



X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

“Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro”

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Universidade Severino Sombra
Vassouras – RJ – Brasil

MODELAGEM DO ABRANDAMENTO DA ÁGUA POR PRECIPITAÇÃO DOS ÍONS Ca^{+2} E Mg^{+2} E FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

SILVA¹, B. M.; SILVA¹, K. G.; MACEDO¹, N. R.; PINHEIRO¹, R. S.; ROCHA², E. P. A.

¹Alunos da FACIT – Faculdade de Ciência e Tecnologia de Montes Claros ²Professora da FACIT – Faculdade de Ciência e Tecnologia de Montes Claros.

Departamento de Engenharia Química - Faculdade de Ciência e Tecnologia de Montes Claros
Endereço – FACIT, Av. Deputado Esteves Rodrigues, número 1637, Montes Claros, CEP. 30.400-141, MG,
email: elempatricia@id.uff.br

RESUMO - A dureza da água (íons Ca^{+2} e Mg^{+2} , principalmente) é de suma importância para muitas atividades industriais. Os principais problemas relacionados com a dureza são alto consumo de sabão, deposição de sais em membranas e incrustações nas tubulações de caldeiras e trocadores de calor, reduzindo a eficiência dos processos. Os processos tradicionais de abrandamento de águas duras (filtração e troca-iônica), frequentemente apresentam problemas envolvendo retro-lavagens e regeneração de resinas e membranas. Esse trabalho apresenta um estudo do processo de precipitação química dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} , e separação dos precipitados via flotação por ar dissolvido, onde é desenvolvido um modelo fenomenológico, que traduz o balanço de massa das espécies no sistema combinada as relações de equilíbrio em fase líquida. Além disso, o modelo permite uma análise detalhada da composição das espécies presentes no sistema, para diferentes variáveis operacionais. O código do modelo matemático foi implementado em Scilab 5.3.3. O modelo foi usado para simular o comportamento dinâmico do processo diante de variações nas condições de operação e mostrou estar em concordância com resultados experimentais.

Palavras chave: dureza, precipitação química, simulação de processos.

INTRODUÇÃO

A água encontra-se disponível sobre várias formas e é uma das substâncias mais comuns existentes na natureza, cobrindo cerca de 70% da superfície do planeta. É encontrada principalmente no estado líquido, constituindo um recurso natural renovável por meio do ciclo hidrológico.

É fundamental que os recursos hídricos apresentem condições físicas e químicas adequadas para sua utilização. Assim a água

deve estar presente somente em quantidade adequada em uma dada região, mas também sua qualidade deve ser satisfatória para suprir as necessidades de um determinado conjunto de seres vivos (biota), atividades do cotidiano e industrial (Braga *et al.* 2005).

Nos processos industriais a água é utilizada de diversas formas, exigindo padrões de qualidade físico-química que devem ser atendidos, dentre elas destaca-se a dureza.

Dureza é definida como uma medida da capacidade da água de precipitar sabão (Berger

et al. 1999). Dos íons comumente presentes na água, os que precipitam sabão são: cálcio, magnésio, alumínio, ferro, manganês, estrôncio, zinco e hidrogênio. Cálcio e magnésio, porém, são os que ocorrem em concentrações mais significativas, devido a isso a dureza é dada pela concentração total de cálcio e magnésio, expressa na forma de carbonato de cálcio.

As substâncias que produzem dureza reagem com o sabão formando compostos insolúveis. Isto significa que águas de dureza elevada consomem muito sabão na limpeza em geral, além de deixarem resíduos insolúveis, e causarem corrosão e incrustação em instalações e canalizações. Incrustação e corrosão são os maiores problemas enfrentados pelas indústrias que operam a altas pressões e temperaturas (Berger *et al.* 1999), os mesmos são originados pelo aumento de concentração de sais e outras substâncias dissolvidas ou suspensas na água, uma vez que estes materiais não saem junto com o vapor em condições normais de operação. Ao atingirem o ponto de saturação, estas substâncias se precipitam, formando um agregado muito duro e aderente nas superfícies de troca térmica.

Como consequência, temos a diminuição da transferência de calor, aumento no consumo de combustível e queda na produção de vapor, podendo até mesmo causar o rompimento de tubulações devido ao superaquecimento, daí a necessidade de se efetuar o abrandamento da água antes da sua utilização nos processos industriais. O abrandamento pode ser feito por resinas de troca iônica ou por precipitação química (Rodrigues *et al.* 2010). Neste trabalho abordaremos o método por precipitação química.

