para todas as dosagens de alcalinizante ocorre uma redução do pH do sistema de um valor inicial para um valor próximo ao pH do equilíbrio simulado. O pH inicial depende da dosagem de  $\text{Ca(OH)}_2$ , sendo maior quanto maior esta. A medida que a precipitação ocorre, um valor de pH próximo a 8,0 é alcançado ao final, independentemente da dosagem. O mesmo padrão de comportamento é observado para o NaOH (Figura 6.17). Na presença de NaOH, observa-se que o pH aumenta rapidamente para aproximadamente 11, na dosagem de 400 mg/L, o que favorece a formação de carbonatos mais rapidamente do que na adição de  $\text{Ca(OH)}_2$ . O que pode ser confirmado pela remoção alta de Ca e Mg nesta condição, Tabela VI.5.



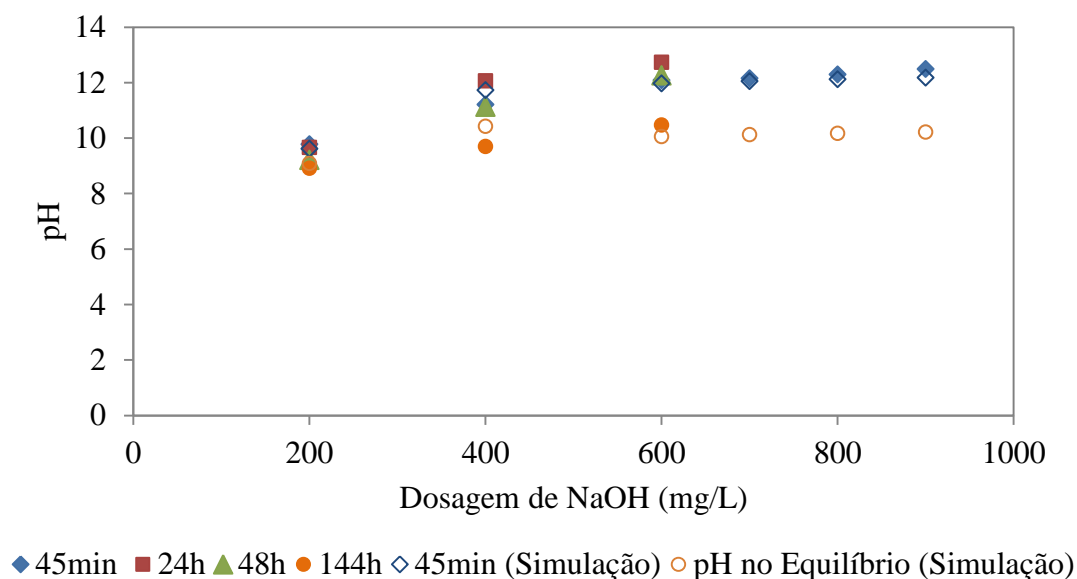


Figura 6.17. Variação do pH durante precipitação com NaOH. pH inicial do CEDR: 7,62.

A Tabela VI.6 apresenta as massas dos sólidos precipitados em função das dosagens dos alcalinizantes, indicados pela simulação realizada utilizando-se o software PHREEQC. Hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ), carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ) e carbonato de cálcio e magnésio ( $CaMg(CO_3)_2$ ) foram os principais sais precipitados tanto para o hidróxido de cálcio quanto para o hidróxido de sódio a partir da dosagem de 400g/L. Carbonato de bário, carbonato de estrôncio ( $SrCO_3$ ) e hidroxifosfato de cálcio foram identificados em quantidades muito pequenas. A indicação da precipitação destes sólidos está relacionado ao índice de supersaturação no equilíbrio, Tabela V.7. Observa-se que todas as fases precipitadas pela adição de  $Ca(OH)_2$  apresentaram índices de saturação maior que um o que indica que o sistema está supersaturado para estes sólidos. Os valores de índice de supersaturação negativos, observados para os carbonatos de cálcio, estrôncio e bário, na adição de NaOH, indicam que o sistema está subsaturado para estes compostos, logo não ocorre a precipitação destes.

Tabela VI.6. Quantidade dos sólidos precipitados na adição de  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{NaOH}$  previstos pelo na simulação.

Dosagem do alkalinizante (mg/L)	Precipitado (%)						
	$\text{CaCO}_3$	$\text{CaMg(CO}_3)_2$	$\text{SrCO}_3$	$\text{BaCO}_3$	$\text{Mg(OH)}_2$	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	
$\text{Ca(OH)}_2$	200	2,13	94,63	2,31	0,51	0,00	0,41
	400	67,13	31,36	1,08	0,24	0,00	0,19
	600	75,15	0,00	0,49	0,14	24,11	0,11
	700	78,66	0,00	0,40	0,12	20,73	0,10
	800	80,62	0,00	0,33	0,11	18,86	0,09
	900	82,55	0,00	0,27	0,10	17,01	0,08
$\text{NaOH}$	200	0,00	95,29	4,08	0,00	0,00	0,63
	400	0,00	0,00	0,00	0,54	99,01	0,46
	600	0,00	0,00	0,00	0,53	99,01	0,46
	700	0,00	0,00	0,00	0,53	99,01	0,46
	800	0,00	0,00	0,00	0,53	99,01	0,46
	900	0,00	0,00	0,00	0,53	99,01	0,46

Tabela VI.7. Índices de saturação obtidos pela simulação com PHREEQC.

Dosagem do alkalinizante (mg/L)	Índices de Saturação						
	CaCO <sub>3</sub>	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	SrCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)	
Ca(OH) <sub>2</sub>	200	2,21	5,28	2,62	4,35	0,62	11,15
	400	2,55	5,86	2,87	4,61	2,36	12,27
	600	1,82	3,72	1,83	3,55	4,39	13,95
	700	1,66	3,58	1,77	3,49	4,47	14,11
	800	1,51	3,20	1,59	3,31	4,54	14,25
	900	1,45	3,00	1,49	3,21	4,60	14,37
NaOH	200	2,09	5,22	2,69	4,42	2,18	11,46
	400	-3,70	-6,53	-3,15	-1,45	4,12	12,84
	600	-3,37	-5,99	-2,83	-1,10	4,42	13,05
	700	-3,24	-5,79	-2,69	-0,97	4,50	13,12
	800	-3,14	-5,62	-2,58	-0,86	4,56	13,18
	900	-3,04	-5,47	-2,48	-0,76	4,62	13,23

As Figuras de 6.18 à 6.20 apresentam imagens dos sólidos precipitados obtidos para ensaios com adição de Ca(OH)<sub>2</sub>. A Figura 6.18 apresenta imagem, obtida por elétrons secundários, dos precipitados nas dosagens de 200, 400, 600 e 900mg/L de Ca(OH)<sub>2</sub>, nas quais observam-se sólidos aglomerados. Observa-se claramente que o tamanho dos aglomerados é inverso à dosagem de alcalinizante (supersaturação). Isso condiz com uma maior supersaturação levando a sólidos mais finos, e mais aglomerados.

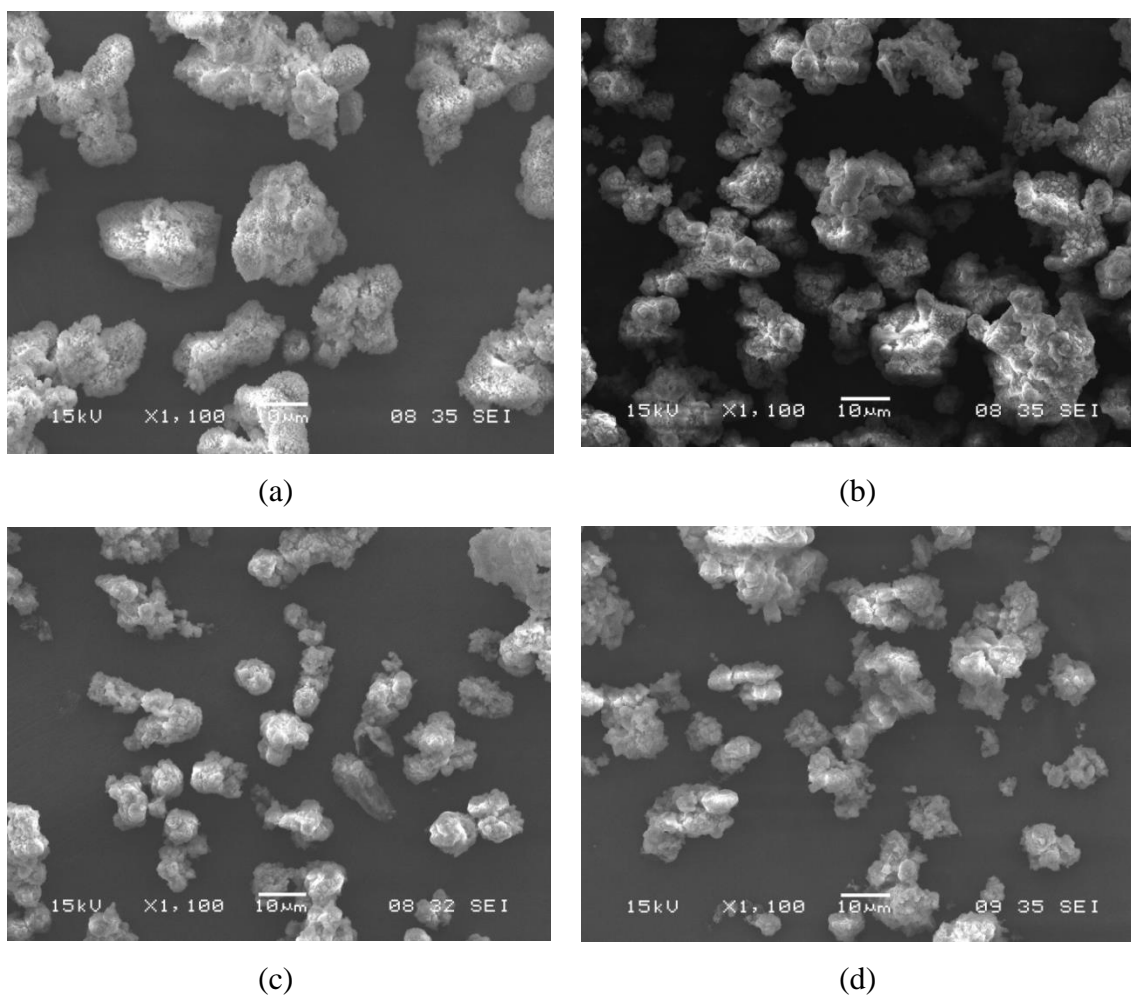


Figura 6.18. Imagens de elétrons secundários obtidas dos precipitados formados pelas adições de 200 (a), 400 (b), 600 (c) e 900 mg/L (d) de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

A Figura 6.19 apresenta evidências da formação de aglomerados de partículas com grãos romboédricos característicos do carbonato de cálcio, precipitados após adição de 400mg/L de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

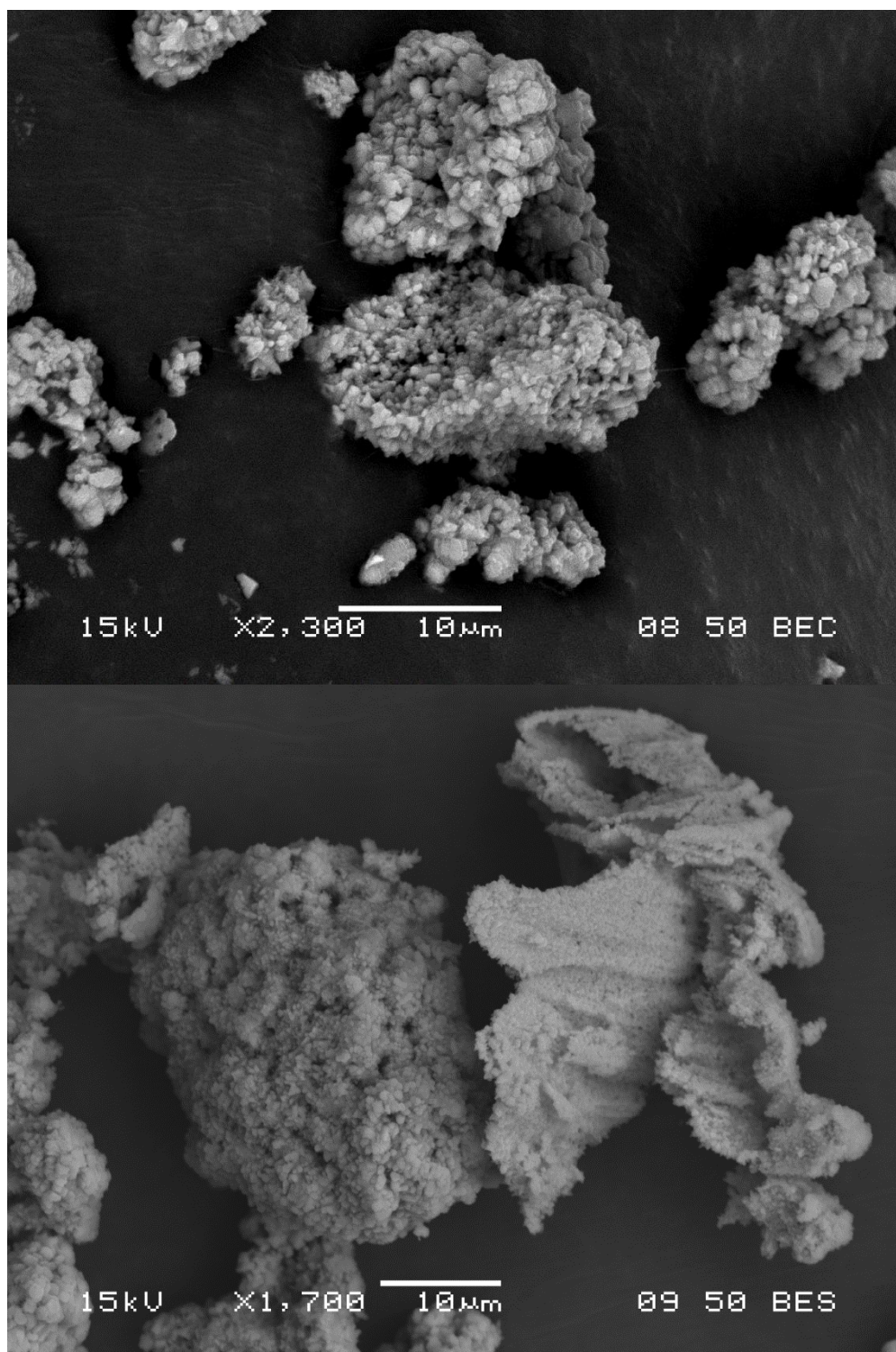


Figura 6.19. Imagens de elétrons retroespalhados obtidas dos precipitados formados pelas adição de 400mg/L de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

A Figura 6.20 apresenta imagem de elétrons retroespalhados e os resultados das análises qualitativas por espectrometria dispersiva em energia (EDS) dos precipitados pelas

adições de 200, 400, 600 e 900 mg/L de  $\text{Ca(OH)}_2$ , das quais foram identificados C, O, Mg, S e Ca, sugerindo a presença de carbonatos de cálcio e magnésio e sulfato de cálcio. Para 400mg/L de  $\text{Ca(OH)}_2$ , além da presença de Ca, C, O, Mg, S observou-se a presença de Sr. Em dosagens mais elevadas, 600mg/L e 900 mg/L de  $\text{Ca(OH)}_2$ , foram identificados picos indicativos da presença de Al e Si.

É possível também verificar que quanto maior a dosagem do alcalinizante, menor o tamanho dos sólidos constituintes dos aglomerados. Observa-se na Figura 6.20(c) a formação de cachos ascendentes contendo grãos com clivagem romboédrica.

