

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

MONIQUE DE SOUZA ROSA

**ESTUDO DA ADIÇÃO DE CLORETO DE CÁLCIO NO PROCESSO DE
PRECIPITAÇÃO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO NA SALMOURA BRUTA**

PORTO ALEGRE

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

MONIQUE DE SOUZA ROSA

**ESTUDO DA ADIÇÃO DE CLORETO DE CÁLCIO NO PROCESSO DE
PRECIPITAÇÃO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO NA SALMOURA BRUTA**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso de Química Industrial”, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof(a). Dr(a) Cristiane Pontes de Oliveira

Orientadora

PORTO ALEGRE

2018

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me dar forças para prosseguir nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais, Paulo e Claudia, e minha irmã Rafaela pelo incentivo e apoio nestes anos.

À minha família e amigos pela compreensão nas inúmeras horas de ausência.

Aos meus colegas de trabalho pelas trocas nos dias de aula, e por me aguentarem nas épocas de prova.

À equipe do laboratório da CMPC Celulose Riograndense pela ajuda incondicional no preparo dos ensaios e a infraestrutura fornecida.

Ao meu namorado Fábio, pela paciência, compreensão e por estar ao meu lado nesta etapa da minha vida sempre com dedicação e apoio e muita paciência.

À minha Orientadora Prof^a. Dr^a Cristiane Pontes de Oliveira pelos ensinamentos, orientação, atenção, sem você nada seria possível.

RESUMO

Este trabalho visa o estudo da adição de cloreto de cálcio no tratamento da salmoura concentrada, chamada de salmoura bruta, utilizada na eletrólise durante o processo de produção de Cloro e Soda Cáustica, o objetivo da adição é reduzir a dureza total ao final do tratamento primário e com isso diminuir a concentração de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} que chega à eletrólise, os quais podem danificar a membrana das células eletrolíticas. O tratamento primário foi simulado em bancada e consistiu de três etapas: na primeira etapa fez-se a adição de cloreto de cálcio (CaCl_2); na segunda etapa ocorreu a adição de carbonato de sódio (Na_2CO_3); e, finalmente, na terceira etapa, a adição de hidróxido de sódio (NaOH) para precipitar os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} na forma de carbonato de cálcio (CaCO_3) e hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), respectivamente. A temperatura de trabalho foi de $60\text{ }^\circ\text{C}$ e os tempos de reação para cada etapa foram estimados e testados previamente em ensaios de referência, sem adição de CaCl_2 , os quais foram realizados para simular e ajustar as condições de operação da planta, inclusive com respeito aos teores de Ca^{+2} e Mg^{2+} ao final do tratamento primário. Os ensaios de referência apresentaram resultados para a dureza total média igual a $16,55\text{ mgCa}\cdot\text{L}^{-1}$. Este valor médio refere-se às seguintes condições experimentais: tempo de reação da segunda e terceira etapa igual a 1 h, tendo sido utilizado $0,6963\text{ g}$ de Na_2CO_3 e $0,4096\text{ g}$ de NaOH . Nestas condições, o ensaio reproduziu satisfatoriamente o processo no modo contínuo na planta industrial, cujo valor médio de dureza total foi de $18,07\text{ mgCa}\cdot\text{L}^{-1}$. O planejamento experimental fatorial do tipo 2^2 avaliou diferentes condições de operação definidas como níveis superior e inferior, e as variáveis estudadas foram o teor de carbonato de sódio e o teor de cloreto de cálcio. Fixando a variável teor de carbonato de sódio no nível superior, na presença de cloreto de cálcio, a redução da dureza na salmoura bruta foi de $89,7\text{ mgCa}\cdot\text{L}^{-1}$ para $6,35\text{ mgCa}\cdot\text{L}^{-1}$. Enquanto que na ausência de cloreto de cálcio, a dureza caiu de $89,7\text{ mgCa}\cdot\text{L}^{-1}$ para $12,78\text{ mgCa}\cdot\text{L}^{-1}$. Os resultados apresentados mostram que a redução da dureza total da salmoura é maior na presença de cloreto de cálcio e que esta redução é dependente do teor de carbonato de sódio adicionado. Portanto, é viável para aplicação no processo industrial desde que sejam respeitadas as condições de adição de carbonato de sódio.

Palavras-chave: Salmoura. Dureza Total. Cloreto de Cálcio. Precipitação.

ABSTRACT

This work aims to study the addition of calcium chloride in the treatment of concentrated brine, called raw brine, used in the electrolysis of the production process of Chlorine and Caustic Soda, the goal of addition is to reduce total hardness at the end of the primary treatment and thus decreasing the concentration of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions arriving at electrolysis, which can damage the membrane of the electrolytic cells. The primary treatment was simulated on a bench and consisted of three steps: in the first step calcium chloride (CaCl_2) was added; in the second step sodium carbonate (Na_2CO_3) is added; finally, in the third stage, the addition of sodium hydroxide (NaOH) in order to precipitate the Ca^{2+} and Mg^{2+} ions, respectively, in the form of calcium carbonate (CaCO_3) and magnesium hydroxide ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). The working temperature was $60\text{ }^\circ\text{C}$ and the reaction times for each step were estimated and tested previously in reference tests, without addition of CaCl_2 , which were performed to simulate and adjust the operating conditions of the plant, including with respect to the levels of Ca^{2+} and Mg^{2+} at the end of the primary treatment. The reference tests presented total hardness results of 16.55 mgCa.L^{-1} . This average value refers to the following experimental conditions: reaction time of the second and third steps equal to 1 h, using 0,6963 g of Na_2CO_3 and 0,4096 g of NaOH . Under these conditions, the test satisfactorily reproduced the process in the continuous mode at the industrial plant, whose average total hardness value was 18.07 mgCa.L^{-1} at the end of primary treatment. The type 2^2 experimental factorial design evaluated different operating conditions defined as upper and lower levels and the variables studied were sodium carbonate content and calcium chloride content. Fixing the variable sodium carbonate content in the upper level, in the presence of calcium chloride, the reduction of hardness in raw brine was from 89.7 mgCa.L^{-1} to 6.35 mgCa.L^{-1} . While in the absence of calcium chloride, the hardness decrease from 89.7 mgCa.L^{-1} to 12.78 mgCa.L^{-1} . The results presented showed that the reduction of the total hardness of the brine is greater in the presence of calcium chloride and that this reduction is dependent on the added sodium carbonate content. Therefore, it is practicable for application in the industrial process provided that the conditions concerning to addition of sodium carbonate are followed.