A precipitação química é um processo de tratamento eficiente para remover alguns contaminantes. Coagulação com alume, sulfato férrico, cal amolecido são processos que abrangem a precipitação química. A remoção das substâncias contidas na água depende especialmente dos complexos formados na água (Benefield e Morgan, 1999).

A água dura contém altas concentrações de cálcio e magnésio. A técnica do abrandamento por precipitação química consiste basicamente na adição de cal ou cal

hidratada à água para aumentar o pH, o que irá ocasionar a precipitação dos metais na forma de carbonatos (Hess *et al.* 1999).

Após a etapa de precipitação, os precipitados de cálcio e magnésio podem ser removidos aplicando operações unitárias como floculação, sedimentação, filtração e flotação (Cremasco, 2002).

Dentre as operações citadas, a flotação por ar dissolvido – FAD possibilita maior flexibilidade ao processo, pois é possível utilizar uma faixa de pressão maior, tendo assim um controle mais eficaz da quantidade de ar desprendido que, acompanhado a pequeno tamanho das bolhas, constitui a principal vantagem no tratamento de efluentes (Fagundes, 2010). Além disso, se tratando de simplicidade, versatilidade, e o baixo custo operacional a flotação constitui-se uma operação unitária eficiente para remoção dos precipitados (Avelino, 1997).

A flotação caracteriza-se como uma técnica de natureza físico-química que depende das diferenças superficiais das diferentes substâncias. O processo envolve a interação entre a fase sólida, líquida e gasosa. A fase sólida se caracteriza pela partícula mineral que pode ser hidrofílica ou hidrofóbica. A fase líquida é água, substância polar, e a fase gasosa é o ar utilizado, substância apolar (Leite e Pinheiro, 2009).

O objetivo deste estudo é encontrar as melhores condições de operação de um reator para efetuar o abrandamento da água por precipitação química e pós-tratamento utilizando flotação por ar dissolvido a partir da modelagem em Scilab 5.3.3, onde foi realizado a implementação das variáveis obtendo-se valores de dureza irrelevantes.

METODOLOGIA

A construção do processo de flotação por ar dissolvido inicia-se através das equações de equilíbrio químico que regem a formação de precipitados insolúveis nas condições requeridas. O fluxograma abaixo representa o escopo do processo:

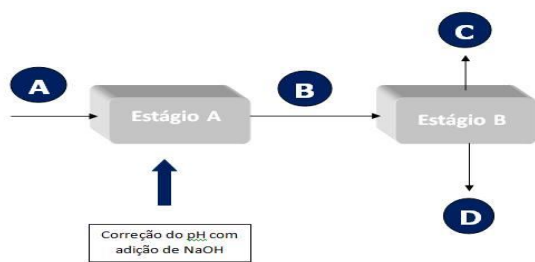


Figura 1 - Esquema do processo.

A figura acima mostra a divisão do processo em dois estágios e as correntes de entrada e saída identificadas por (ABCD). Há uma corrente de adição de agentes químicos que auxiliam na formação do precipitado que contempla a parte de flotação. Os fenômenos ocorridos em cada estágio serão tratados a seguir.

Corrente de entrada “A”

As equações de equilíbrio que demonstram as condições iniciais do processo estão descritos a seguir, conforme Benefield e Morgan (1999):



com:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (1.1)$$

Considerando a existência de dióxido de carbono dissolvido na água, têm-se pela lei de Henry:



O CO_2 dissolvido reage com a água da seguinte forma:



Para este equilíbrio têm-se a seguinte relação:

$$[\text{HCO}_3^-] = K_1 [\text{CO}_{2(\text{aq})}] / [\text{H}^+] \quad (4)$$

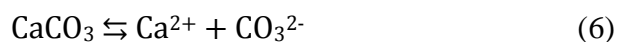
O íon bicarbonato sofrerá uma redução a carbonato no Estágio A pelo aumento do pH, isto se dá devido à adição de hidróxido de sódio ao meio, como proposto por Benefield e Morgan (1999):



Para este equilíbrio têm-se a seguinte relação:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_2 [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}^+] \quad (5.1)$$

O íon carbonato por sua vez reagirá com o cálcio e magnésio presentes na água conforme equacionamento abaixo:



A concentração de cálcio pode ser obtida a partir do equilíbrio de solubilidade representada a seguir:

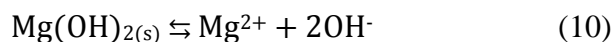
$$[\text{Ca}^{2+}]_{(\text{aq})} = K_s^1 / [\text{CO}_3^{2-}] \quad (7)$$