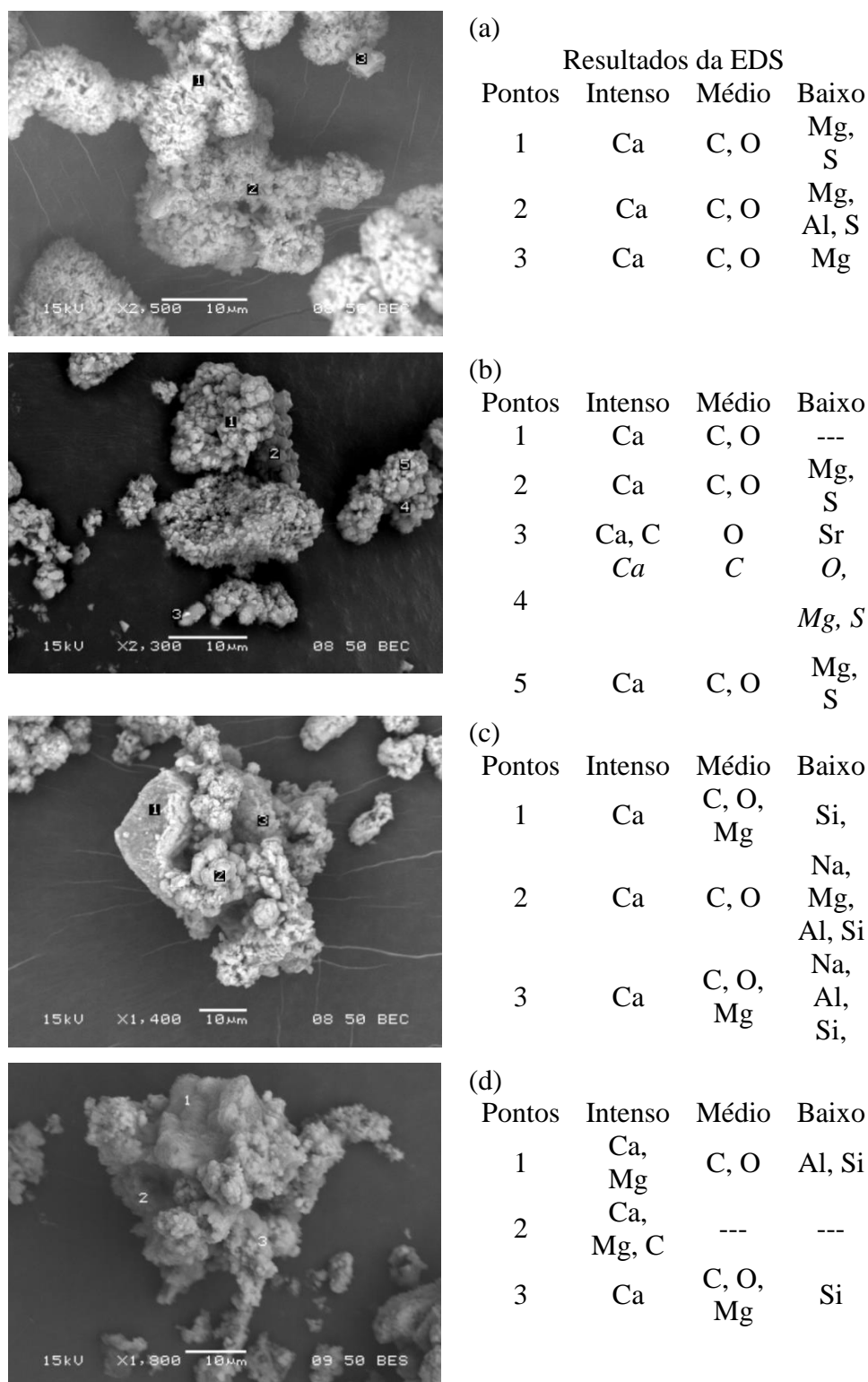


Figura 6.20. Imagem de elétrons retroespalhados e correspondentes análises por MEV de pontos específicos dos sólidos precipitados com (a) 200mg/L, (b) 400mg/L, (c) 600mg/L e (d) 900mg/L de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

As Figuras de 6.21 e 6.22 apresentam imagens dos sólidos precipitados obtidos na adição de NaOH. A Figura 6.21 apresenta imagem, de elétrons secundários, dos precipitados nas dosagens de 200, 400, 600 e 900mg/L de NaOH, nas quais observam-se sólidos aglomerados de partículas menores do que 10 $\mu$ m.

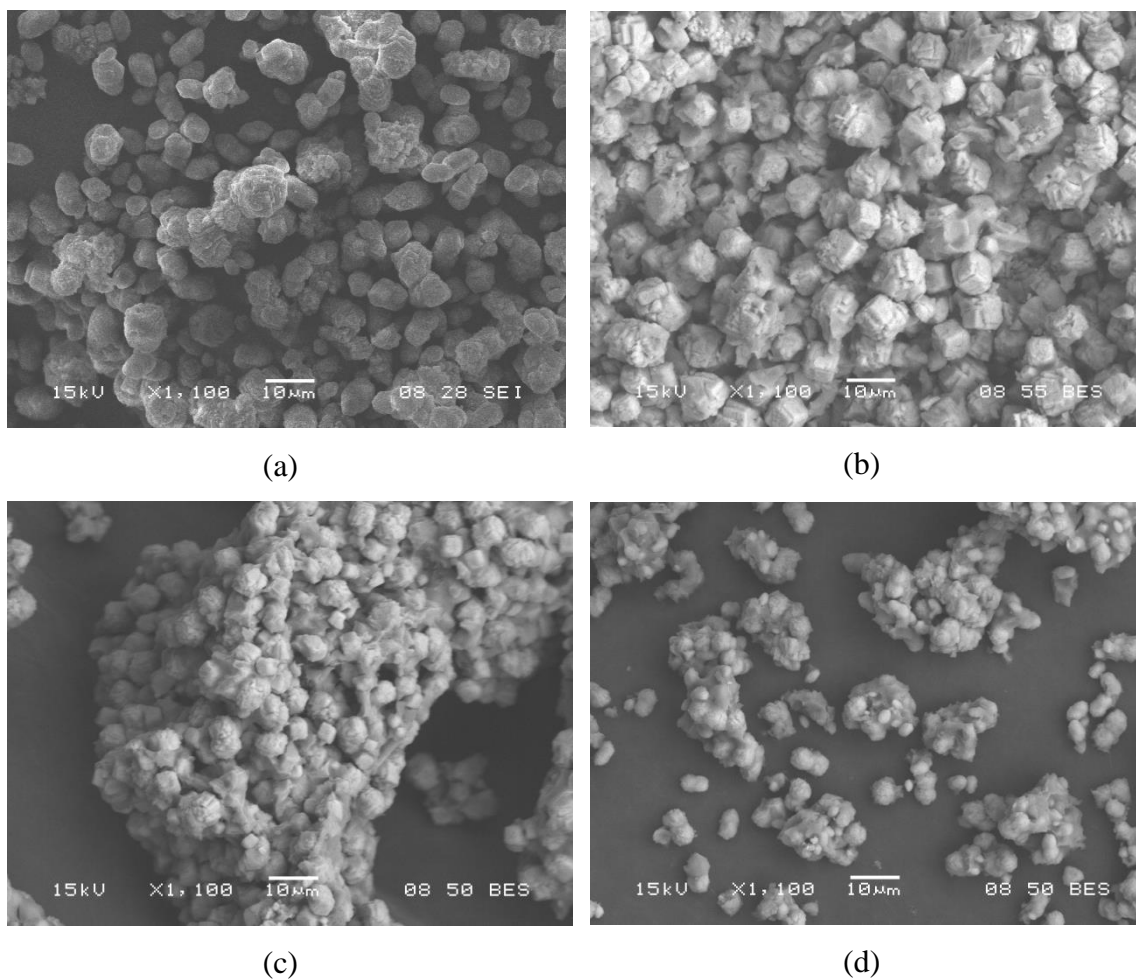


Figura 6.21. Imagens de elétrons secundários e retroespalhados obtidas dos precipitados formados pelas adições de 200 (a), 400 (b), 600 (c) e 900 mg/L (d) de NaOH.

A precipitação de partículas menores na presença do NaOH pode estar relacionada ao alcance de uma supersaturação mais alta, em função do rápido aumento do pH, que favoreceu a formação dos carbonatos.



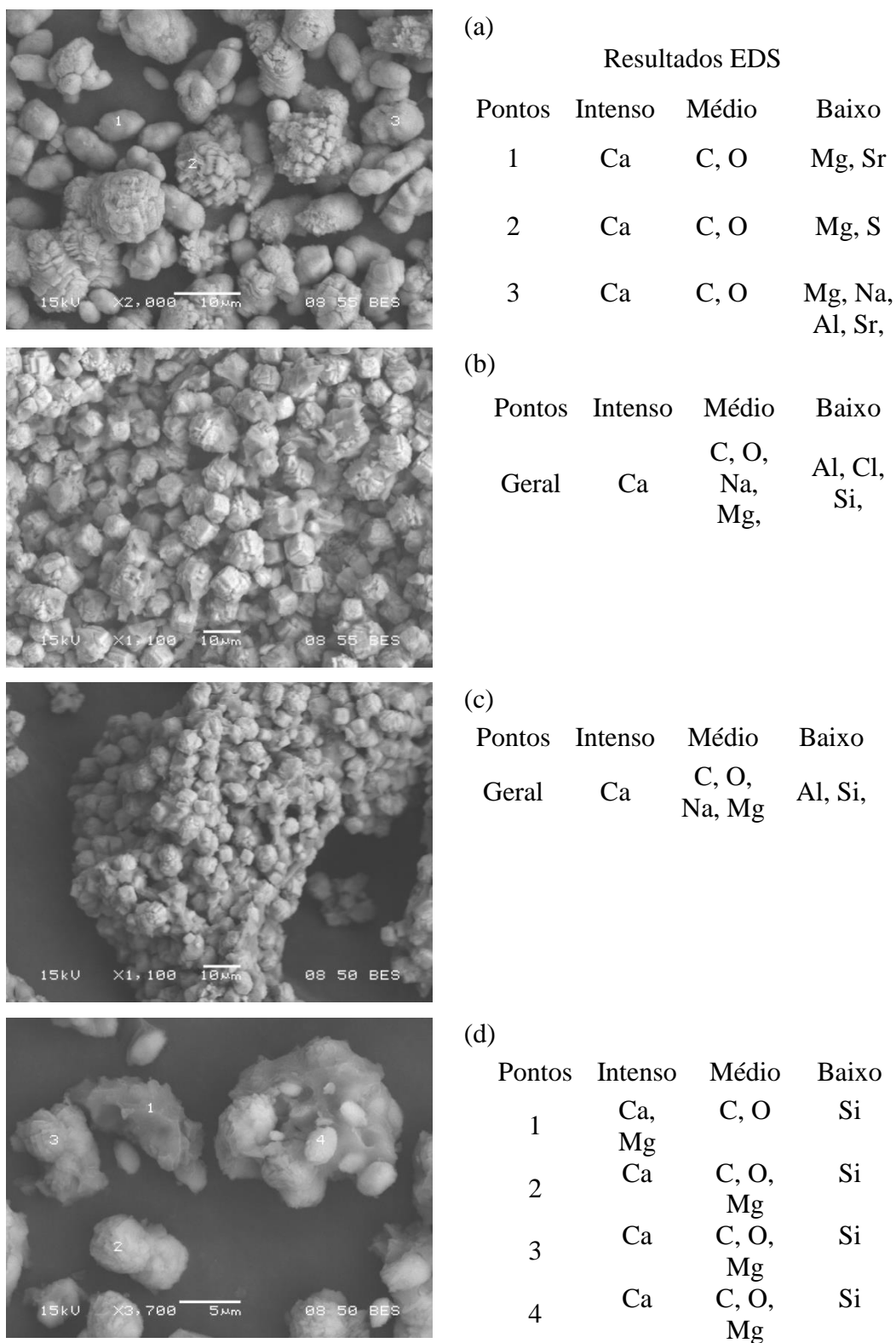


Figura 6.22. Imagem de elétrons retroespalhados e correspondentes análises por MEV de pontos específicos dos sólidos precipitados com (a) 200mg/L (b) 400mg/L, (c) 600mg/L e (d) 900mg/L de NaOH.

A Figura 6.22 apresenta imagem de elétrons retroespalhados e os resultados das análises qualitativas por EDS dos precipitados pelas adições de 200, 400, 600 e 900 mg/L de NaOH, das quais foram identificados Ca, C, O, Mg, sugerindo a presença de carbonatos de cálcio e magnésio. Para 200mg/L de NaOH, além da presença de Ca, C, O e Mg observou-se a presença de traços de Sr, S, Na e Al, indicando a presença de sulfatos de sódio e estrôncio, carbonato de estrôncio e silicatos de sódio e alumínio. Em dosagens mais elevadas, 600mg/L e 900 mg/L de NaOH, foram identificados picos indicativos da presença de Al e Si. É possível também verificar que quanto maior a dosagem do alcalinizante, menor o tamanho dos sólidos constituintes dos aglomerados.

A Figura 6.23 apresenta imagem de elétrons retroespalhados do precipitado pela adição de 200mg/L de NaOH. Verifica-se que evidências da morfologia romboédrica do carbonato de cálcio, além do arredondamento de algumas partículas, característica típica da presença de magnésio na superfície dos carbonatos (Filippov *et al.*, 2013).

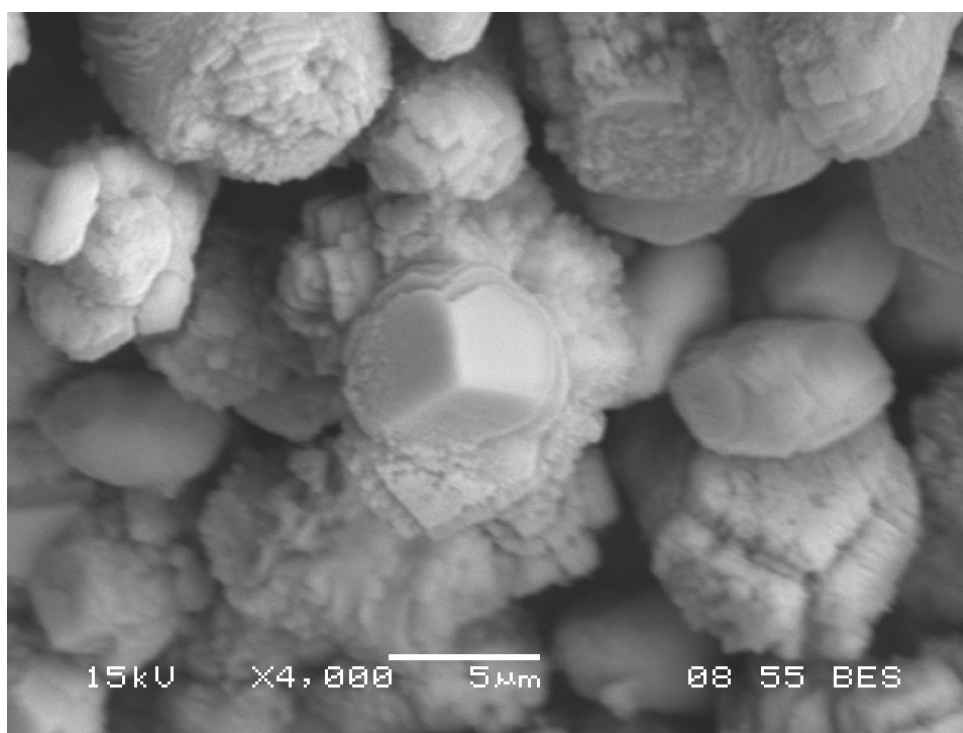


Figura 6.23. Imagem de elétrons retroespalhados do precipitado na adição de 200mg/L de NaOH.

A Tabela VI. 8 apresenta o resumo dos resultados das análises de identificação das fases cristalinas dos sólidos precipitados em função da dosagem dos alcalinizantes. Os difratogramas estão no anexo I.

Tabela VI.8. Fases identificadas nos sólidos precipitados em função da dosagem dos alcalinizantes.

Dosagem de Alcalinizante	Fases Identificadas por DRX					
	CaCO <sub>3</sub>	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	MgCO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	KNaCl
Ca(OH) <sub>2</sub> (mg/L)	200	x			x	
	400	x	x		x	
	600	x				
	700	x		x		
	800	x		x	x	
	900	x			x	
NaOH (mg/L)	200		x			
	400	x	x			
	600	x			x	x
	700	x	x	x	x	
	800	x		x	x	
	900	x			x	

Legenda: x indica a presença da fase no sólido.

Os resultados das análises por difração de raios X indicaram uma boa cristalinidade dos sólidos formados e confirmaram a presença de carbonato de cálcio, carbonato de magnésio hidratado, carbonato de cálcio e magnésio e hidróxido de magnésio como os principais sólidos presentes nos precipitados pelo alcalinizante Ca(OH)<sub>2</sub>. A presença destes compostos pode ser confirmada pelos resultados das análises de EDS mencionados anteriormente (Figuras de 6.20). Os carbonatos de bário e estrôncio bem como o hidroxifosfato de cálcio indicados pela simulação não foram confirmados pela MEV/EDS nem pela DRX, pois as concentrações destas fases devem ser inferiores ao limite de detecção da difração de raios x.

As principais fases presentes nos sólidos precipitados na adição de NaOH foram carbonato de cálcio, carbonato de cálcio e magnésio, hidróxido de magnésio e cloreto de sódio e potássio, Tabela VI.8. A presença do cloreto de sódio e potássio não era esperada, pois este apresenta alta solubilidade. Porém este cloreto de sódio e potássio pode ser referente à camada de água mãe aderida à superfície dos sólidos.

O pré-tratamento do efluente CEDR por meio da precipitação alcalina mostrou-se extremamente promissor, pois foi possível remover sais potencialmente formadores de incrustações, tais como os carbonatos de cálcio e magnésio e hidróxido de magnésio. A adição de 400mg/L de NaOH foi a condição que melhor se aplicou para redução da formação destes carbonatos a partir do CEDR. A remoção prévia dos sais incrustantes pela precipitação alcalina certamente auxiliará no desempenho das etapas subsequentes do tratamento, por cristalização evaporativa, visando-se a redução da presença de NaCl e a disposição do rejeito salino, conforme apresentado no capítulo 3.

#### **6.4. Conclusões**

A cristalização eutética por congelamento mostrou-se eficiente na remoção simultânea dos sais incrustantes, como o carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, do concentrado salino sintético. Porém, a qualidade da água recuperada ficou comprometida. Identificou-se a necessidade de aprimoramento da etapa de separação dos sólidos formados.

A presença de impurezas inorgânicas provavelmente contribuiu para a formação de aglomerados dos cristais de gelo, além da formação de cristais de sais aciculares, mais frágeis, o que pode ter contribuído na recuperação da água com baixa pureza.