Key-Words: Brine. Total Hardness. Calcium Chloride. Precipitaion.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Fluxograma do processo de tratamento de salmoura para uma planta de cloro e soda cáustica que opera com células de membranas (5).....12
- Figura 2** - Curva de titulação de íons Ca^{2+} , expressa em termos do pH em função da adição de Na_2CO_3 0,76 M em solução de NaCl saturada à 28 °C; Vol. titulado igual a 500 cm^3 (3).....16
- Figura 3** - Teor de íons cálcio em solução em função do tempo de reação após a adição de carbonato de sódio em diferentes temperaturas (3).16
- Figura 4** - Curva de sedimentação para o CaCO_3 em solução de NaCl saturada. Conc. de $\text{CaCl}_2 = 3$ g/L (3).....17
- Figura 5** - Curvas de sedimentação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, avaliando a influência de diferentes fontes de íon hidroxila (3).....18
- Figura 6** - Curva de titulação de íons Mg^{2+} em termos do pH em função da adição de NaOH a 60 °C, MgCl_2 2 g/L, volume de solução = 200 cm^3 (3).....18
- Figura 7** - Efeito da agitação na curva de sedimentação pra $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a 27 °C, Conc. $\text{MgCl}_2 = 3,3$ g/L (3).19
- Figura 8** - Diagrama de fluxo para o processo de clarificação adaptado a partir da referência (3).....20
- Figura 9** - Sistema de tratamento primário da salmoura em bancada por batelada.22
- Figura 10** - Esquema simplificado do sistema de tratamento primário de salmoura em modo batelada.....23
- Figura 11** - Esquema gráfico representativo do planejamento fatorial realizado.27
- Figura 12** - Representação geométrica dos resultados do planejamento fatorial realizado. Os valores nos vértices do quadrado são as respostas médias (dureza total).....34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições de funcionamento da planta industrial no período em que a amostra de salmoura bruta foi coletada.....	25
Tabela 2 - Dados calculados para ensaio de referência, no qual serão tratados 2 L da salmoura bruta.	25
Tabela 3 – Matriz do planejamento fatorial realizado, os sinais (-) e (+) representam os níveis inferior e superior, respectivamente.	27
Tabela 4 - Níveis definidos para planejamento fatorial.....	28
Tabela 5 – Resultados obtidos e as condições experimentais de todos os ensaios de referência realizados para o tratamento de 2 L de salmoura bruta.	30
Tabela 6 - Parâmetros experimentais de cada ensaio, e suas duplicatas, e os resultados obtidos, expresso em termos da dureza total (mgCa.L ⁻¹).	32
Tabela 7 - Matriz do planejamento 2 ² completa.....	32
Tabela 8. Efeitos calculados para o planejamento fatorial realizado, cujos resultados foram apresentados na Tabela 7.....	34

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL.....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 EQUILÍBRIOS DE SOLUBILIDADE EM MEIO DE FORÇA IÔNICA ELEVADA...14	
3.2 PRECIPITAÇÃO.....	14
3.3 CLARIFICAÇÃO.....	19
4. PARTE EXPERIMENTAL	21
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1.1 Materiais	21
4.1.2 Métodos	21
4.2 PROCEDIMENTOS.....	24
4.2.1 Dados de referência	24
4.2.2 Ajustes dos parâmetros para os dados de referência	25
4.2.3 Planejamento Experimental	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1 ENSAIOS DE REFERÊNCIA	29
5.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	31

5.3 CUSTOS DE PRODUÇÃO.....	34
6. CONCLUSÃO.....	36
REFERÊNCIAS.....	37

1. INTRODUÇÃO

A produção de cloro e soda cáustica é baseada quase que exclusivamente em processos eletrolíticos, que consistem na passagem de uma corrente elétrica através de uma solução de salmoura, seja de cloreto de sódio (NaCl) ou cloreto de potássio (KCl), dentro de uma célula eletrolítica. Os produtos obtidos são o cloro (Cl_2) que é produzido no ânodo, e a soda cáustica (NaOH) ou potassa cáustica (KOH) e o hidrogênio (H_2) que são produzidos no cátodo (1). As células eletrolíticas mais comuns são a célula de diafragma, a célula de mercúrio, e a célula de membrana.

As células de diafragma são divididas em dois compartimentos: o anódico e o catódico, separados por um diafragma que consiste em uma tela metálica perfurada, impregnada a vácuo, com amianto crisotila, esta substância pertence a um grupo de minerais que contém asbestos, que podem causar problemas de saúde, como o câncer de pulmão. A solução quase saturada de cloreto de sódio ou potássio, mantida entre 60 e 70 °C, é introduzida no compartimento anódico e flui através do diafragma para o compartimento catódico, onde se forma o álcali. O escoamento é mantido pelo diafragma na direção do cátodo através de uma diferença de pressão. O cloro é produzido no ânodo. Os íons sódio passam para o compartimento catódico, onde a soda e o hidrogênio são produzidos. A soda cáustica sai da célula com alta concentração de sal que é posteriormente removido. Este tipo de tecnologia ainda é muito utilizada, mas vem sendo progressivamente substituída devido aos sérios danos à saúde provocados pelos compostos asbestos (2).