Pelas leis de equilíbrio citadas acima, é possível estabelecer uma equação para balanço da quantidade total de cálcio precipitado e em solução:

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{Total}} = [\text{Ca}^{2+}]_{(\text{aq})} + [\text{CaCO}_3] \quad (8)$$

$$[\text{CaCO}_3] = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{Total}} - [\text{Ca}^{2+}]_{(\text{aq})} \quad (9)$$

As mesmas proposições podem ser feitas para o magnésio em solução, onde o Mg^{2+} reage para a formação de um composto insolúvel, o hidróxido de magnésio conforme as reações abaixo (Benefield e Morgan, 1999):



Através da Equação 10, a concentração de magnésio pode ser obtida a partir do equilíbrio de solubilidade representada a seguir:

$$[\text{Mg}^{2+}] = K_s^2 / [\text{OH}^-]^2 \quad (11)$$

Pelas leis de equilíbrio citadas acima, é possível estabelecer uma equação para balanço da quantidade total de magnésio precipitado e em solução:

$$[\text{Mg}(\text{OH})_2] = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{Total}} - [\text{Mg}^{2+}] \quad (12)$$

Estágio A

Nesta etapa, determina-se o pH da corrente “B” quando realizado um balanço de cargas com as espécies presentes na etapa anterior (Benefield e Morgan, 1999), considerando a presença de hidróxido de sódio dada por $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$. Para esse balanço, são fixadas as seguintes proposições para modelar o sistema:

- O pH inicial da corrente de alimentação é igual a 7 e, onde as concentrações dos precipitados de cálcio e magnésio são nulos;
- Cada 1 mol de NaOH adicionado ao sistema gera 1 mol de Na^+ ;
- As concentrações de cálcio e magnésio não são alteradas nesta fase;
- A concentração de carbono total permanece constante.

Logo:

$$2[\text{Mg}^{+2}] + [\text{Na}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{H}^+]}{K_1[\text{CO}_2]} + 2 \frac{K_a[\text{CO}_2]}{[\text{H}^+]^2} \quad (13)$$

Através desta equação determina-se $[\text{H}^+]$ e o pH.

Considerando que não há precipitação do hidróxido de magnésio enquanto o carbonato de cálcio é precipitado, pode-se calcular o pH do meio através de um balanço de cargas descrito a seguir:

$$2[\text{Mg}^{+2}] + [\text{Na}^+] + 2 \frac{K_{s1}}{K_a[\text{CO}_2]} + [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{H}^+]}{K_1[\text{CO}_2]} + 2 \frac{K_a[\text{CO}_2]}{[\text{H}^+]^2} \quad (14)$$

No entanto, quando há precipitação conjunta de carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio o pH pode ser calculado conforme a relações seguinte:

$$2 \frac{K_{s2}}{K_w^2} [\text{H}^+]^2 + [\text{Na}^+] + 2 \frac{K_{s1}}{K_a[\text{CO}_2]} + [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{H}^+]}{K_1[\text{CO}_2]} + 2 \frac{K_a[\text{CO}_2]}{[\text{H}^+]^2} \quad (15)$$

A concentração de dióxido de carbono é dada pela equação de carbono total no sistema, onde esse é obtido pelo balanço de carga antes da adição do agente de precipitação:

$$[\text{CO}_2] = [\text{C}_T] / \left[1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_a}{[\text{H}^+]^2} \right] \quad (16)$$

Estágio B

Nesta fase considerou-se uma mistura heterogênea constituída por partículas suspensas em fase aquosa onde a separação dos compostos precipitados é inteiramente mecânica. O modelo desenvolvido considera a formação de espuma sobre a superfície da fase aquosa mediante a introdução de bolhas de ar dentro da mesma. Uma vez que o precipitado é aderido às bolhas de ar, uma drenagem deve ser feita a fim de se retirar esta espuma contendo o precipitado (linha C da Fig. 1).

O fluxo molar do precipitado pode ser definido mediante a seguinte expressão (Cremasco, 2002):

$$N_x = k_p \cdot A(C_0 - C^*) \quad (17)$$

Onde C_0 é a concentração média molar da mistura na corrente de alimentação, C^* é a concentração média do precipitado na interface entre a solução aquosa e a bolha de ar e K_p é coeficiente global de transferência de massa.