O controle do sistema de cristalização por congelamento é bastante difícil, pois este requer um controle minucioso de temperatura do sistema e do ambiente no qual o sistema se encontra. Houve formações de incrustações de gelo nas paredes do reator devido à alta taxa de transferência de calor, grande diferença de temperatura ambiente em função da temperatura de trabalho.

A precipitação alcalina mostrou-se eficiente na remoção de carbonatos de cálcio e magnésio e hidróxido de magnésio. A melhor condição de alcalinização foi 400 mg/L de NaOH, a qual removeu 99,8% do cálcio e 99,9% do magnésio em solução.

As simulações utilizando o software PHREEQC indicaram resultados importantes e próximos daqueles obtidos experimentalmente, aumentando a confiabilidade dos experimentos.

## 6.5. Referências Bibliográficas

BERNER R.A. Activity coefficients of bicarbonate, carbonate and calcium ions in sea water, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29, 947 – 965, 1965.

BINMERDHAH A.B. Inhibition of barium sulfate scale at high-barium formation water, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 90-91, 124-130, 2012.

BINMERDHAH A.B., YASSIN A.A.M., MUHEREI M.A. Laboratory and prediction of barium sulfate scaling at high-barium formation water, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 70, 79-88, 2010.

BRECEVIC L., KRALJ D. On Calcium Carbonates: from Fundamental Research to Application, *Croatica Chemica Acta CCACAA*, 80, (3-4), 467- 484, 2007.

BRECEVIC L., NIELSEN A.E. Solubility of amorphous calcium carbonate, *Journal of Crystal Growth*, 98, 504 – 510, 1989.

COSMO R.P. Modelagem e simulação termodinâmica da precipitação de calcita em condições de poço. Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo, Programa de pós-graduação em Energia. 2013. 220p. (Dissertação).

DYER S.J., GRAHAM G.M. The effect of temperature and pressure on oilfield scale formation, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 35, 95– 107, 2002.

FILIPPOV L.O., GRANDJEAN M., FILIPPOVA I.V., PELLETIER M. Morphology of carbonates particles precipitation from saline waste solution; Influence of magnesium. *Journal of Physics*, 416, 1-6, 2013.

LI G., GUO S., ZHANG J., LIU Y. Inhibition of scale buildup during produced-water reuse: Optimization of inhibitors and application in the field, *Desalination*, 351, 213– 219, 2014.

LI X., ZHANG J., YANG D. Determination of antiscaling efficiency and dissolution capacity for calcium carbonate with ultrasonic irradiation, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 51, 9266–9274, 2012.

LOSTE E., WILSON R.M., SESHADRIC R., MELDRUM F.C. The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies, *Journal of Crystal Growth*, 254, 206-218, 2003.

MERSMANN A. *Crystallization Technology Handbook*, 2<sup>nd</sup> Edition, Marcel Dekker Inc. New York - USA, 2001, 832p.

MULLIN J.W. *Crystallization*, 4<sup>th</sup> Edition, Butterworth-Heinemann. London, 2001.

OGINO T., SUZUKI T., SAWADA K. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 2757-2767, 1987.

PARKHURST D.L., APPELO C.A.J., Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497p. 2013. Disponível em: <<http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43>>. Acesso em: 20 de Fevereiro de 2014.

REIS M.I.P., SILVA F.C., ROMEIRO G.A., ROCHA A.A., FERREIRA V.F., Deposição mineral em superfícies: problemas e oportunidades na indústria do petróleo, *Revista Virtual de Química*, 3 (1), 2-13, 2011.

VAN LIMPT B., VAN DER WAL A. Water and chemical savings in cooling towers by using membrane capacitive deionization. *Desalination*, 342,148-155, 2014.

VERSTEEGEN A. Biotic and abiotic controls on calcium carbonate formation in soils. Cranfield University, School of Applied Sciences, Department of Natural Resources, 2010. 230p. (PhD).

XIAOYAN L., JUNGANG L., QIANYA Z., JINLAI F., YINGLI L., JINGXIN S. The analysis and prediction of scale accumulation for water-injection pipelines in the Daqing Oilfield, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 66, 161-164, 2009.

## Capítulo 7. Conclusão Geral

O monitoramento analítico do concentrado da eletrodialise revelou que ocorrem variações, tanto em termos do conteúdo de sais quanto de nitrogênio e os valores dos parâmetros tais como o bário, cloreto,  $N_{\text{amoniacal}}$ , nitratos, sulfatos, carbono orgânico dissolvido e sólidos totais dissolvidos apresentam-se acima dos valores máximos exigidos pela legislação ambiental do estado de Minas Gerais, fator que intensifica a necessidade de tratamento do efluente.

Na etapa de cristalização evaporativa do CEDR, foi possível determinar a composição dos sólidos cristalizados (sulfato de bário, sulfato de estrôncio, carbonato de cálcio e magnésio e sulfato de cálcio dihidratado) e indicar sua classificação como Resíduo Não-Perigoso Classe IIA, não inerte, devido à presença de bário e concentração de solubilidade no extrato superior aos limites máximo, segundo a NBR10004. A água recuperada do cristalizador evaporativo mostrou características que permitem sua reutilização em torres de resfriamento e aquecedores de água.

Observou-se que a cristalização evaporativa é eficiente na recuperação de água com qualidade para reuso em trocadores de calor e na redução de volume de rejeito produzido na refinaria. Os estudos em escala de laboratório indicaram prováveis ocorrências indesejáveis na operação da unidade de cristalização evaporativa em escala piloto, como a formação de incrustações de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio nas paredes do reator e formação de espuma. A fase orgânica, identificada em estudos na Universidade de São Paulo (USP) como 5-(2-metilpropil)nonano, hexadecano, heptadecano, 1,3-bis (1,1-dimetiletil) benzeno, e 2,4-bis(1,1-dimetiletil)fenol se acumulou no sólido formado, conferindo uma carga orgânica associada ao rejeito salino.

A utilização da técnica de cristalização eutética por resfriamento para a recuperação de água e sais de concentrados salinos revelou-se promissora na obtenção de sais diferentes (sulfato de sódio e sulfato de cálcio dihidratado) e gelo, simultaneamente. Verificou-se que a pureza dos produtos obtidos está relacionada ao processo de separação que pode ser dificultado conforme a complexidade na composição da alimentação. Para sistema



simples (sulfato de sódio e água), a pureza dos produtos chegou a 100%. Uma desvantagem desta técnica é a dificuldade de prevenção da formação de incrustações de gelo nas paredes do reator, o que impossibilita a separação. A avaliação da presença do fenol sobre a cristalização do sulfato de sódio (primeiro sal a se formar, de acordo com simulação termodinâmica), revelou que este mesmo em baixas concentrações promove o crescimento dos cristais afetando a cinética de cristalização, mas não afeta a qualidade da água recuperada.

O pré-tratamento do CEDR por precipitação alcalina avaliado se mostrou eficaz para reduzir a concentração de íons formadores de sais potencialmente geradores de incrustação. Uma etapa de pré-tratamento por meio da precipitação alcalina adicionando-se 400 mg/L de NaOH, para remoção dos carbonatos de cálcio e magnésio e hidróxido de magnésio pode reduzir os problemas de incrustação identificados nos ensaios de cristalização evaporativa.

## Capítulo 8. Contribuições Científicas Originais ao Conhecimento

Este trabalho apresenta um estudo da associação de técnicas de cristalização à técnica de dessalinização por eletrodialise reversa, utilizada para o tratamento de efluente salino, de forma alternativa, buscando-se aumentar a taxa de reuso de água na indústria e minimizar a produção de resíduos para descarte.

As técnicas de cristalização evaporativa, precipitação alcalina e cristalização eutética por congelamento apresentaram resultados que indicam a possibilidade de recuperação de água com qualidade para reuso em trocadores de calor, remoção prévia de sais incrustantes (carbonatos de cálcio e magnésio) e até mesmo obtenção de sais puros simultaneamente.

Nos ensaios da cristalização evaporativa, em escala de laboratório, foi possível a identificação de problemas ocasionados durante a operação da cristalização evaporativa do efluente salino em escala piloto, por exemplo, as incrustações de sais (carbonato de cálcio e sulfato de cálcio dihidratado).

A possibilidade da pré-remoção de íons formadores de sais incrustantes (principalmente,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ), foi confirmada pela precipitação alcalina, na adição de 400mg/L de NaOH ao CEDR. Sendo este um método simples e de fácil procedimento, sugere-se continuação de estudos sobre a montagem de um sistema de precipitação em reator contínuo, que deve preceder à etapa da cristalização evaporativa.

A cristalização eutética por congelamento, em batelada, apresentou-se promissora na obtenção de sais puros simultaneamente, porém, a qualidade da água recuperada não foi compatível para o reuso. Todavia, em sistema de cristalização contínuo em múltiplas etapas a qualidade da água e dos sais produzidos pode ser melhorada.

Estudos sobre o efeito do fenol na dissolução de sulfato de sódio, um dos sais principais cristalizados do efluente, são escassos na literatura.

## Publicações

Andrade E.M., Melo C.H.V., Ramos M.P., Gripp V.S., Kulay L.A., Giulietti M., Seckler M.M., Rocha S.D.F. Processo de Cristalização Evaporativa para Tratamento de Efluente Salino Industrial, *XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – ABEQ*, Búzios – RJ de 09 a 12 de Setembro de 2012.

Gripp V.S., Ramos M.P., Weschenfelder S.E., Andrade E.M., Rocha S.D.F., Giulietti M., Seckler M.M., Kulay L.A. Avaliação de Desempenho Ambiental de Arranjo de Processo Voltado ao Tratamento de Efluentes Salinos com Vistas ao Reúso de Água na Indústria, *XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – ABEQ*, Búzios – RJ de 09 a 12 de Setembro de 2012.

Gripp V.S., Ramos M. P., Weschenfelder S. E., Andrade E. M., Rocha S. D. F., Kulay L. A., Giulietti M., Seckler M. M. Modelagem e Simulação de Processo de Cristalização Evaporativa para Tratamento de Efluente Salino Industrial, *XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – ABEQ*, Búzios – RJ de 09 a 12 de Setembro de 2012.

Gontijo H.M., Rocha S.D.F., Andrade, E.M. Modelagem do Cristalizador à Vácuo para Tratamento de Efluentes Líquidos de Refinaria de Petróleo, *ENGEVISTA*, Vol.16 (1), 19-27, 2014.

Becheleni E.M.A., Borba R. P., Seckler M.M., Rocha S.D.F. Water recovery from saline streams produced by electrodialysis, *Environmental Technology*, Vol 36(3), 386-394, 2015.

Becheleni E.M.A., Pascual M.R., Lewis A.E., Rocha S.D.F. Phenol influence on  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  and ice crystals during Eutectic Freeze Crystallization. (Em revisão).

### Anexo I – Interpretação dos difratogramas de raios X

A Tabela AI apresenta a relação dos números das fichas das fases mineralógicas utilizadas na identificação por difração de raios X, bem como as fases identificadas e os respectivos símbolos.

Tabela AI. Relação de símbolos, fases mineralógicas e números das fichas de identificação utilizados nas interpretações dos difratogramas de raios X.

Símbolos	Fase Mineralógica	Nº da ficha
●	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	074-1433
■	CaNaSO <sub>4</sub> .0,5H <sub>2</sub> O	037-0246
○	CaSO <sub>4</sub>	072-0916
★	NaCl	075-0306
▲	CaCO <sub>3</sub>	086-2339
◇	MgCO <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	020-0669
△	CaMgCO <sub>3</sub>	005-0622
▭	CaCl <sub>2</sub>	074-0992
⤿	Mg(OH) <sub>2</sub>	082-2453
✦	NaKCl	026-0918
▭	Na <sub>4</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	035-0487
☾	NaSO <sub>4</sub>	074-1738
⚡	MgSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	072-1068
⤿	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	070-0901
☾	NaSO <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O	074-0937
↓	Na(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	084-0487
»	KHSO <sub>5</sub> .H <sub>2</sub> O	076-2441
⌘	SiO <sub>2</sub>	083-0541
▭	Na <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	041-1360

## Anexo II - Curvas de distribuição de tamanho dos cristais

As Figuras AII.1 à AII.8 apresentam as curvas de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na ausência de fenol e as Figuras de AII.9 à AII.16 na presença de fenol.

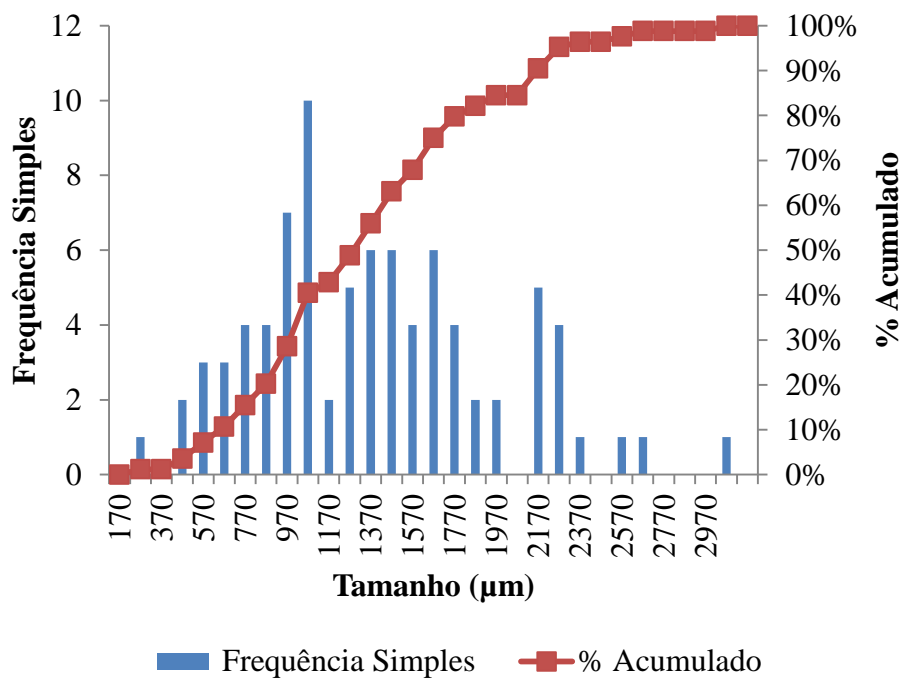


Figura AII.1. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na ausência de fenol com 5 min de crescimento.

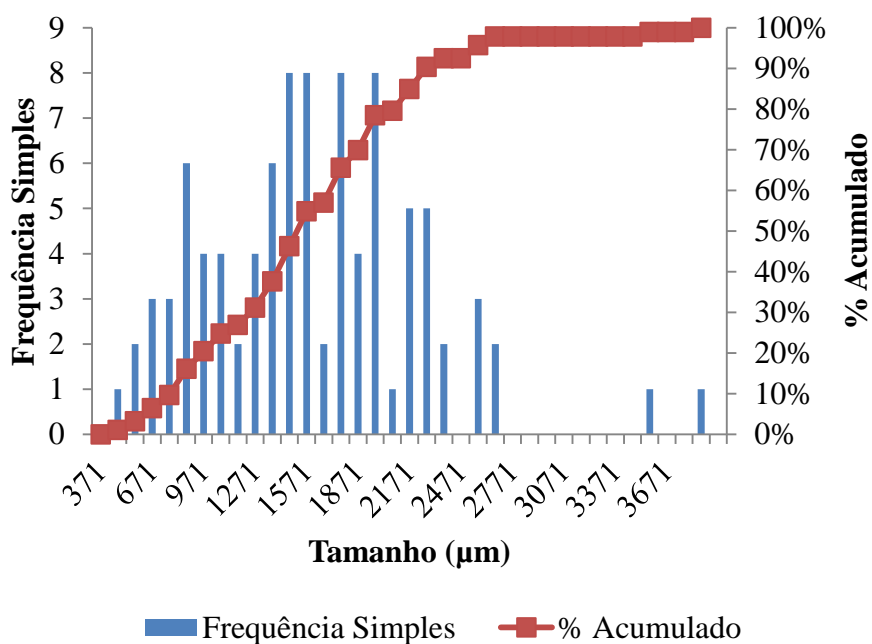


Figura AII.2. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na ausência de fenol com 10 min de crescimento.

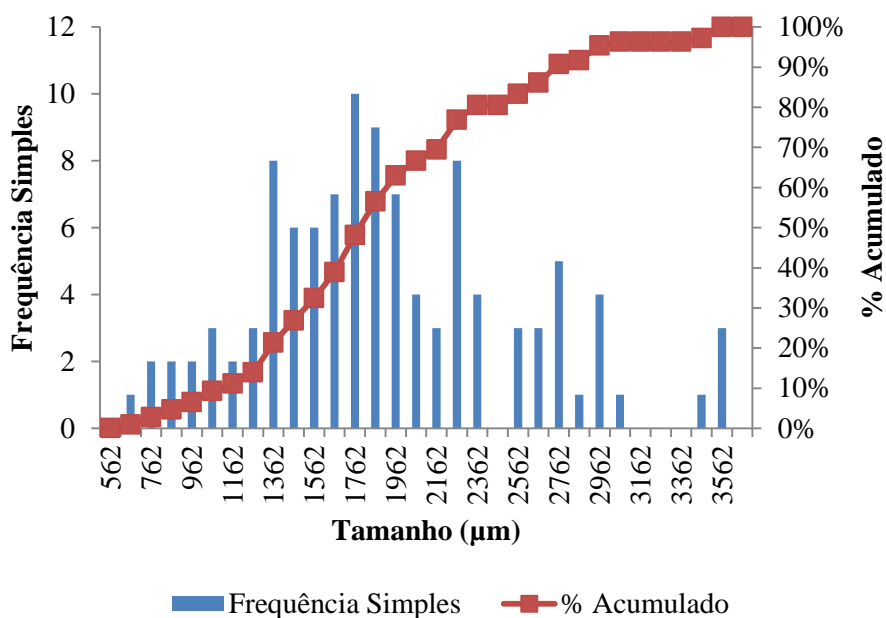


Figura AII.3. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na ausência de fenol com 20 min de crescimento.