As células do tipo mercúrio são compostas por dois compartimentos distintos: a célula eletrolítica e o decompositor. Na célula eletrolítica (ou eletrolisador) ocorre a eletrólise do sal entre um ânodo de grafite e um cátodo de mercúrio líquido móvel, obtendo-se o cloro no ânodo e amálgama de mercúrio e sódio ou potássio no cátodo. Esta amálgama flui para o decompositor. O cloro, com um pouco de oxigênio, geralmente pode ser utilizado sem prévia purificação. Os produtos obtidos são extremamente puros. Dos três processos, o processo de mercúrio é o que usa mais eletricidade, mas não é necessário vapor para concentrar a solução cáustica. Porém a tecnologia com célula de mercúrio vem sendo gradualmente substituída em todo o mundo, tendo em vista os aspectos ambientais relacionados à poluição causada pelas perdas de mercúrio ao longo do processo. O uso de mercúrio exige medidas de segurança para evitar a contaminação ambiental. Além disso, o mercúrio precisa ser posteriormente removido do hidrogênio e da solução de soda cáustica (2).

As células do tipo membrana são atualmente as mais utilizadas devido à minimização dos impactos ambientais e de saúde gerados pelas células descritas anteriormente. Nesta célula, as soluções estão separadas por uma membrana que é muito seletiva e permite a migração de íons sódio a partir da câmara do ânodo para a câmara do cátodo. Além disso, as membranas possuem a capacidade de bloquear a migração de íons cloretos e hidroxilas, o que leva a uma alta eficiência de corrente. Estas membranas perfluorsulfonadas de troca catiônica são copolímeros de fluorcarbono com a camada sulfônica voltada para o ânodo e a camada carboxílica voltada para o cátodo. A membrana é atóxica (sua base é o TEFLON[®]) e os produtos cloro, soda e hidrogênio são isentos de compostos dos quais são feitas as membranas. (2). Por outro lado, as células de membrana exigem um alto grau de pureza da salmoura. Além do tratamento químico, comum aos processos que empregam os outros tipos de células, aqui se faz o uso de resinas de troca iônica previamente a entrada da salmoura nos eletrolisadores. Cátions, como cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) e estrôncio (Sr^{2+}) podem estar presentes, e seus teores devem ser controlados, pois quantidades mínimas danificam a membrana de forma irreversível (1).

Os íons cálcio e magnésio, ao chegarem ao ânodo, migram para o lado do cátodo através da membrana. O íon cálcio precipitará na forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dentro da camada carboxílica da membrana causando a ruptura física, isso levará a migração de íons hidroxila da câmara catódica para a câmara anódica, que por sua vez provoca redução da eficiência de corrente (3). O íon magnésio precipitará, na forma de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, na superfície da camada sulfônica da membrana ou próxima a ela, tais barreiras de hidróxidos levam a um aumento na voltagem da célula. Por esta razão, uma salmoura altamente pura, em termos da concentração de Ca^{2+} e Mg^{2+} , é necessária para o bom funcionamento da célula de membrana (3).

Em geral, as principais etapas do processo produtivo de cloro e soda cáustica se resumem a:

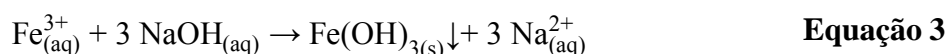
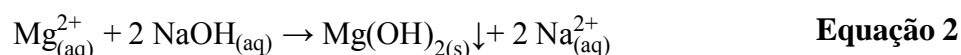
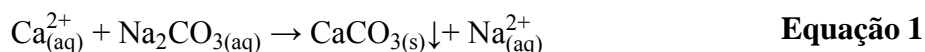
- Tratamento da salmoura;
- Eletrólise;
- Tratamento da soda cáustica, hidrogênio e cloro.

O processo de tratamento da salmoura tem parâmetros diferentes dependendo do tipo de célula empregada. Para células de mercúrio e de diafragma, a etapa de tratamento da salmoura se encerra com a etapa de clarificação. Diferentemente, se a célula de membrana é

empregada, é preciso que o nível de pureza da salmoura seja maior. Assim o processo pode englobar etapas adicionais, tais como: saturação da salmoura; tratamento primário, e tratamento secundário.

A saturação da salmoura consiste em dissolver o sal, cloreto de sódio, por exemplo, e aquecê-la. Nesta etapa, serão removidos os insolúveis compostos por SiO₂ (sílica) e íons alumínio (Al³⁺) que ficam retidos no saturador, para isso o pH da salmoura, dentro do saturador, deve ser mantido entre 7 e 8, pois nestas condições a solubilidade destas substâncias é reduzida (3).

A primeira etapa de purificação da salmoura é o tratamento químico para remover os elementos de dureza (cálcio e magnésio), que devem ser removidos juntamente com ferro e metais pesados. Isso é feito por precipitação, adicionando uma fonte de carbonato para remover o cálcio (**Equação 1**), e uma fonte de íon hidroxila para remover os outros metais (**Equações 2 e 3**). O íon sulfato também pode ser removido por precipitação, usando íon cálcio ou bário (3).



Usando quantidades estequiométricas o processo de purificação pode levar várias horas para ser concluído, mas pode ser acelerado usando um excesso de reagentes e aumentando a temperatura para 60 °C. De acordo com a literatura o excesso de NaOH utilizado pode variar de 100 a 500 mg.L⁻¹, enquanto que o Na₂CO₃ pode estar entre 300 e 1500 mg.L⁻¹ (4). Estes excessos são referidos no “jargão” técnico da área como residual de hidróxido de sódio e residual de carbonato de sódio, respectivamente.