Com base na equação de fluxo e no balanço molar da fase de flotação a seguinte equação pode ser escrita:

$$V \frac{dC}{dt} = C_0 F_0 - k_p \cdot A(C_0 - C^*) - C^* F^* - CF \quad (18)$$

Onde F_0 , F^* e F são as vazões das correntes de alimentação, espuma e água tratada, respectivamente, V é o volume do reator e A é a área da superfície de contato das bolhas com o fluido.

Para implementação computacional do modelo considerou-se as operações descritas por Rodrigues *et al.* (2010).

Através destas equações foi possível construir um modelo fenomenológico

utilizando a ferramenta computacional Scilab 5.3.3.

RESULTADO E DISCUSSÕES

Através da simulação, observa-se a formação de espécies carbônicas em solução, onde o aumento do pH favorece a formação do carbonato, isso se dá pelo aumento da concentração de hidroxilas no meio (Aleixo *et al.*, 1988). Tal característica ocorre durante o Estágio A do processo.

A Figura 2 exprime a variação das concentrações das espécies carbônicas presentes no sistema. Verifica-se que há predominância de íons bicarbonatos até pH 10.2 e para valores superiores, há predominância de íons carbonato.

Pode-se observar ainda que na faixa de pH compreendida de 8.0 a 8.5 o equilíbrio do sistema é deslocado a favorecer a formação de carbonato, tornando assim a concentração de CO_2 insignificante ou nula para valores acima destes.

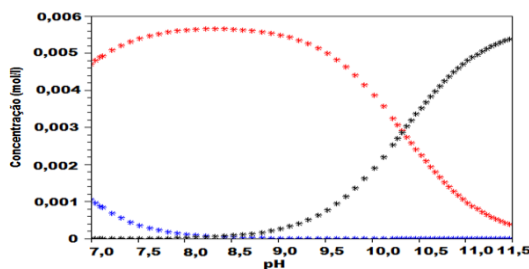


Figura 2 – Variação da concentração das espécies: CO_2 (azul), HCO_3^- (vermelho) e CO_3^{2-} (preto) com o pH do meio.

A curva da Figura 3 mostra a variação do pH do meio em função da concentração de hidróxido de sódio, onde a parte vermelha indica uma faixa de pH satisfatória para ocorrência da precipitação dos metais.

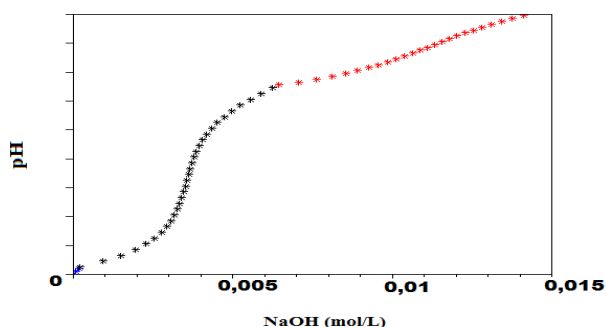


Figura 3 - Variação do pH do meio com a adição de NaOH

Dados gerados pelo modelo computacional, conforme Figura 4, informa que o precipitação de cálcio em solução, indicado pela curva característica em preto, predomina em pH até 10.2, e a precipitação de magnésio, curva característica em vermelho, compreende faixa de pH entre 10.2 e 10.5.

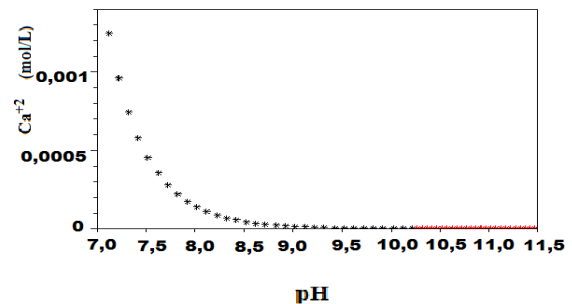


Figura 4 - Precipitação do cálcio em solução.

Figura 5 mostra a relação da variação de concentração de Mg^{2+} em função do pH pela faixa já especificada pela Figura 4.

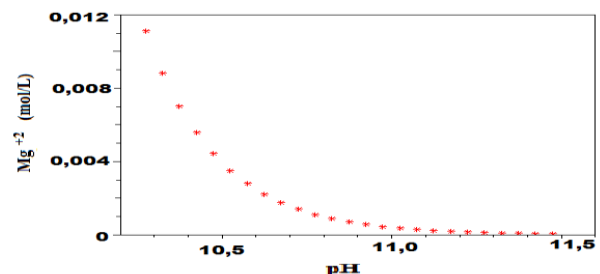


Figura 5 – Variação da concentração de magnésio dissolvido em função do pH do meio.