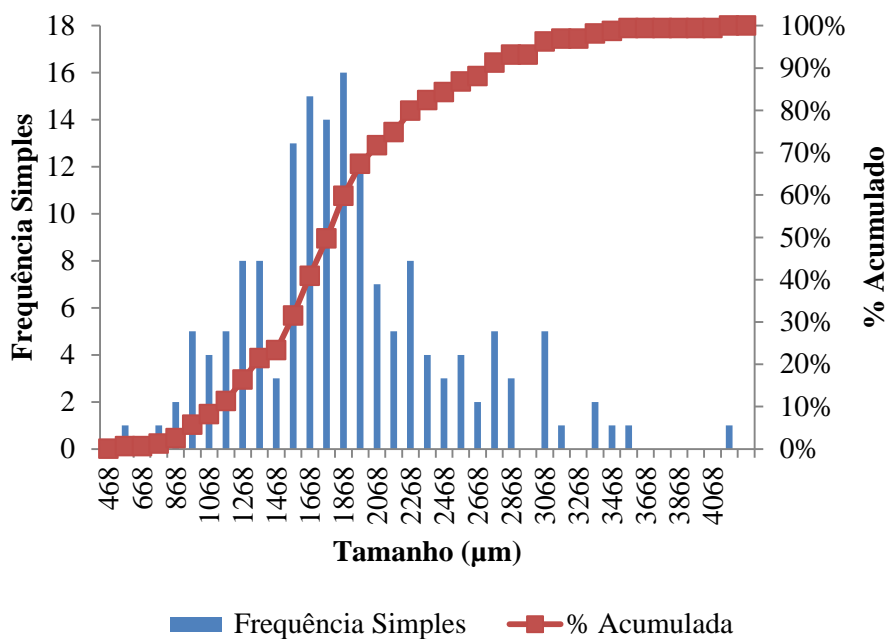


Figura AII.4. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na ausência de fenol com 30 min de crescimento.

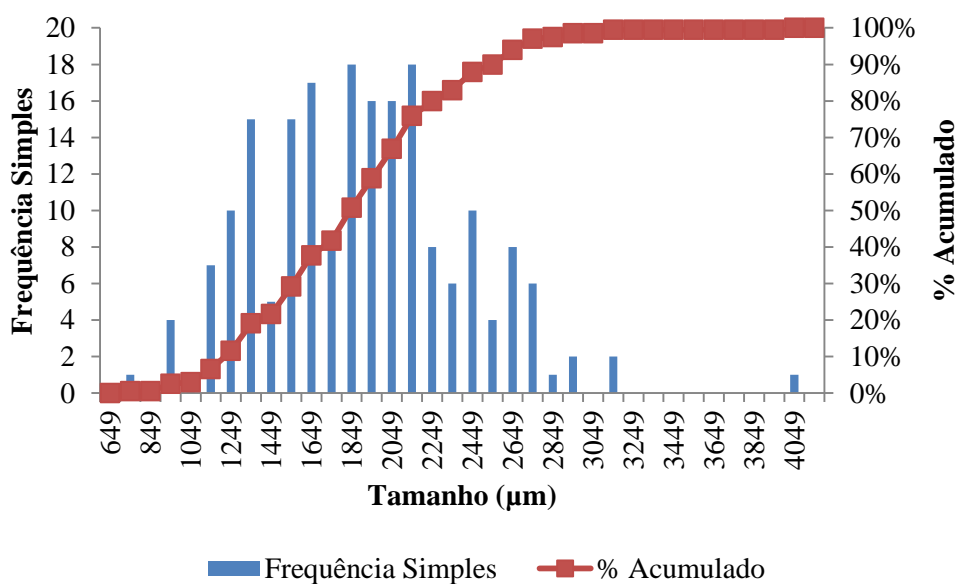


Figura AII.5. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na ausência de fenol com 60 min de crescimento.

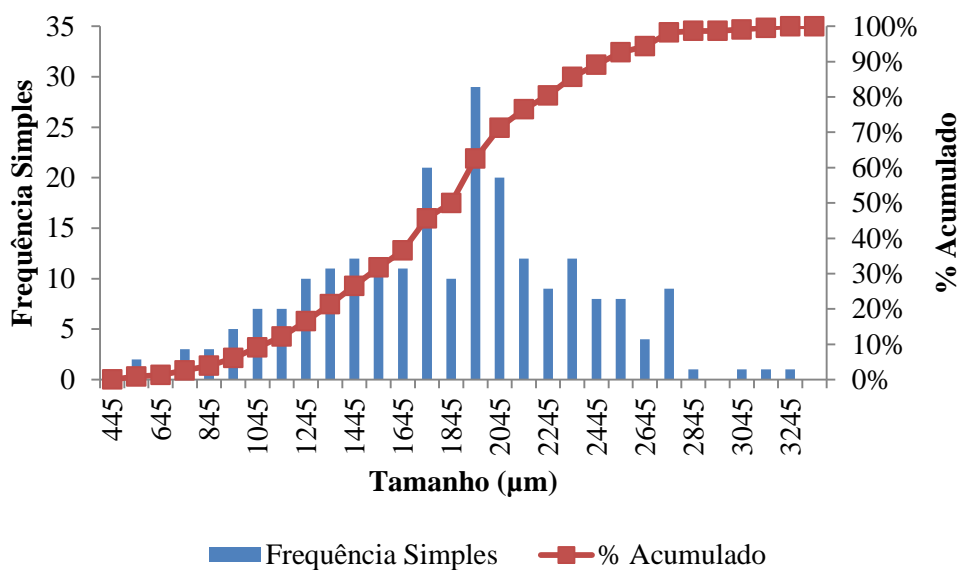


Figura AII.6. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na ausência de fenol com 120 min de crescimento.

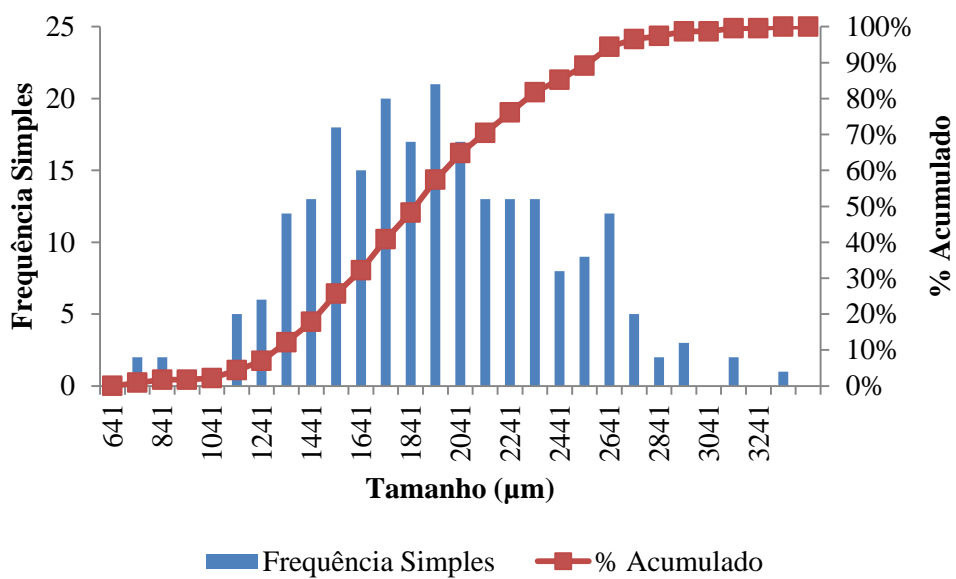


Figura AII.7. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na ausência de fenol com 180 min de crescimento.



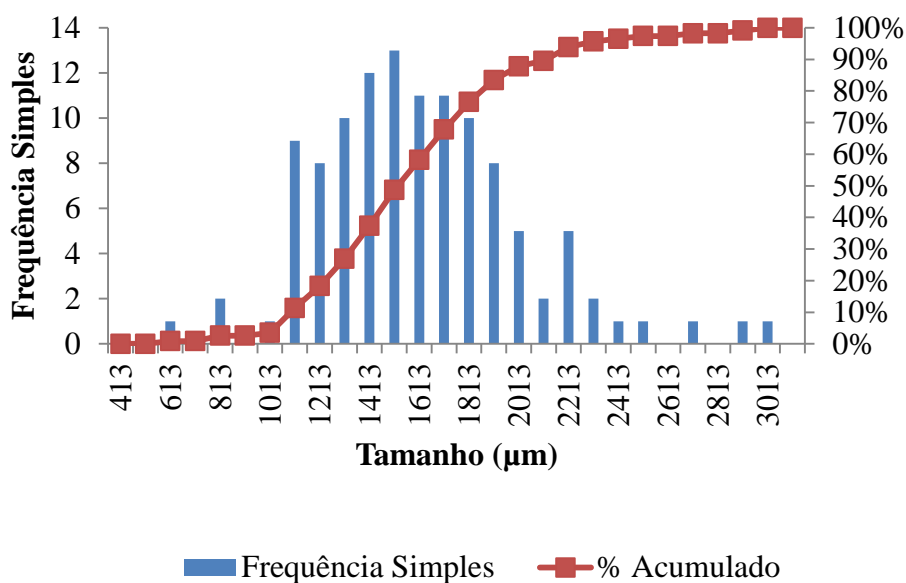


Figura AII.8. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na ausência de fenol com 240 min de crescimento.

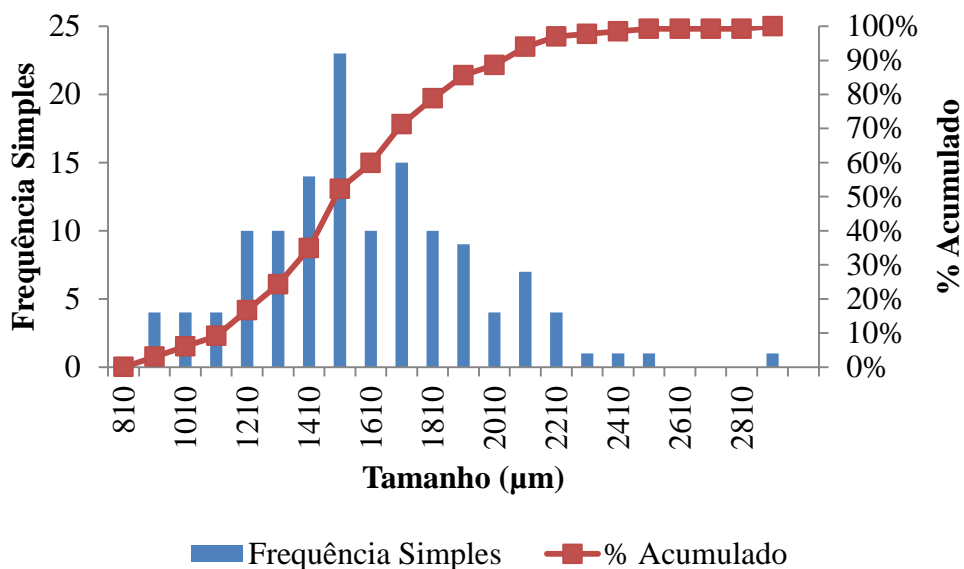


Figura AII.9. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na ausência de fenol com 300 min de crescimento.

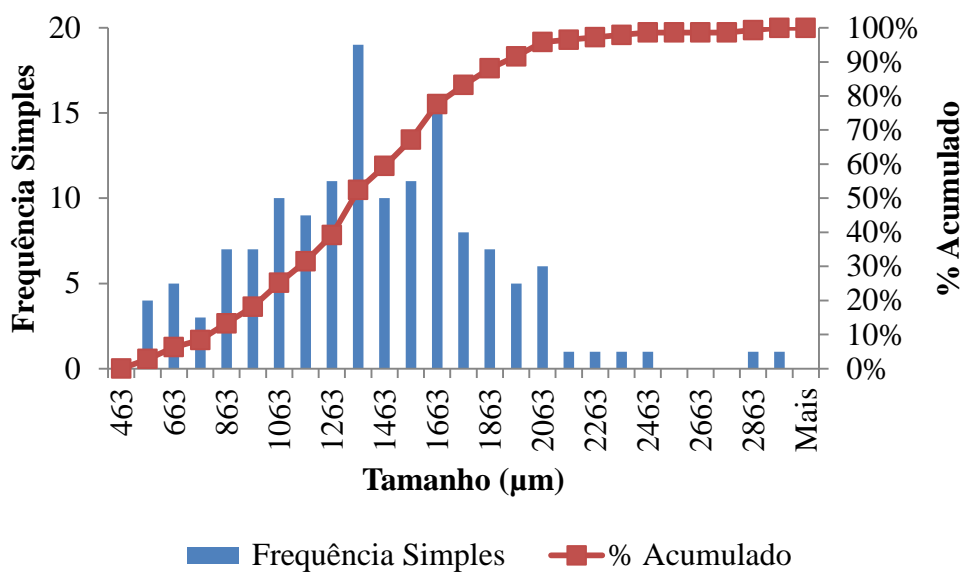


Figura AII.10. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na presença de fenol com 5 min de crescimento.

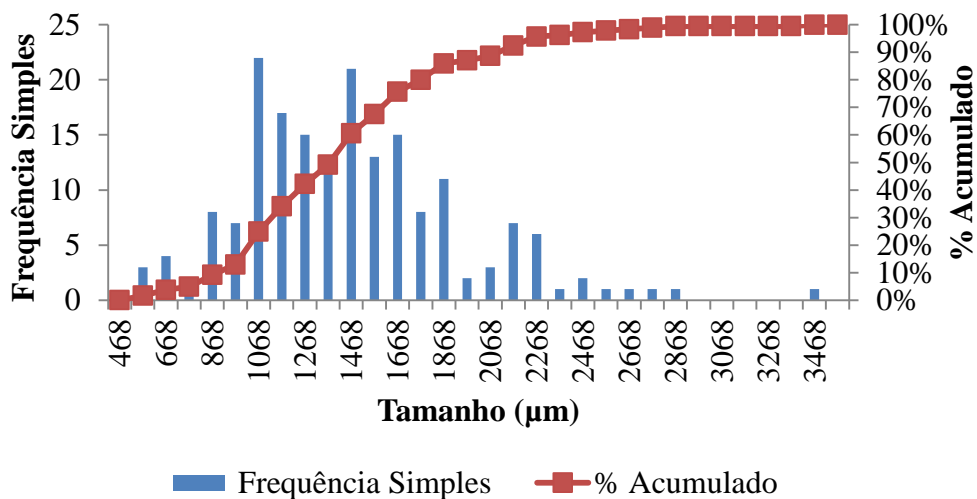


Figura AII.11. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na presença de fenol com 10 min de crescimento.

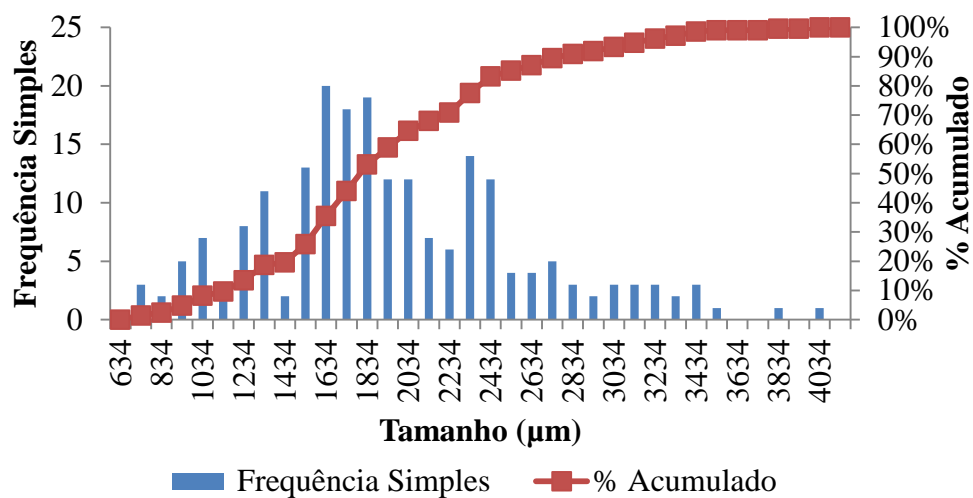


Figura AII.12. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na presença de fenol com 20 min de crescimento.