Os processos de precipitação não podem ser considerados isoladamente, uma vez que o hidróxido de magnésio, de características coloidais, pode ocluir precipitados de CaCO₃ (3). Desta forma, tem-se a formação de um precipitado mais denso que decantará mais rapidamente na etapa seguinte, a de clarificação. Durante a clarificação, a fase sólida formada no tanque de reação é separada por sedimentação e removida, sob a forma de lama com baixa consistência, pela parte inferior do clarificador (3).

A salmoura então clarificada, é vertida com a menor turbulência possível para outro tanque de onde será encaminhada para filtração de modo a eliminar os sólidos suspensos que são arrastados do clarificador, como $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (3).

A célula de membrana exige ainda que a salmoura seja submetida a um estágio secundário de purificação após a filtração dos sólidos suspensos, que geralmente emprega colunas de troca iônica, com a seguinte ordem de seletividade: Estrôncio > Cálcio > Magnésio > Bário > Outros íons. O resultado é a redução do teor de cálcio na salmoura, por exemplo, para valores finais de aproximadamente 10 ppb. Quando uma salmoura com este nível de pureza é eletrolisada os hidróxidos de cálcio e magnésio não precipitarão na membrana (1). Na **Figura 1** está esquematizado o fluxograma para todo o processo de tratamento da salmoura, previamente à eletrólise em uma célula de membrana presente na planta de cloro-soda da CMPC-Celulose Riograndense.

Tendo em vista a importância da composição da salmoura para a vida útil dos eletrolisadores de membrana, estudos sobre a redução da dureza em termos da concentração de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , são bastante relevantes. Como as reações de precipitação ocorrem em salmoura concentrada, a solubilidade de CaCO_3 e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ difere dos valores obtidos e comumente tabelados para água pura. A razão para tal é que a solubilidade de um eletrólito aumenta com o aumento da força iônica do meio. Ainda que a salmoura não seja saturada, a solubilidade dos eletrólitos será maior que em água pura, diz-se, neste caso, que os íons são “*salted-in*”. Portanto, aumentar as quantidades em excesso dos reagentes reduzirá as concentrações finais dos íons divalentes responsáveis pela dureza da salmoura (3).

No entanto, o excesso de agentes precipitantes isoladamente não é suficiente para reduzir significativamente os teores de íons cálcio e magnésio. Atualmente, na planta de tratamento da Celulose Riograndense, que opera sob excesso de agentes precipitantes, a dureza total atingida ao final do tratamento é da ordem de $18,07 \text{ mgCa.L}^{-1}$. Portanto, além do excesso de agente precipitante é preciso considerar conjuntamente a operação unitária de precipitação em si, levando em consideração as características dos precipitados, carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio, formados. A ideia neste trabalho é explorar o efeito da adição de cloreto de cálcio na etapa de sedimentação da fase sólida formada, uma vez que este excedente de carbonato de cálcio pode servir de âncora para a fase sólida de hidróxido de magnésio, que apresenta características coloidais.

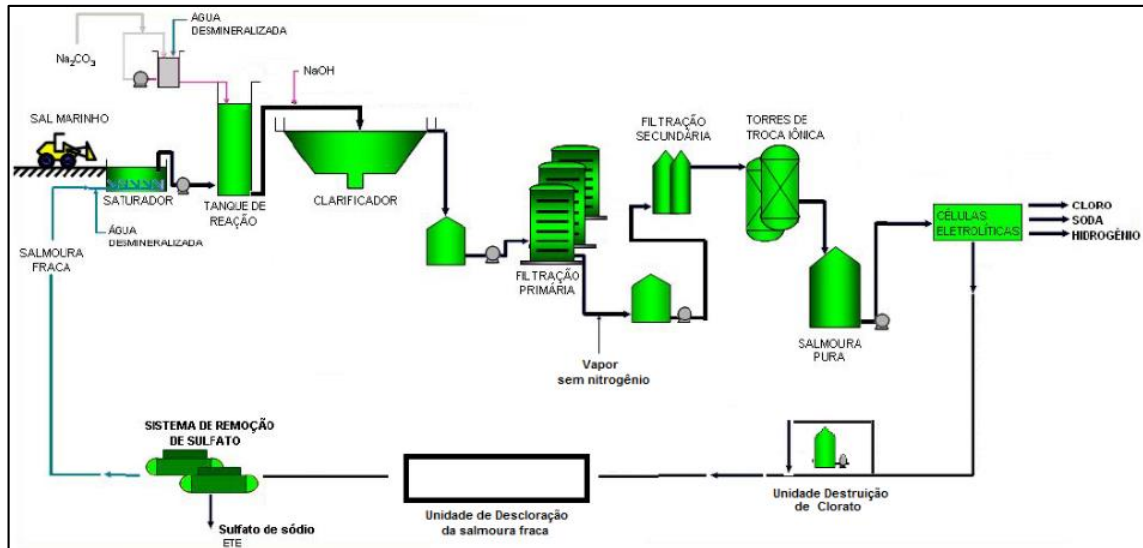


Figura 1 - Fluxograma do processo de tratamento de salmoura para uma planta de cloro e soda cáustica que opera com células de membranas (5).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Ao se analisar do ponto de vista tecnológico, a influência da dureza na salmoura que chega até as células eletrolíticas, percebe-se a importância de se encontrar alternativas que reduzam as concentrações dos íons de cálcio e magnésio para níveis que assegurem o bom funcionamento da planta como um todo.