A Figura 6 resume os resultados obtidos na remoção dos íons cálcio e magnésio a partir da modelagem do processo. A eficiência da remoção foi de aproximadamente 80% e $k=0.0125\text{s}^{-1}$, até este sistema atingir o estado estacionário.

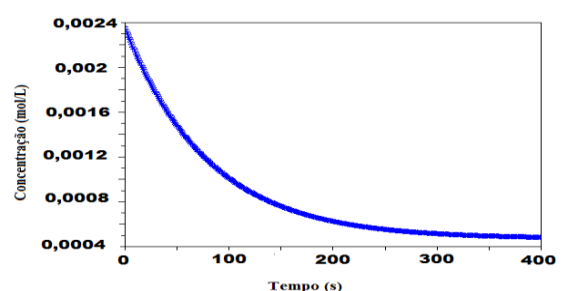


Figura 6 - Simulação da variação da concentração do precipitado na fase bulk.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem estabelecer as seguintes conclusões:

A partir do conjunto de equações de equilíbrio e modelagem computacional, o programa pode gerar as concentrações de NaOH necessárias para ocorrência da precipitação. As condições adequadas para precipitação dos metais foram obtidas com sucesso, onde a faixa de pH para precipitação do magnésio foi coerente com os estudos realizados por Hess *et al.* (1999) e para o cálcio similar a valores obtidos por Rodrigues *et al.* (2010).

O desenvolvimento de modelos matemáticos que representem o sistema de abrandamento por precipitação química e posterior aplicação do processo de flotação por ar dissolvido – FAD é fundamental para estabelecer o desempenho na redução da dureza da água aplicando diferentes condições de operação.

Sendo assim, é possível a utilização deste modelo em sistemas onde se requer uma alta pureza da água, como em indústrias farmacêuticas, uma vez que a remoção da dureza se mostrou eficiente.

REFERÊNCIAS

- ALEIXO, L. M., BACCAN, N., GODINHO, O. E. S., STEIN, E. (1988), Introdução a Semimicroanálise Qualitativa. Editora Unicamp, Campinas-SP, 326p.
- AVELINO, S. (1997), Recuperação de proteínas por precipitação e flotação: Polieletrólitos e Éteres de Celulose como precipitantes, FEQ/Unicamp, Campinas – SP (dissertação de mestrado), 150p.
- BENEFIELD, L.D., MORGAN, J. M. (1999), Chemical Precipitation. In: LETTERMAN, R. *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. Editora: McGraw-Hill, New York, p 569-628.
- BERGER, P.S., COHN, P. D., COX, M. (1999), Health and Aesthetic Aspects of

Water quality. In: LETTERMAN, R. *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. Editora: McGraw-Hill, New York, p 50-135.

- BRAGA, B., BARROS, M. T. L., CONEJO, J. G. L., EIGER, S., HESPANHOL, I., JULIANO, N., MIERZWA, J. C., NUCCI, N., PORTO, M., SPENDER, M. (2005), Introdução à Engenharia Ambiental. Editora Pearson, São Paulo-
- CREMASCO, M. A. (2002), Fundamentos de Transferência de Massa. Editora Unicamp, Campinas-SP, 708p.
- FAGUNDES, T. S. (2010), Uso de Polímero Natural a Base de Amido como Auxiliar de floculação no pós-tratamento de efluentes UASB com Flotação por Ar Dissolvido, EESC/USP, São Carlos – SP (monografia), 111p.
- HESS, A., HORSLEY, M., LOGSDON, G. (1999), Guide to Selection of Water Treatment processes. In: LETTERMAN, R. *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. Editora: McGraw-Hill, New York, p 136-161.
- LEITE, J. Y. P., PINHEIRO, V. S. (2009) “Qualidade da Água de Processo usada em Mineração – Estudo de caso da Mina Brejuí” IV Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica”, Belém-PA. Disponível em: connepi2009.ifpa.edu.br/connepi-anais/artigos/182_1954_1845.pdf. Acesso em: 28 nov. 2013.
- RODRIGUES, R. T., RUBIO, J., SILVA, R. D. R.. (2010) “Remoção da dureza da água por precipitação dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} e flotação por ar dissolvido – Processo P-FAD” XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Foz do Iguaçu-PR, ISSN 2178-3659.

AGRADECIMENTOS

Os autores desse trabalho gostariam de agradecer a Faculdade de Ciência e Tecnologia de Montes Claros – FACIT.