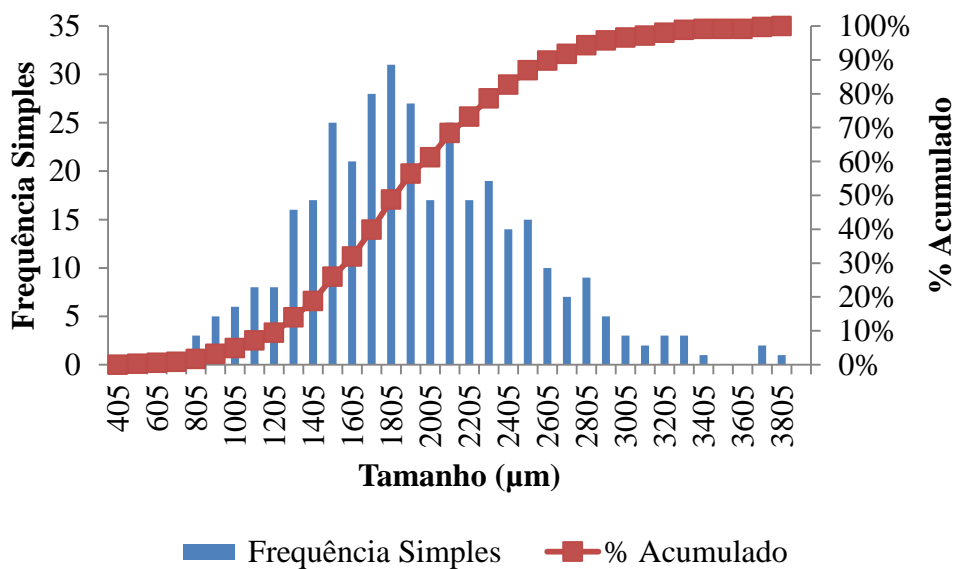


Figura AII.13. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na presença de fenol com 30 min de crescimento.

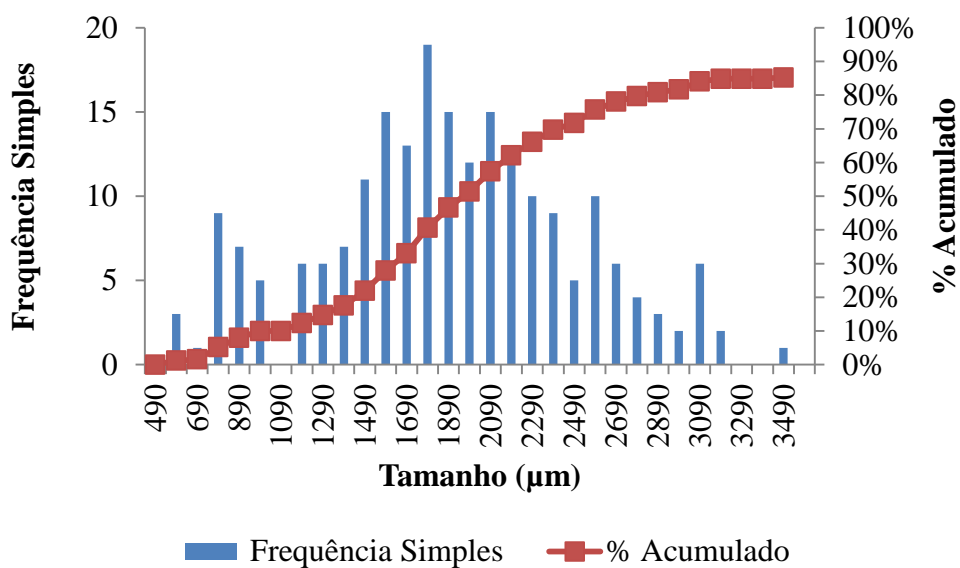


Figura AII.14. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na presença de fenol com 60 min de crescimento.

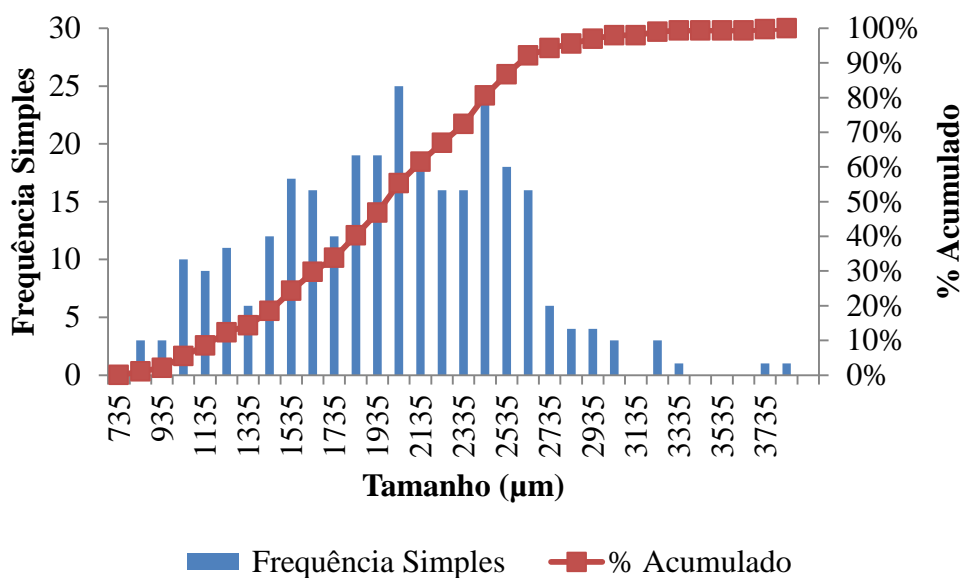


Figura AII.15. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na presença de fenol com 120 min de crescimento.

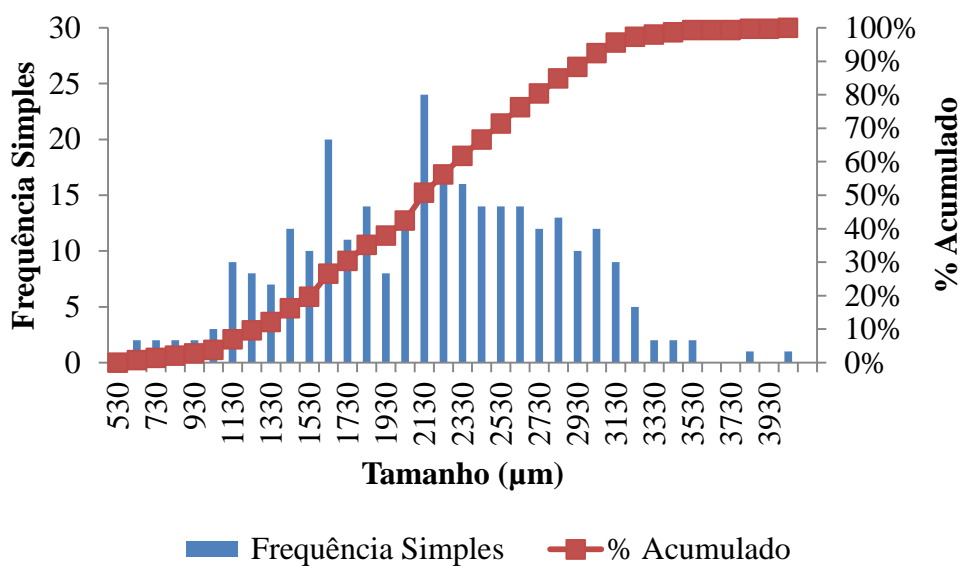


Figura AII.16. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na presença de fenol com 180 min de crescimento.

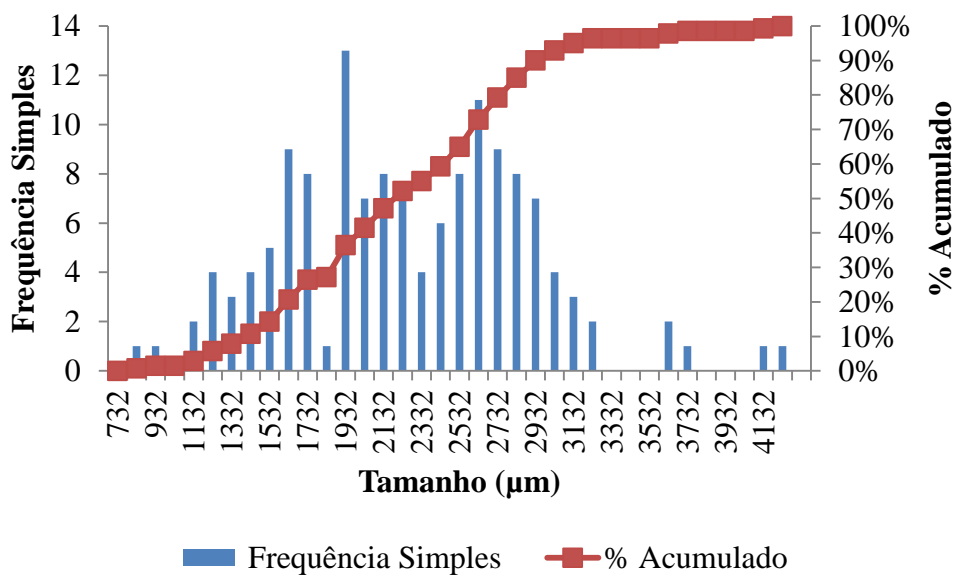


Figura AII.17. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na presença de fenol com 240 min de crescimento.

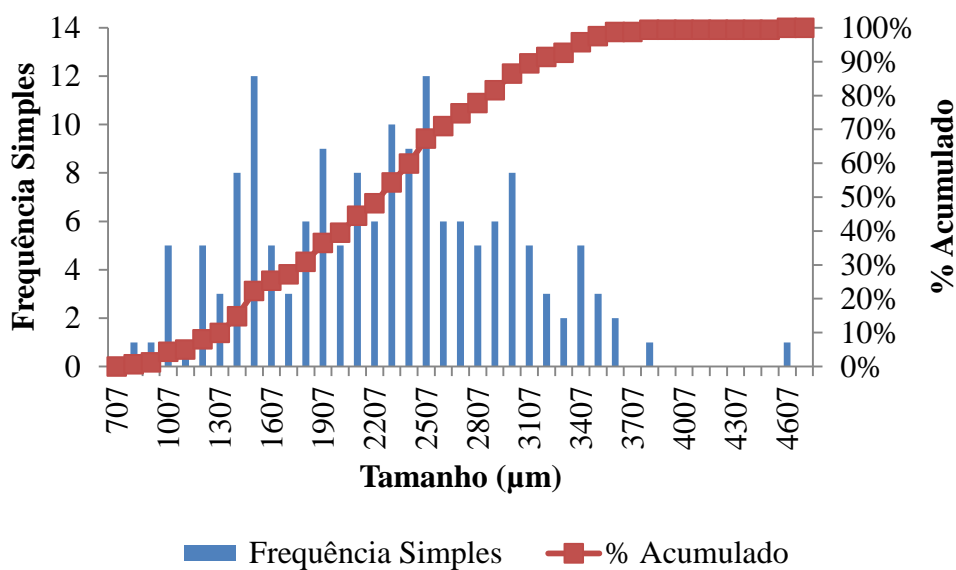


Figura AII.18. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de gelo na presença de fenol com 300 min de crescimento.

As Figuras AII.19 à AII.21 apresentam as curvas de distribuição e tamanhos dos cristais de sal na ausência e as Figuras de AII.22 à AII.24 na presença de fenol.

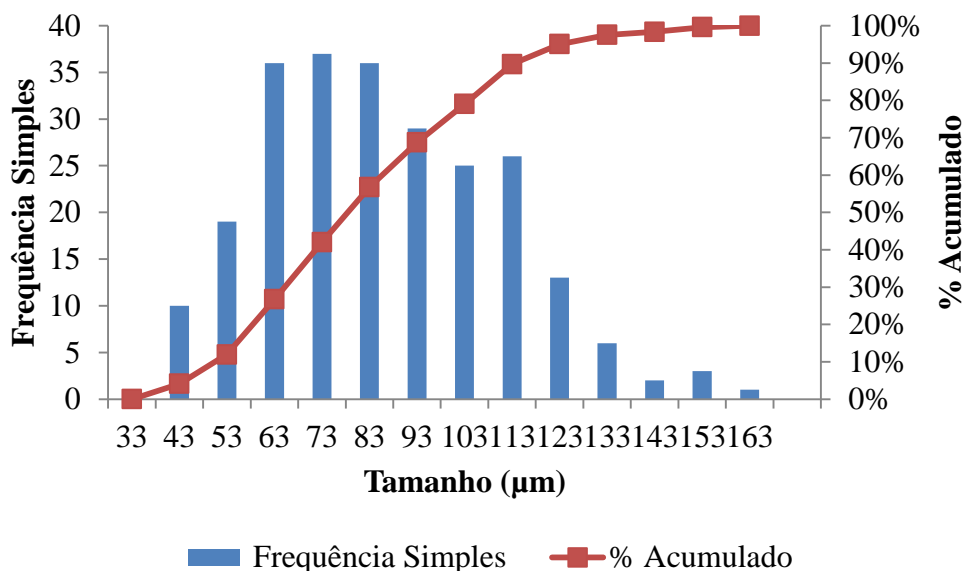


Figura AII.19. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de sal na ausência de fenol após 180 min da adição de sementes de gelo.

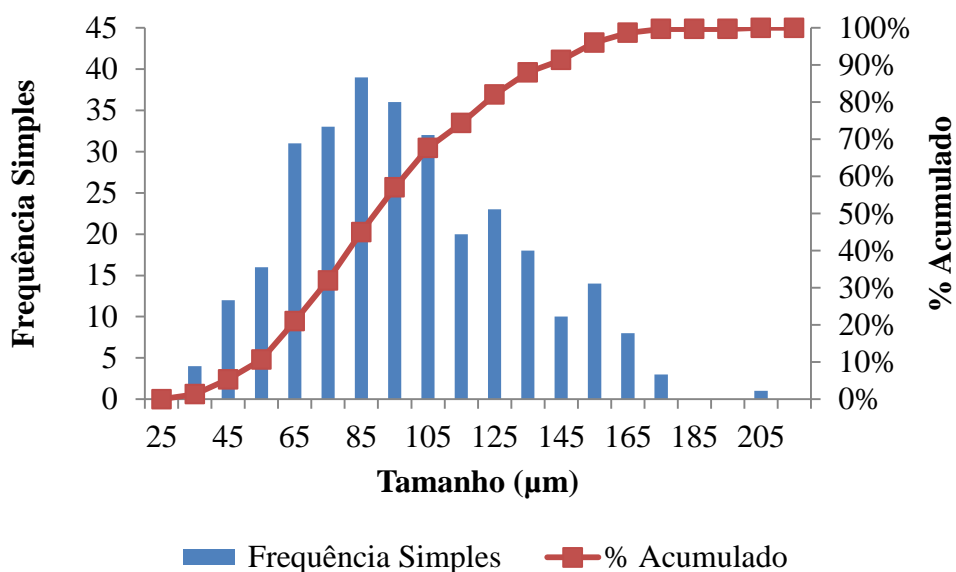


Figura AII.20. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de sal na ausência de fenol após 240 min da adição de sementes de gelo.

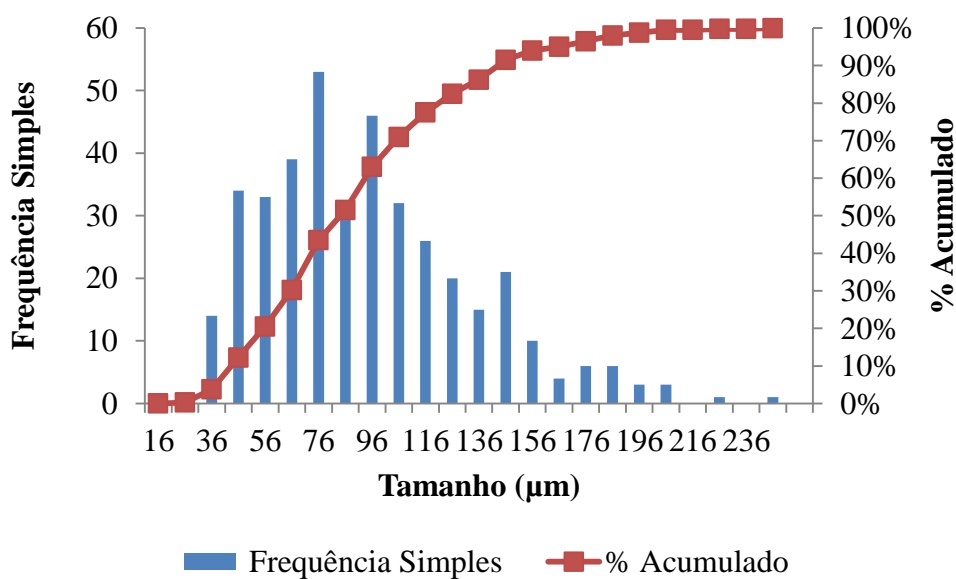


Figura AII.21. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de sal na ausência de fenol após 300 min da adição de sementes de gelo.