A redução da dureza total impacta diretamente na vida útil da membrana da célula eletrolítica, uma vez que os íons cálcio e magnésio ao chegarem até a células podem causar danos na estrutura física da membrana, bem como ruptura e obstrução da passagem de íons sódio. Isto acarreta na necessidade de troca da célula e descarte da membrana, que, por sua vez, traz custos extras ao processo. Os resultados que serão apresentados neste trabalho mostram que a redução da dureza alcançada com o aumento do teor de carbonato de cálcio e a adição de cloreto de cálcio, é viável financeiramente quando comparada com os custos de troca de células, mão de obra envolvida, redução de produção, entre outros.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Tendo em vista o exposto na seção anterior, este trabalho tem por objetivo estudar o efeito da presença de cloreto de cálcio na salmoura saturada (salmoura bruta) em cloreto de sódio sobre a redução da dureza total.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 EQUILÍBRIOS DE SOLUBILIDADE EM MEIO DE FORÇA IÔNICA ELEVADA

A relação entre a força iônica da solução e a solubilidade de um eletrólito é importante em diversas áreas da química, tais como a bioquímica, química industrial e química ambiental e atinge diversos tópicos desde o tratamento de águas residuais, transporte de metais residuais, até a toxicologia aquática (6).

A força iônica (I) é uma medida da concentração total de íons em solução e expressa como a semissoma do produto da concentração de cada íon pelo quadrado de sua carga (**Equação 4**). Nota-se claramente que quanto maior a carga do íon, maior sua contribuição à força iônica, fato este devido a fatores eletrostáticos entre os íons do meio, o que é determinante para o tamanho da "atmosfera iônica" comparativamente a íons de menor carga.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad \text{Equação 4}$$

Onde c_i é a concentração de i espécies, e z_i é a carga de cada espécie.

É conhecido que a solubilidade depende da força iônica da solução, pois esta é determinante para o coeficiente de atividade iônico médio do eletrólito de interesse, uma vez que esta grandeza é função da concentração de todos os íons do meio, não apenas daqueles resultantes deste eletrólito (6). Ao expressar os produtos de solubilidade em termos de concentrações e coeficientes de atividade (**Equação 5**), observa-se que desde que o coeficiente de atividade diminua com o aumento da força iônica, as concentrações $[M^+]$ e $[X^-]$ aumentam proporcionalmente de modo que o valor de K_{ps} permaneça constante (7). Portanto, a precipitação de compostos pouco solúveis em meio de elevada força iônica exigirá necessariamente quantidades maiores do agente precipitante em processos de purificação como o que será realizado neste trabalho.

$$K_s = [M^+][X^-]\gamma_{\pm}^2 \quad \text{Equação 5}$$

3.2 PRECIPITAÇÃO

A formação de um precipitado ocorre com a mistura de duas soluções aquosas eletrolíticas quando a concentração desses íons alcançar uma quantidade suficiente para superar

o produto de solubilidade (K_{ps}) da substância em questão, em uma determinada temperatura. A solubilidade, a quantidade máxima que pode ser solubilizada, de uma substância depende de diversos fatores, tais como: temperatura, pressão, e composição da solução (8).

A precipitação é uma técnica aparentemente simples que envolve um conjunto de vários processos elementares, como nucleação, crescimento, agregação, ruptura, amadurecimento, cimentação, etc. A nucleação, por sua vez, pode ser homogênea, secundária ou heterogênea. Da mesma forma, o crescimento pode ser limitado pela difusão de espécies químicas ou mediado pela agregação de partículas sólidas na superfície (9). Uma maior atenção a precipitação de íons cálcio e magnésio é necessária para a compreensão do presente trabalho, pois a combinação de fatores como temperatura, pH e tempo de agitação, por exemplo, são determinantes para a eficiência do processo de precipitação destes íons, e no contexto geral, para a purificação da salmoura.

Especificamente com relação à precipitação de carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio durante o processo de purificação da salmoura, a qualidade do cristal formado não é de grande relevância uma vez que o maior objetivo é somente remover os íons cálcio e magnésio. Na temperatura ordinária do processo de tratamento de salmoura, o hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 é bastante solúvel então apenas a adição de hidróxidos à salmoura não levaria a redução da concentração de íons cálcios, reduziria apenas a concentração dos íons magnésio, e por isso a adição de carbonato de sódio é necessária para remover os íons cálcio na forma de carbonato que tem um produto de solubilidade da ordem de 10^{-7} em soluções ligeiramente alcalinas (3).

A **Figura 2** mostra uma curva de titulação de íons Ca^{+2} presentes em uma solução de NaCl. Esta curva é representada em termos do pH em função da adição de Na_2CO_3 (3). A curva pode ser dividida em quatro regiões distintas, as quais representam: (i) a neutralização do meio ácido na região I, (ii) a formação de bicarbonato entre pH 5 e 6 (região II), (iii) a precipitação do CaCO_3 quando o pH excede 7,0 na região III, e por fim, a região IV, onde ocorre o aumento do pH quando a precipitação se completa (3). Este resultado justifica a importância de se controlar o pH do meio quando se deseja a precipitação de íons cálcio, sendo fundamental mantê-lo acima de 7,0.

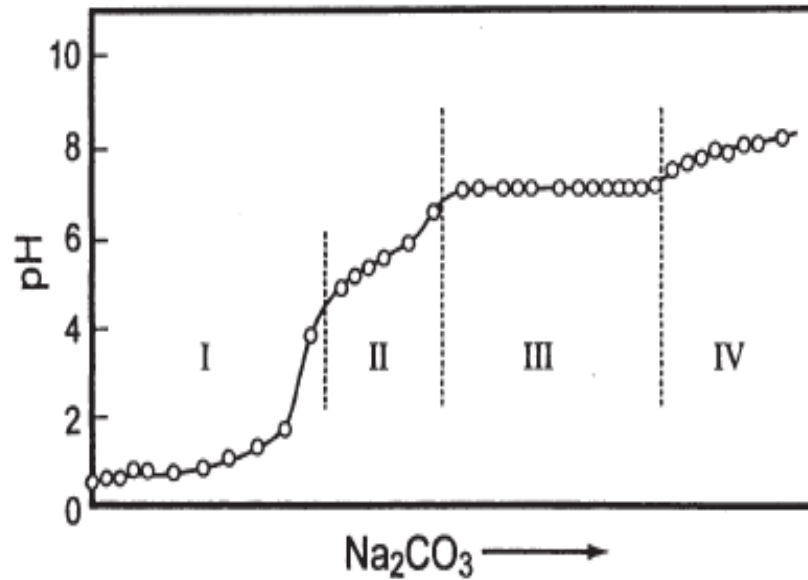


Figura 2 - Curva de titulação de íons Ca^{2+} , expressa em termos do pH em função da adição de Na_2CO_3 0,76 M em solução de NaCl saturada à 28 °C; Volume titulado igual a 500 cm^3 (3).

A **Figura 3** mostra a influência da temperatura no tempo da reação de precipitação de CaCO_3 . Em condições em que a temperatura está entre 0 °C e 16 °C praticamente não há redução do teor de íons cálcio nos primeiros 10 minutos de reação após a adição de carbonato de sódio. Por outro lado, a 40 °C a redução do teor de íons cálcio é bastante significativa já nos primeiros minutos de reação (3). Portanto, ao se trabalhar em temperaturas maiores que 40 °C, têm-se baixas concentrações de íons cálcio em um menor tempo de reação.

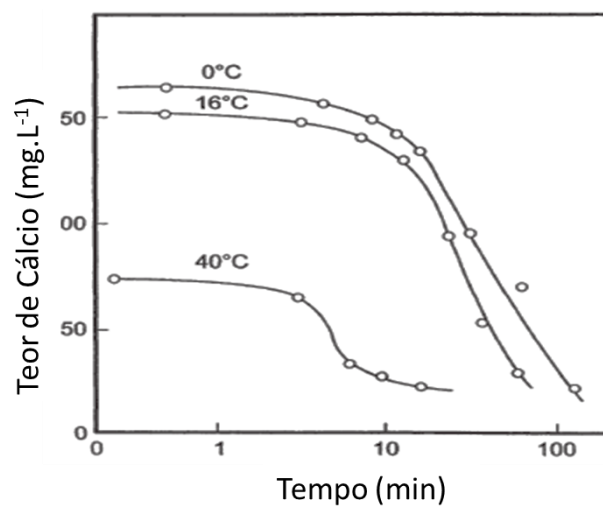


Figura 3 – Teor de íons cálcio em solução em função do tempo de reação após a adição de carbonato de sódio em diferentes temperaturas (3).

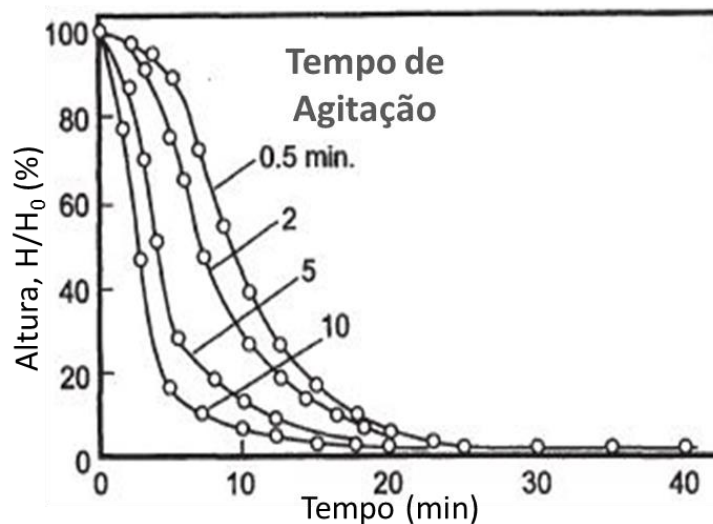


Figura 4 - Curva de sedimentação para o CaCO_3 em solução de NaCl saturada. Conc. de $\text{CaCl}_2 = 3 \text{ g.L}^{-1}$ (3).

Os precipitados de carbonato de cálcio em geral são muito mais densos e resistentes que os precipitados de hidróxido de magnésio, por exemplo. A **Figura 4** apresenta a curva de sedimentação do CaCO_3 , em termos da redução da altura em função do tempo para diferentes tempos de agitação. Os resultados mostram que com o aumento no tempo de agitação as partículas sedimentam mais rapidamente, ou seja, a agitação promove um maior contato entre as partículas sólidas recém-formadas, facilitando assim a sedimentação. Portanto, a agitação adequada auxilia na precipitação do carbonato de cálcio.

Quando se tem a combinação adequada de pH, temperatura e tempo para formação e crescimento das partículas, é relativamente mais fácil remover CaCO_3 do que os hidróxidos de outros metais na salmoura. Uma diferença extremamente importante entre os precipitados de cálcio e magnésio está na qualidade das partículas formadas e, portanto, no seu comportamento durante a sedimentação conforme será discutido a seguir.

O produto de solubilidade do hidróxido de magnésio é da ordem de 10^{-11} (em água e a temperatura ambiente), sendo um composto pouco solúvel. Em salmoura sua solubilidade é maior, mas a adição de quantidade adequada de hidróxido leva a precipitação dos íons magnésio na forma de hidróxido.