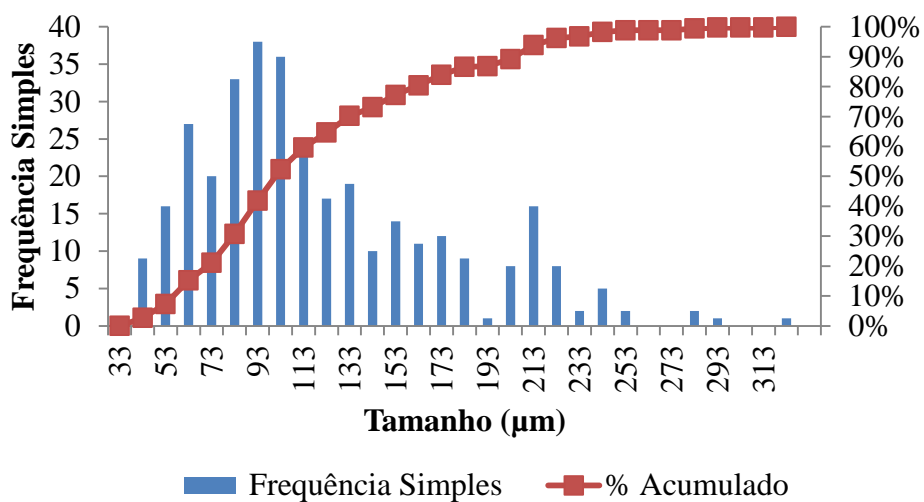


Figura AII.22. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de sal na presença de fenol após 210 min da adição de sementes de gelo.

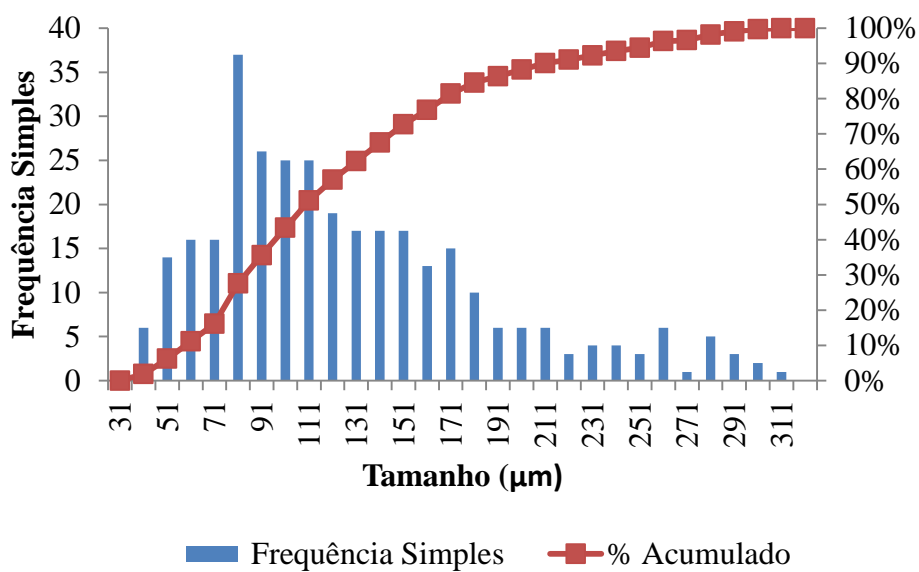


Figura AII.23. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de sal na presença de fenol após 240 min da adição de sementes de gelo.



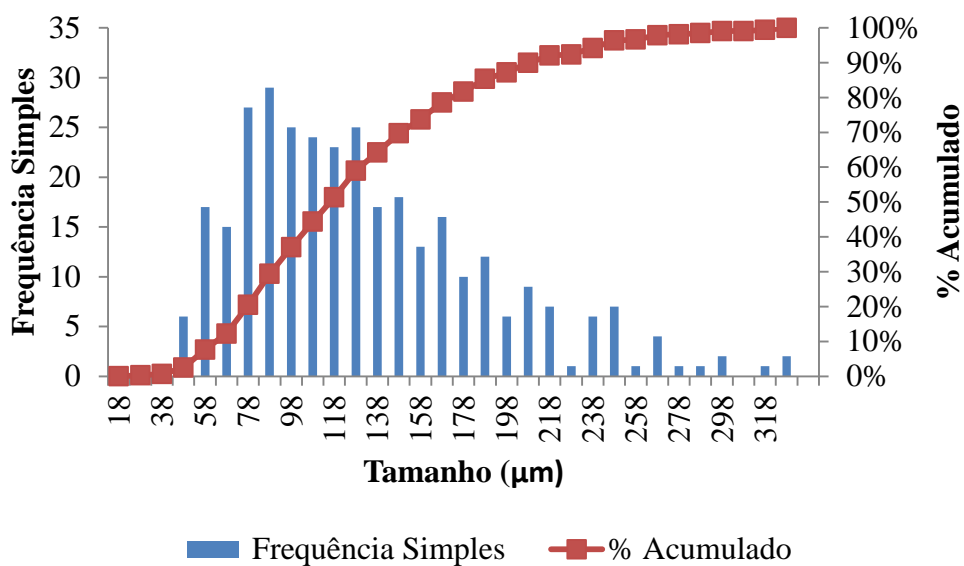


Figura AII.24. Curva de distribuição de tamanhos dos cristais de sal na presença de fenol após 300 min da adição de sementes de gelo.

### Anexo III – Difratomogramas dos ensaios de precipitação

As Figuras de AIII.1 a AIII.6 apresentam os difratogramas dos sólidos produzidos nos ensaios de precipitação, em função da dosagem de  $\text{Ca(OH)}_2$ , sendo as Figuras de AIII.7 a AIII.12 os difratogramas dos sólidos produzidos em função da dosagem de  $\text{NaOH}$ .

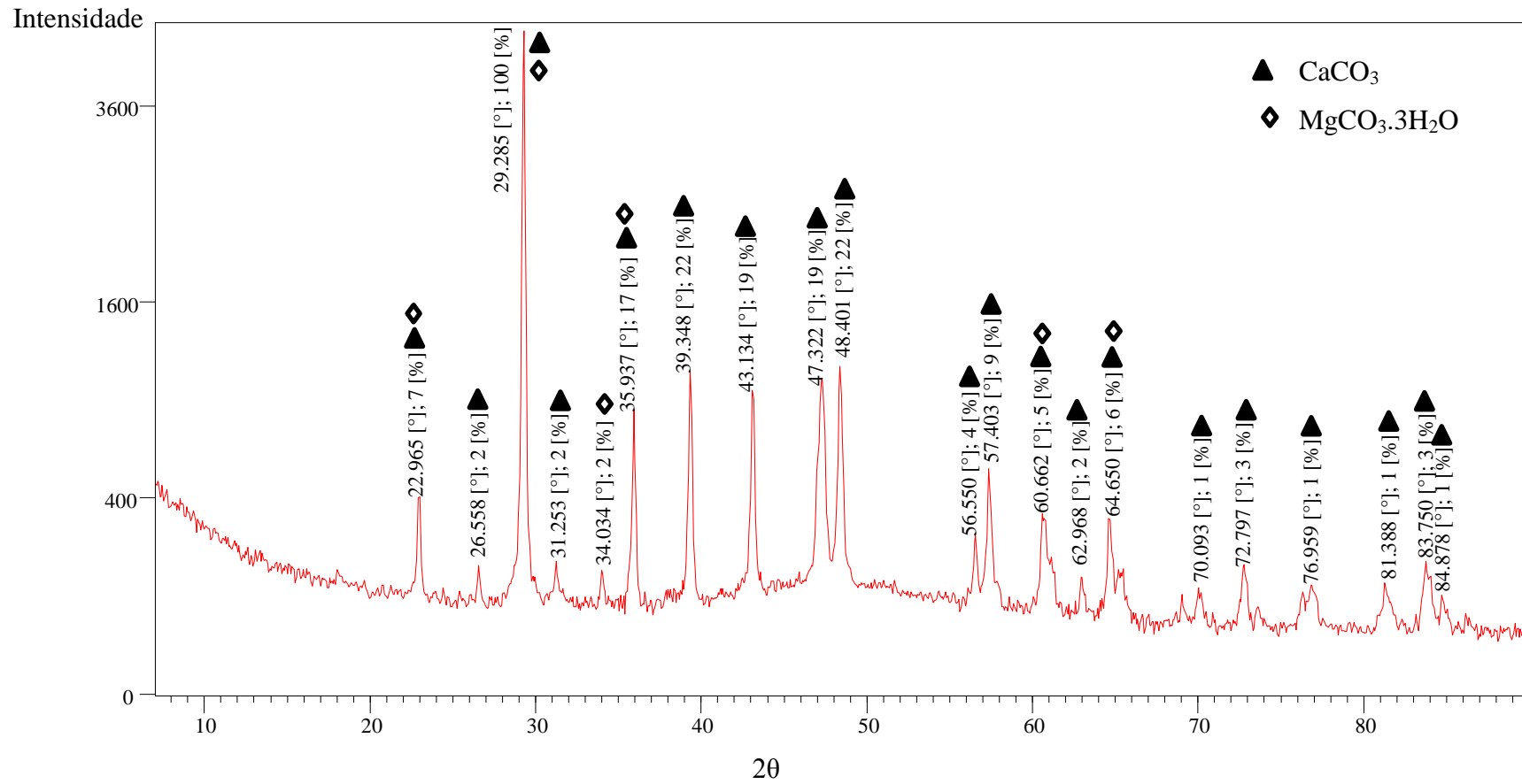


Figura AIII.1. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 200mg/L de Ca(OH)<sub>2</sub>.

Intensidade

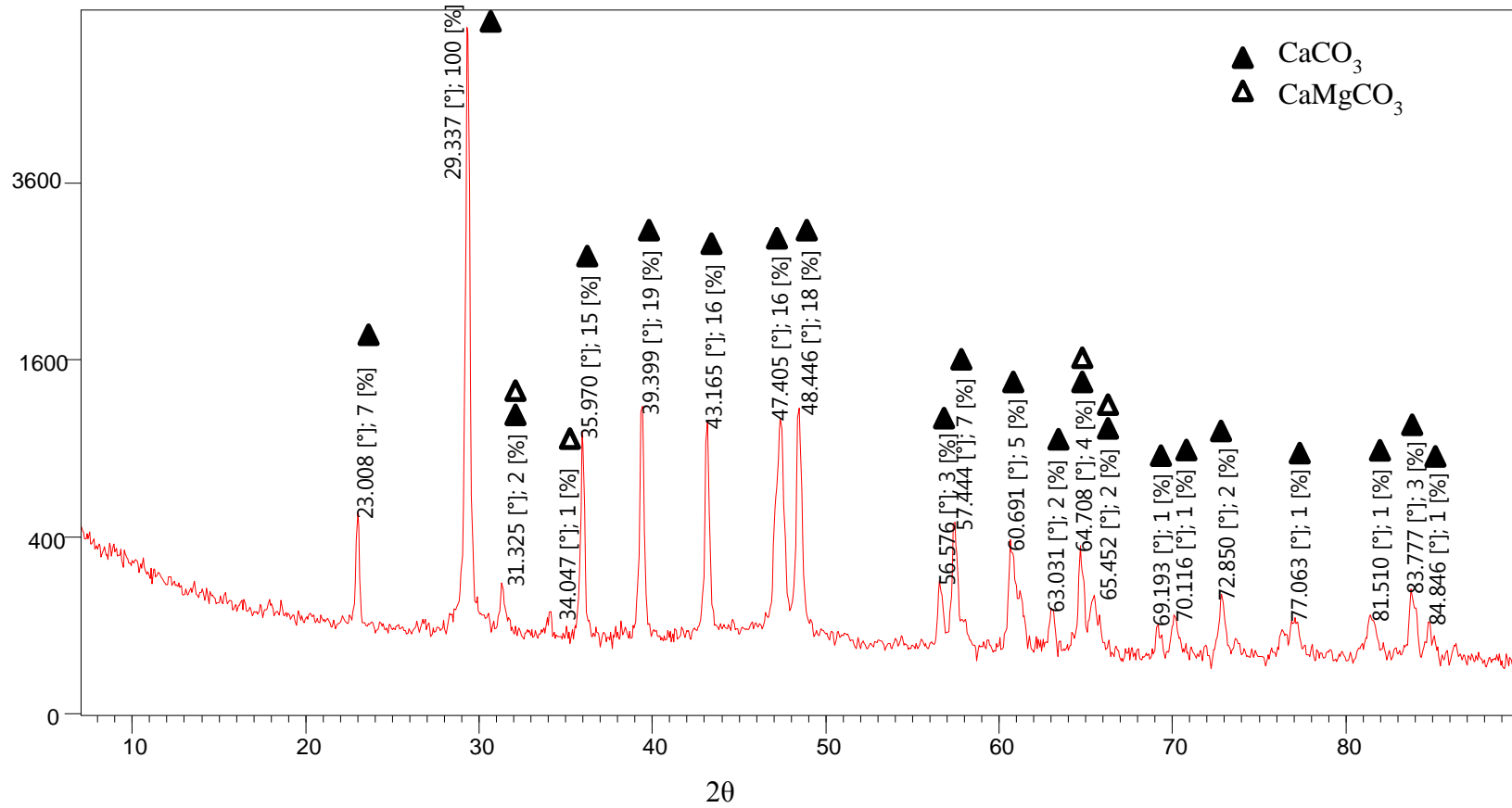


Figura AIII.2. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 400mg/L de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

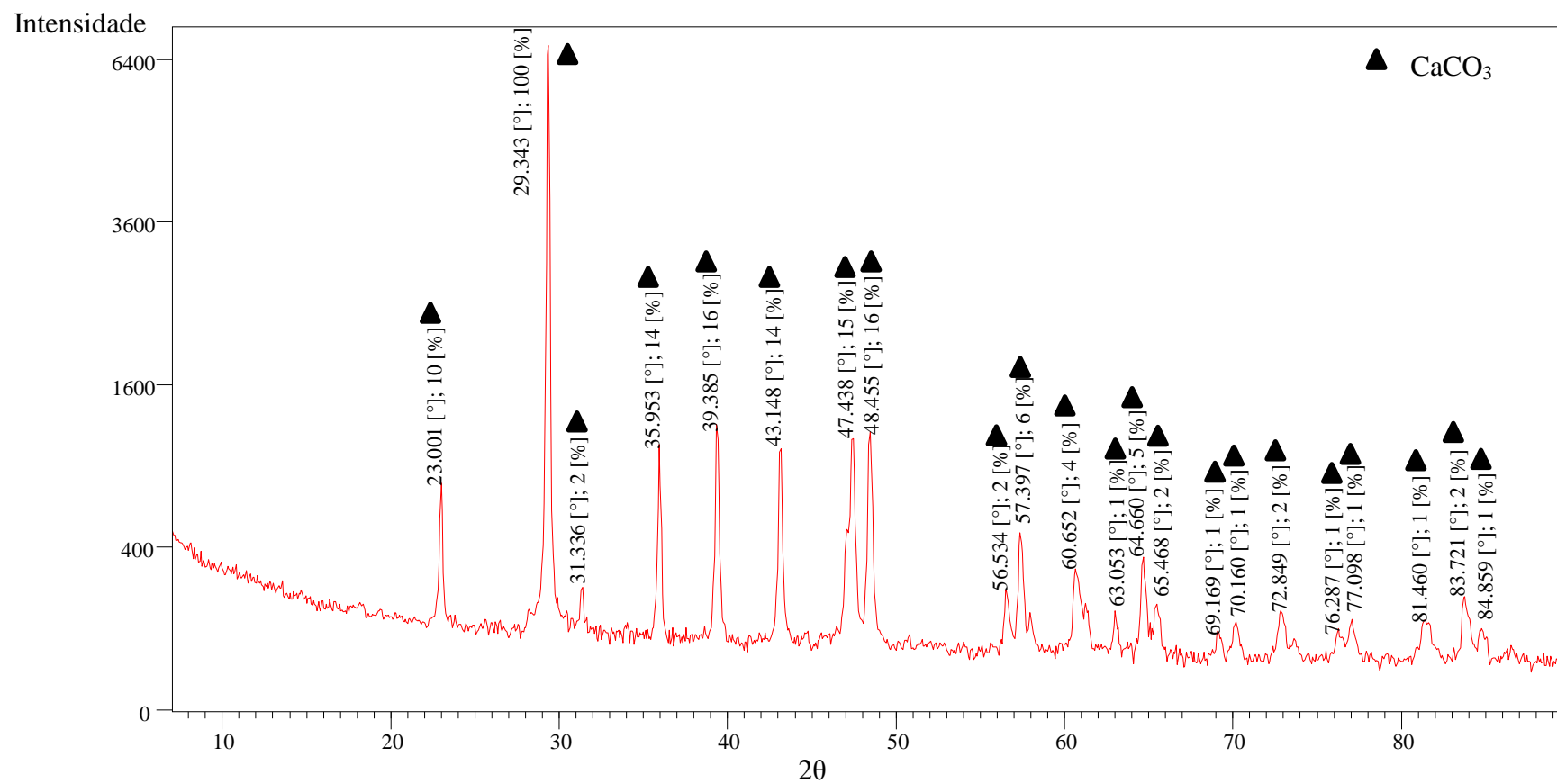


Figura AIII.3. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 600mg/L de Ca(OH)<sub>2</sub>.