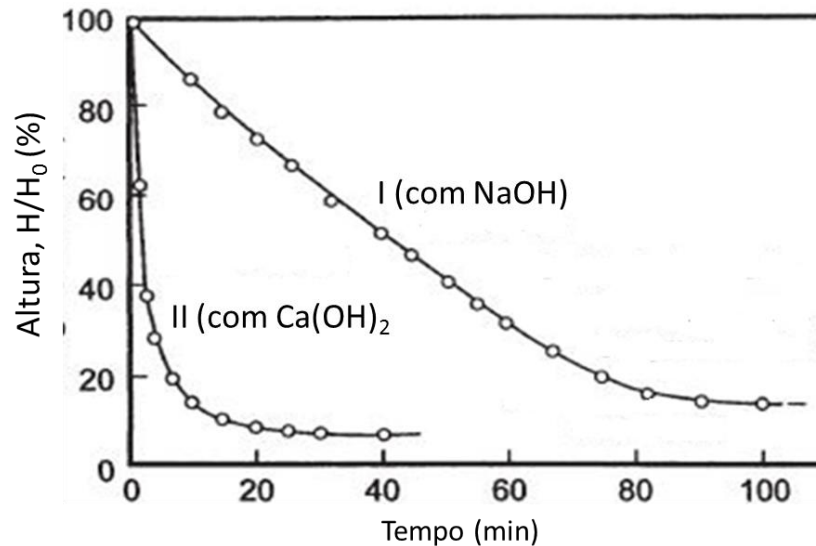


Figura 5 – Curvas de sedimentação de Mg(OH)_2 , avaliando a influência de diferentes fontes de íon hidroxila (3).

A **Figura 5** apresenta a taxa de sedimentação de hidróxido de magnésio em função do tempo, para duas situações distintas: (I) a fonte de hidroxila sendo NaOH e (II) a fonte de hidroxila sendo Ca(OH)_2 . A sedimentação é acelerada quando a fonte de hidroxila é o Ca(OH)_2 . O hidróxido de magnésio precipitado por NaOH é translúcido e gelatinoso. Dada essa característica coloidal, a fase sólida flocula e a sedimentação torna-se um processo relativamente lento. O uso de Ca(OH)_2 , por outro lado, dá um precipitado espesso e branco. Porém, a aplicação de Ca(OH)_2 em plantas de cloro-soda é inviável economicamente, nas quais se utiliza o hidróxido já produzido na unidade (3).

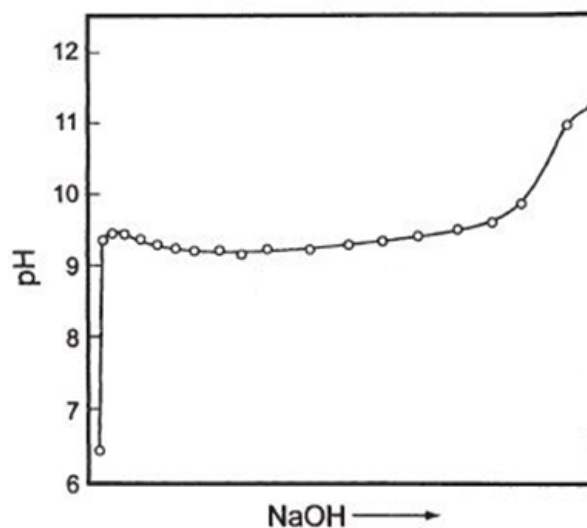


Figura 6 - Curva de titulação de íons Mg^{2+} em termos do pH em função da adição de NaOH a $60\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{MgCl}_2\ 2\ \text{g.L}^{-1}$, volume de solução = $200\ \text{cm}^3$ (3).

A **Figura 6** apresenta a curva de pH em função da adição de NaOH para a precipitação de Mg^{2+} , na presença de NaCl. Inicialmente, tem-se um aumento de pH com a adição de NaOH. Em pH, aproximadamente igual a 9,0, ocorre a precipitação de $Mg(OH)_2$. A partir deste ponto, todo NaOH adicionado é usado para a remoção de íons Mg^{2+} pela precipitação do seu hidróxido. O pH volta a subir quando a precipitação de $Mg(OH)_2$ estiver completa.

A **Figura 7** mostra o efeito da agitação na taxa de sedimentação. Ao contrário do que ocorre durante a sedimentação de carbonato de cálcio, quanto maior o tempo de agitação, menor a taxa de sedimentação de hidróxido de magnésio. Este comportamento pode ser explicado pela fragilidade do precipitado de magnésio, o qual é formado por flocos finos, os quais podem ser rompidos facilmente. Por isso, quando se trata de precipitados com essa característica, a agitação deve ser lenta ou estar ausente para auxiliar no processo de sedimentação.

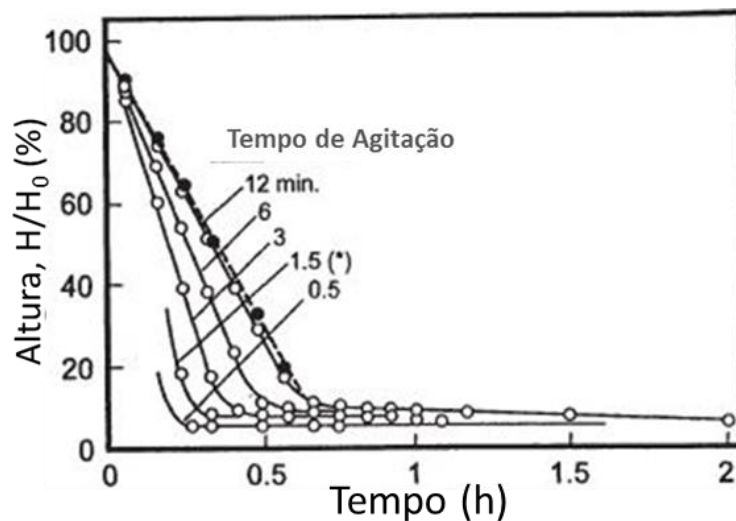


Figura 7 – Efeito da agitação na curva de sedimentação pra $Mg(OH)_2$ a 27 °C, Conc. $MgCl_2 = 3,3 \text{ g.L}^{-1}$ (3).