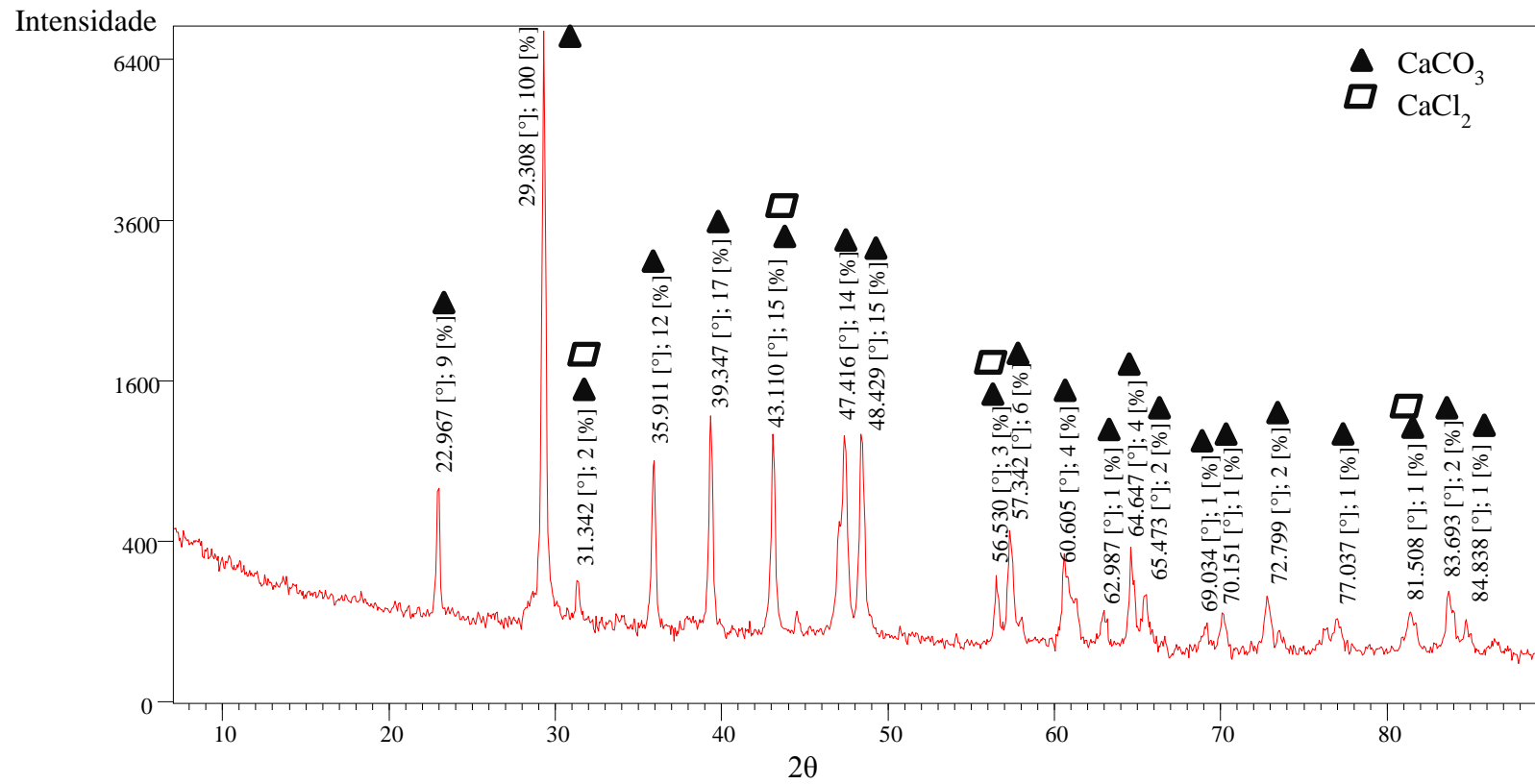


Figura AIII.4. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 700mg/L de  $\text{Ca(OH)}_2$ .

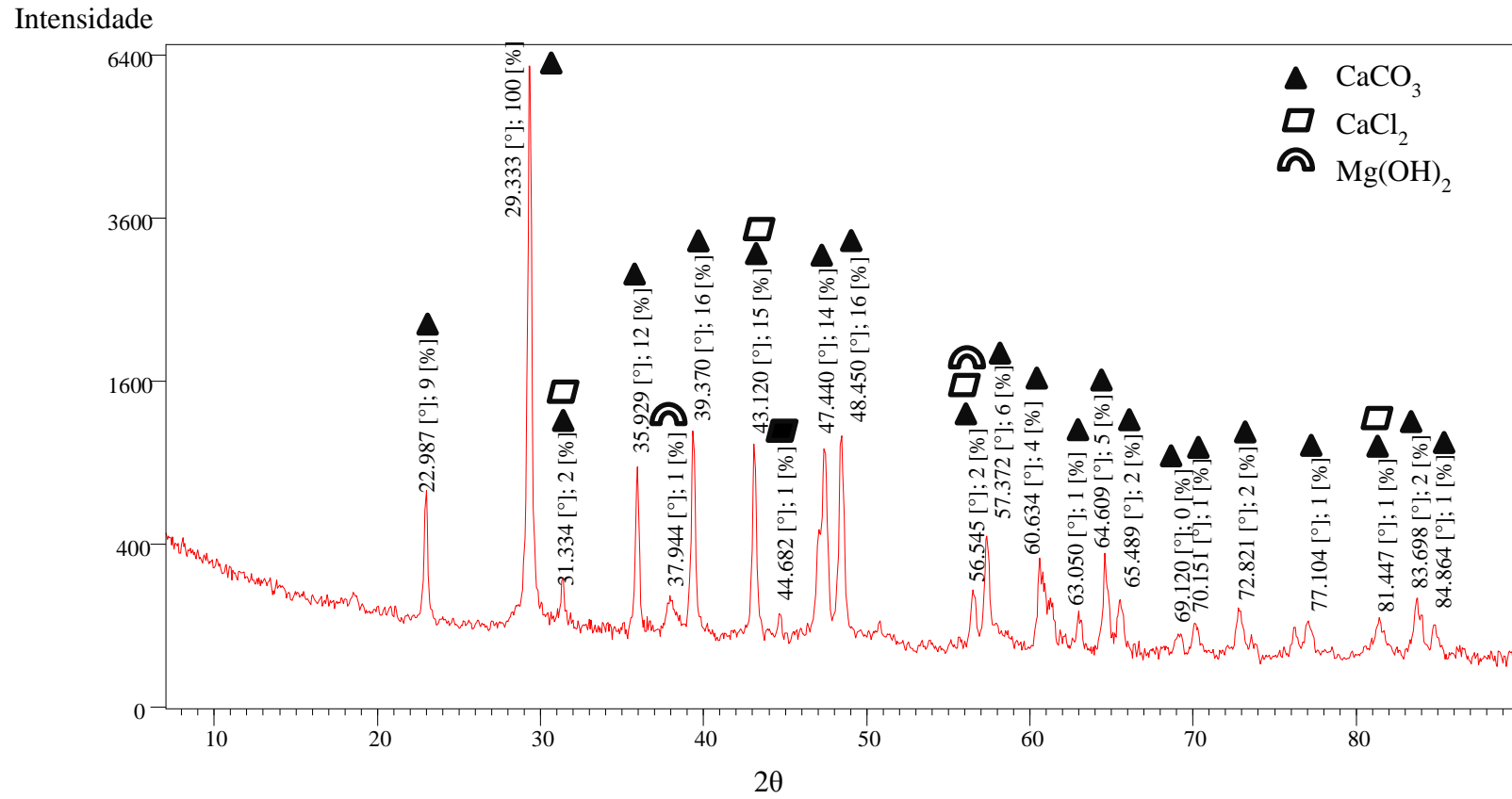


Figura AIII.5. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 800mg/L de  $\text{Ca(OH)}_2$ .

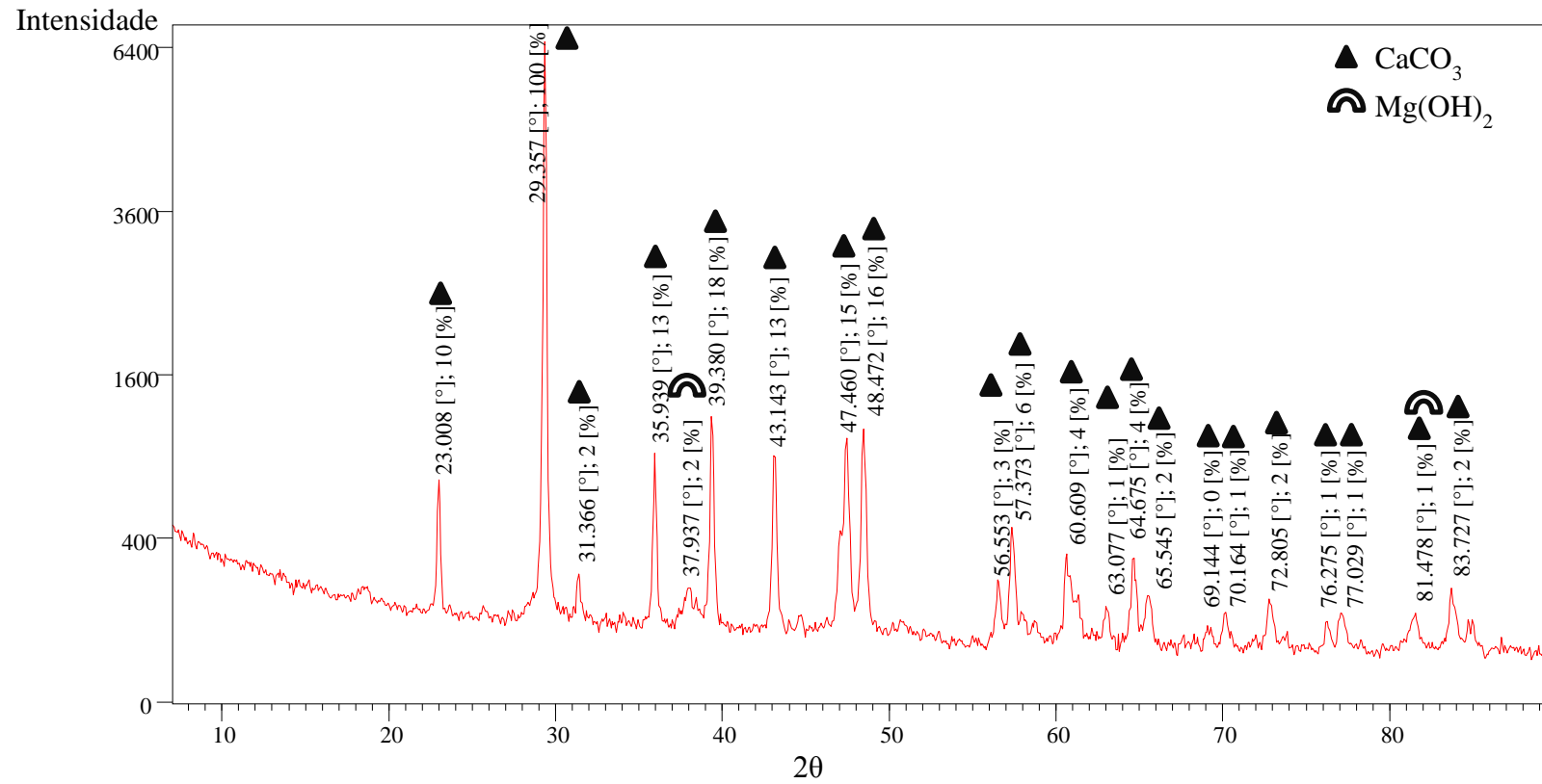


Figura AIII.6. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 900mg/L de Ca(OH)<sub>2</sub>.

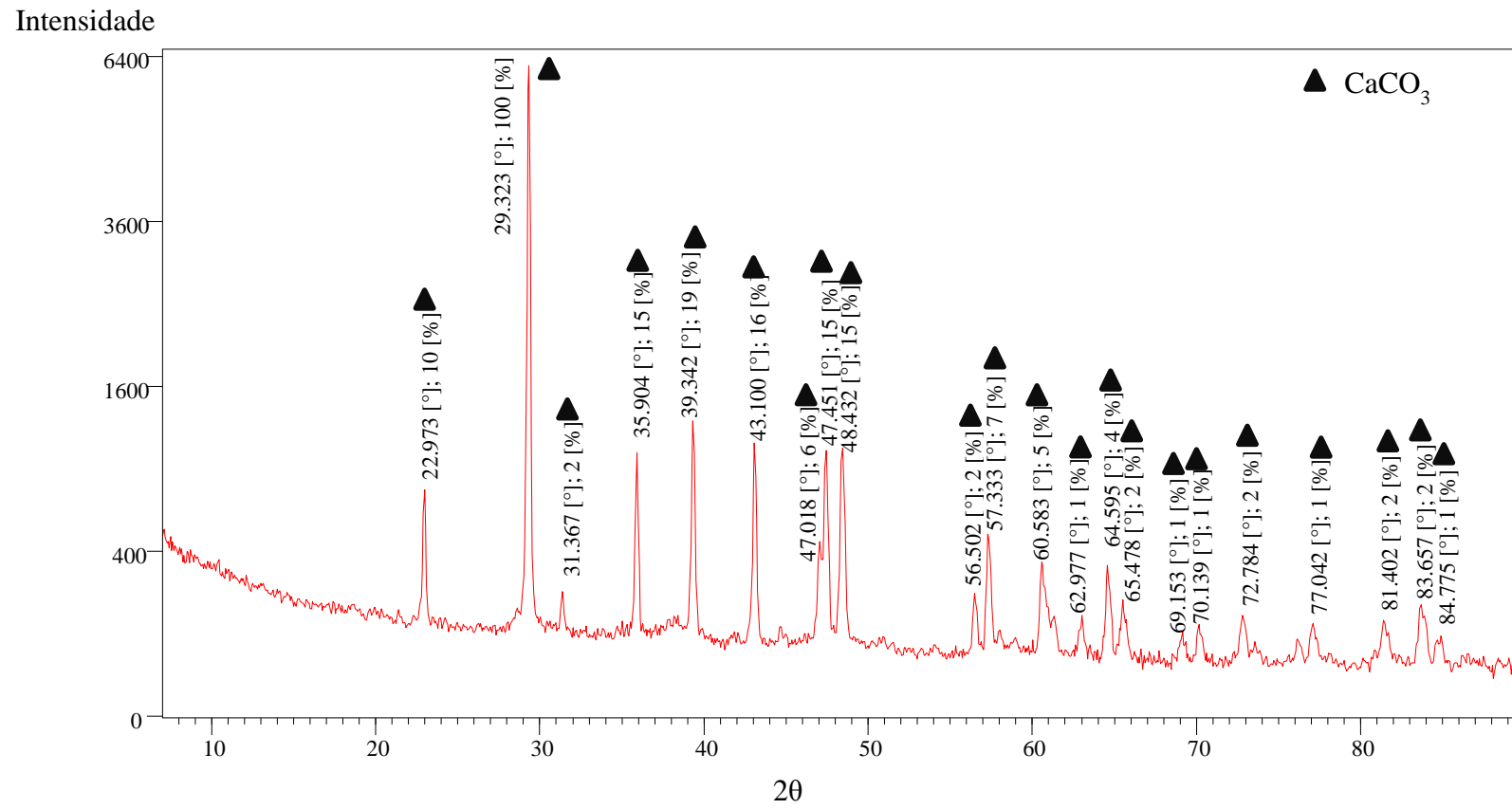


Figura AIII.7. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 200mg/L de NaOH.



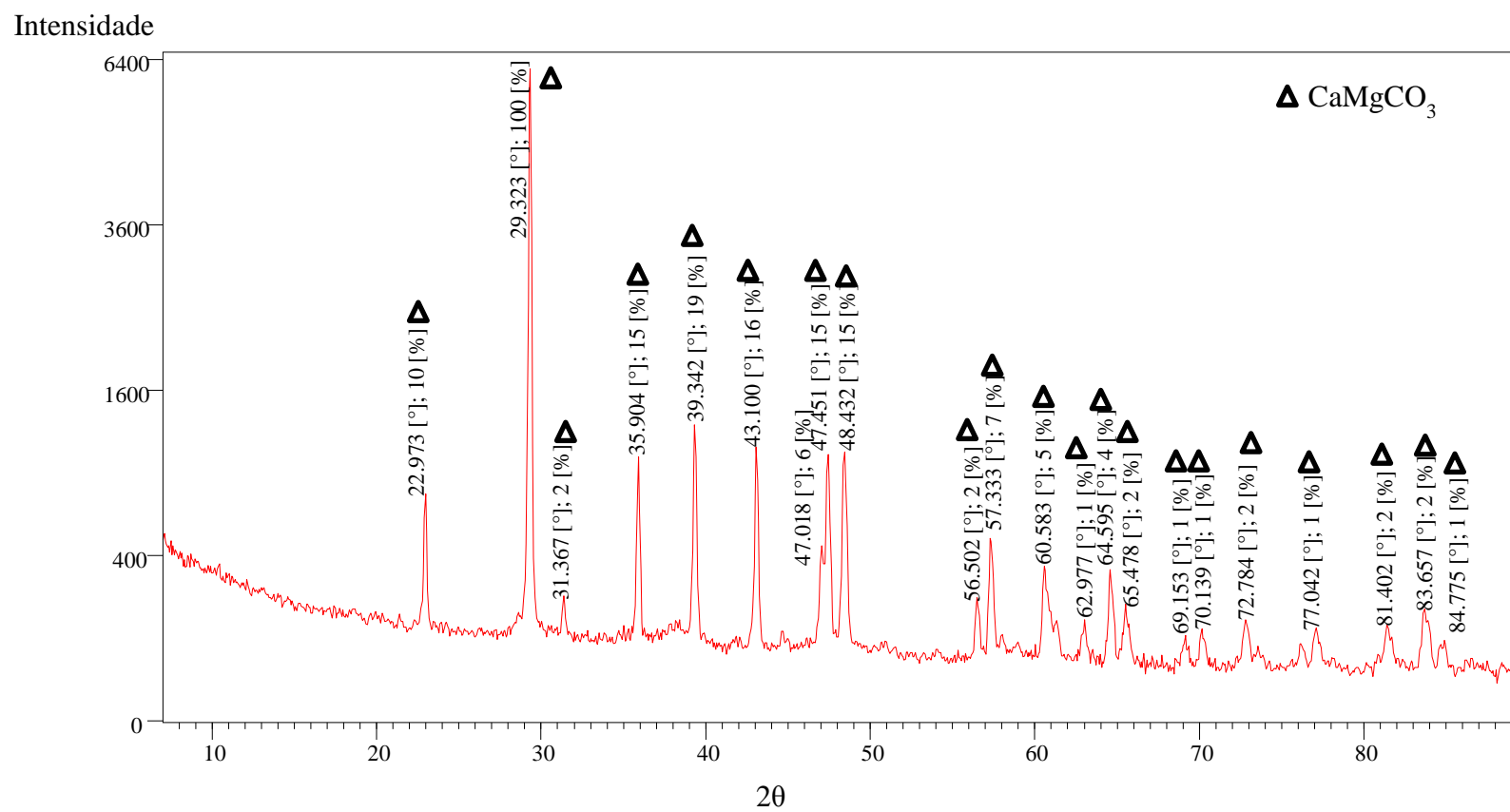


Figura AIII.8. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 400mg/L de NaOH.

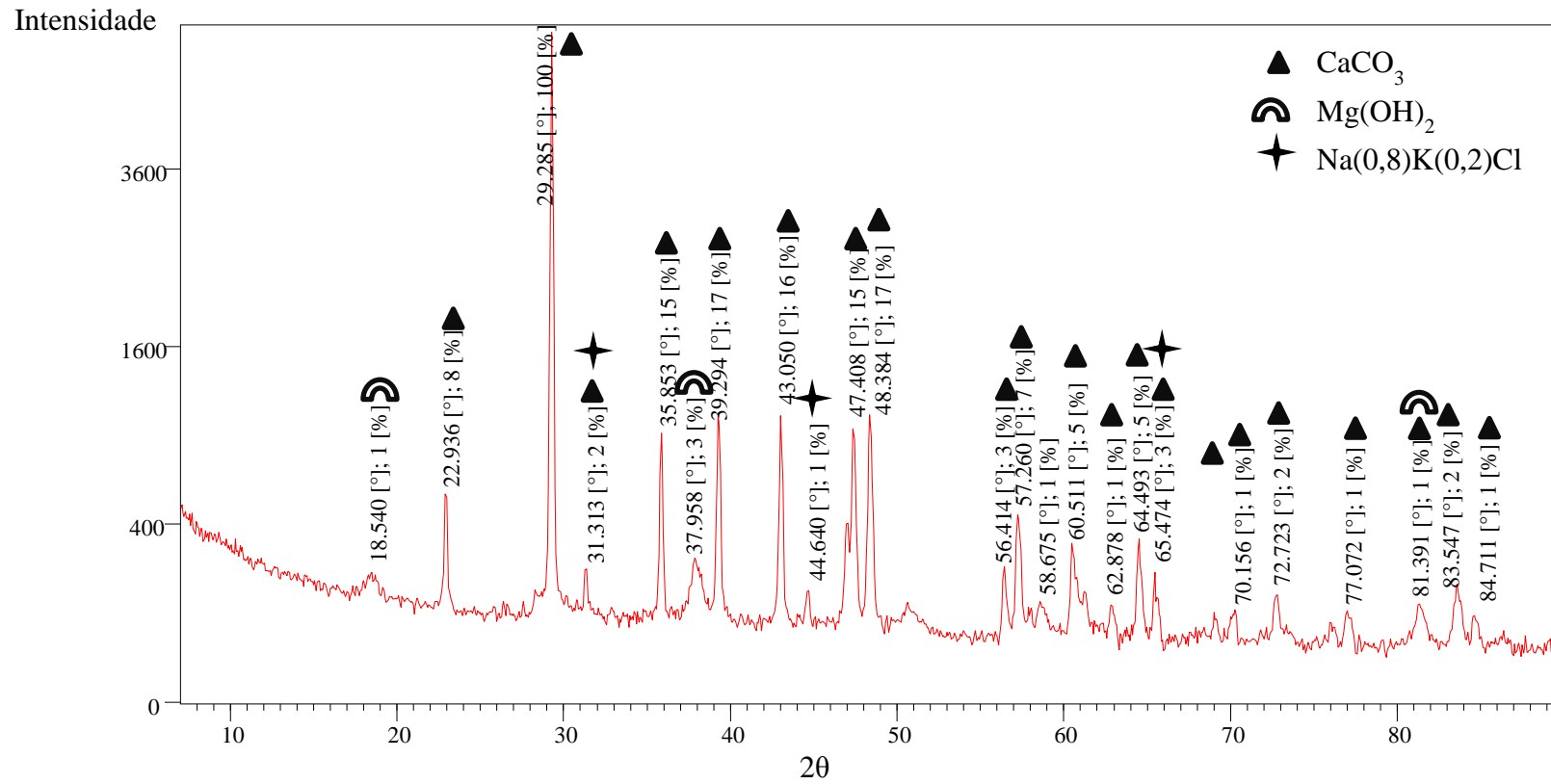


Figura AIII.9. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 600mg/L de NaOH.

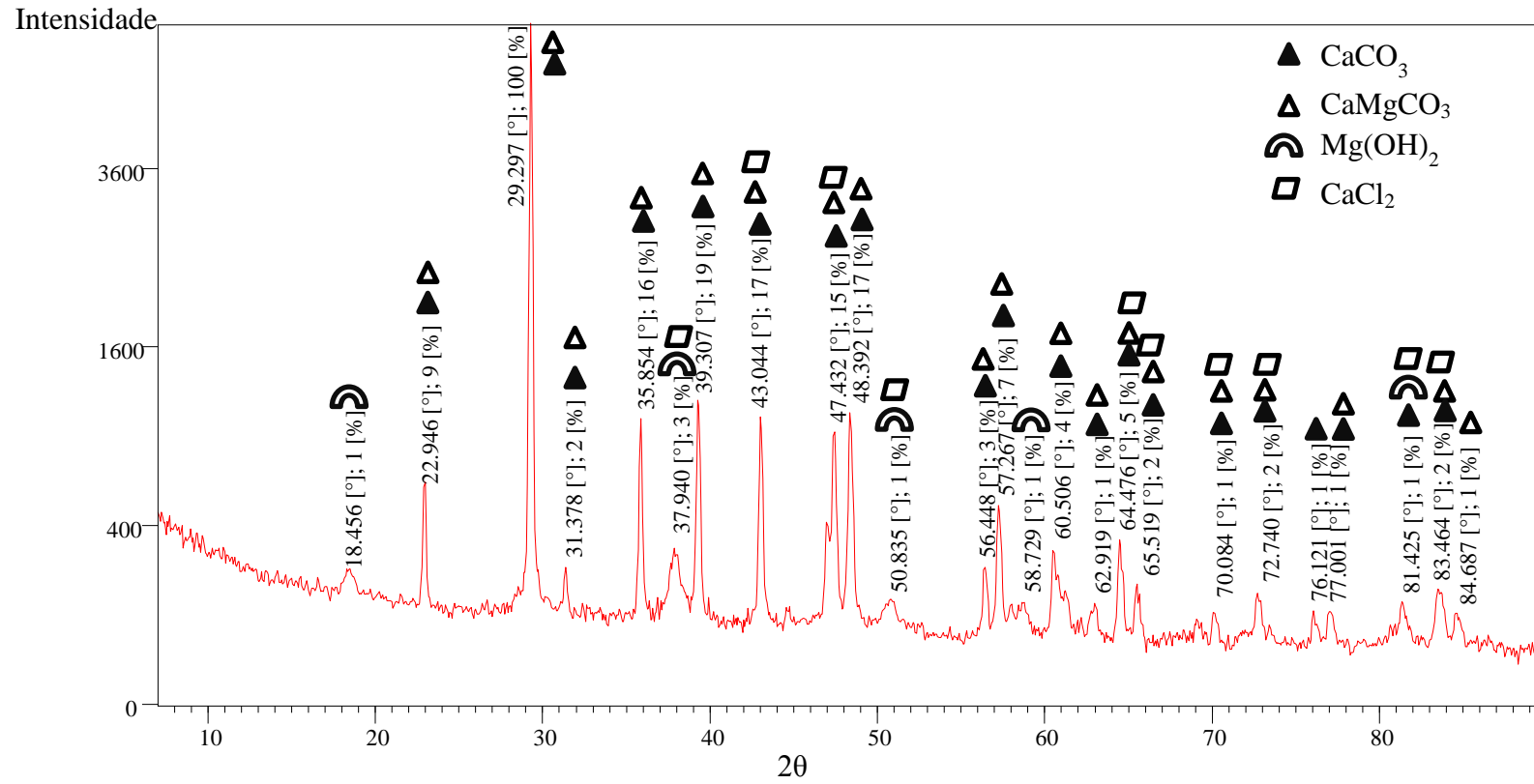


Figura AIII.10. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 700mg/L de NaOH.

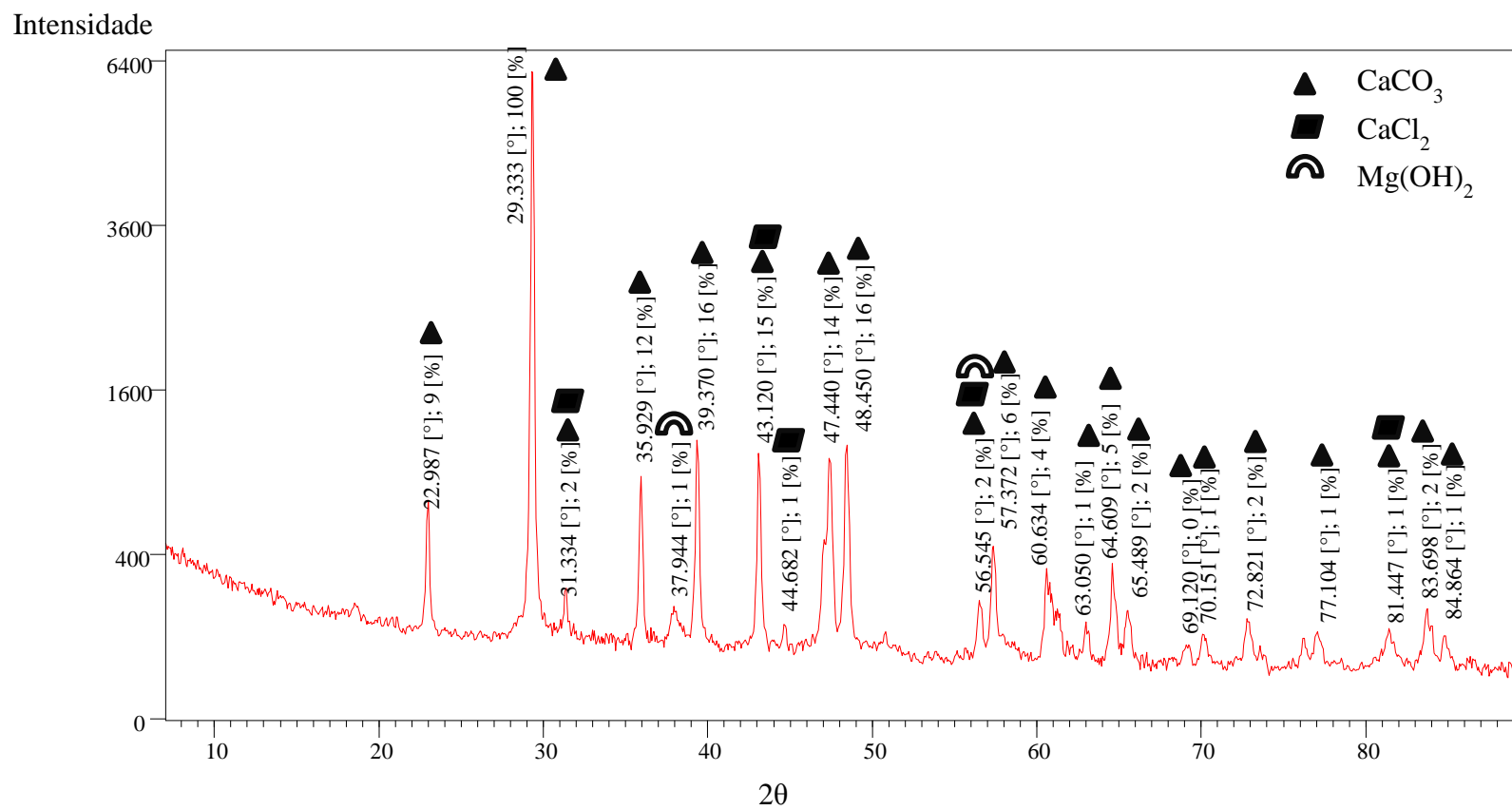


Figura AIII.11. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 800mg/L de NaOH.

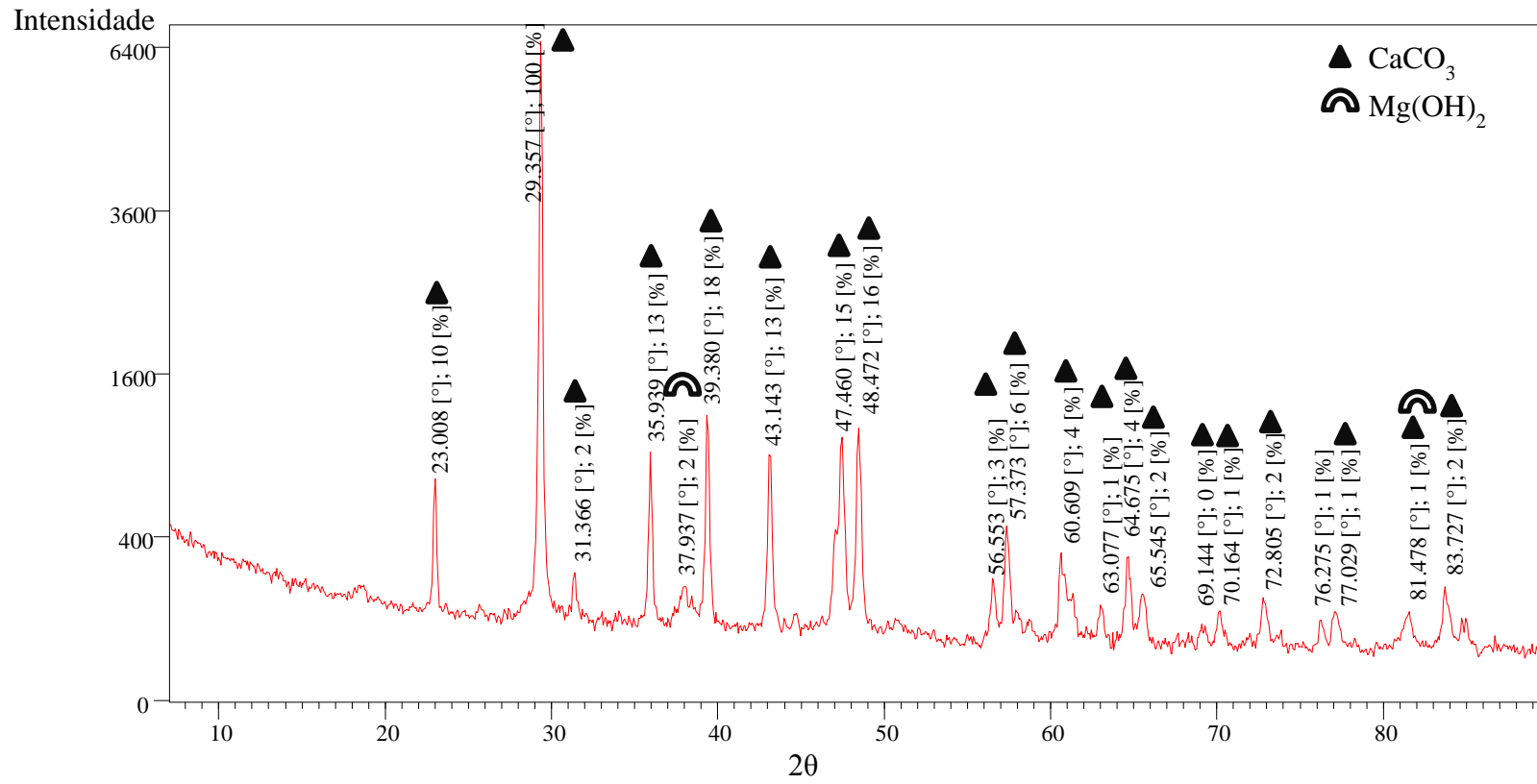


Figura AIII.12. Difratoograma de raios X do precipitado com a adição de 900mg/L de NaOH.