3.3 CLARIFICAÇÃO

O processo de clarificação consiste basicamente na sedimentação. A sedimentação, assim como a floculação, consiste em uma operação unitária bastante comum na remoção de partículas sólidas aplicada ao processo de tratamento de salmoura.

Este processo consiste em separar a fase sólida, tirando vantagem dos efeitos gravitacionais (10). Assim, as partículas mais densas descem para o fundo do clarificador com o auxílio da força gravitacional. A **Figura 8** apresenta um diagrama de fluxo para o processo

de clarificação, durante o qual a lama é removida pela parte inferior do tanque e a salmoura “limpa” transbordará pela parte superior do clarificador.

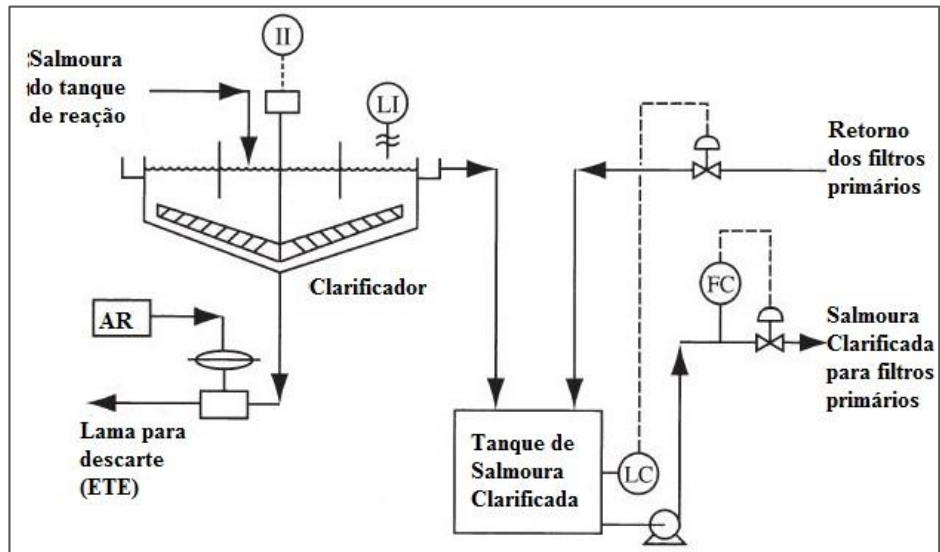


Figura 8 - Diagrama de fluxo para o processo de clarificação adaptado a partir da referência (3).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1 Materiais

Os reagentes utilizados foram carbonato de sódio anidro, Na_2CO_3 , granulado (MERCK), hidróxido de sódio, NaOH, em pellets (MERCK) e cloreto de cálcio dihidratado, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, granulado (MERCK). Os equipamentos utilizados foram um banho termostático (MULTITEC) e agitadores mecânicos tipo hélice.

As amostras de salmoura foram coletadas em uma única vez de um volume total de 80 L, oriunda do processo de saturação de salmoura, em uma planta de Cloro e Soda Cáustica.

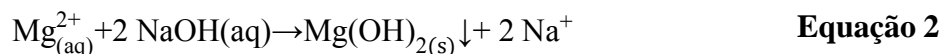
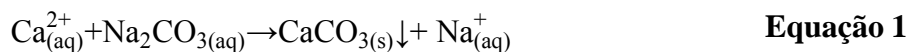
4.1.2 Métodos

Os ensaios foram planejados de modo a simular a etapa de tratamento primário da salmoura bruta que ocorre em escala industrial. Esta etapa primária consiste no abrandamento da dureza total da salmoura após a adição sucessiva de carbonato de sódio e hidróxido de sódio sob de temperatura e convecção controladas. Para tal, fez uma redução de escala, onde 2 L de salmoura bruta foram tratados por batelada.

Antes de cada ensaio, a amostra de salmoura foi termostatizada à 60 °C, e mantida sob agitação mecânica, de forma a simular as condições de temperatura e convecção da planta de tratamento da salmoura. Na **Figura 9** tem-se uma imagem do conjunto utilizado na bancada para simular o tratamento de salmoura.

O processo de tratamento simulado neste trabalho é composto por três etapas. A primeira etapa (E1) consiste na adição de cloreto de cálcio à solução sob agitação para garantir a homogeneização da salmoura concentrada. Na segunda etapa (E2) faz-se a adição de carbonato de sódio, sob agitação mantida ao longo de todo o tempo de reação. Nesta etapa, ocorre a precipitação do carbonato de cálcio, segundo a **Equação 1**. Após a segunda etapa, faz-se a adição de hidróxido de sódio (terceira etapa, E3). Durante a 3ª etapa tem-se a formação de hidróxido de magnésio, conforme **Equação 2**. A agitação mecânica é interrompida durante a 3ª etapa, pois a mesma compromete a sedimentação das partículas de hidróxido de magnésio recém-formado. Na planta de tratamento industrial, emprega-se uma velocidade de agitação

bem baixa, a qual não foi possível reproduzir em bancada. A **Figura 10** apresenta um esquema simplificado das etapas empregadas do tratamento da salmoura realizado neste trabalho.



Amostras para a análise de dureza foram coletadas no final de cada etapa de tratamento para verificar qual a redução da dureza atingida após cada uma das etapas durante os ensaios de referência. Para os testes com o cloreto de cálcio foi coletada amostra somente ao final da etapa E3. O pH foi monitorado, com o auxílio de um pHmetro (METTLER TOLEDO), ao longo do ensaio.

A dureza total, medida como cálcio e magnésio, foi determinada por meio do método analítico de espectroscopia por emissão em plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-OES).

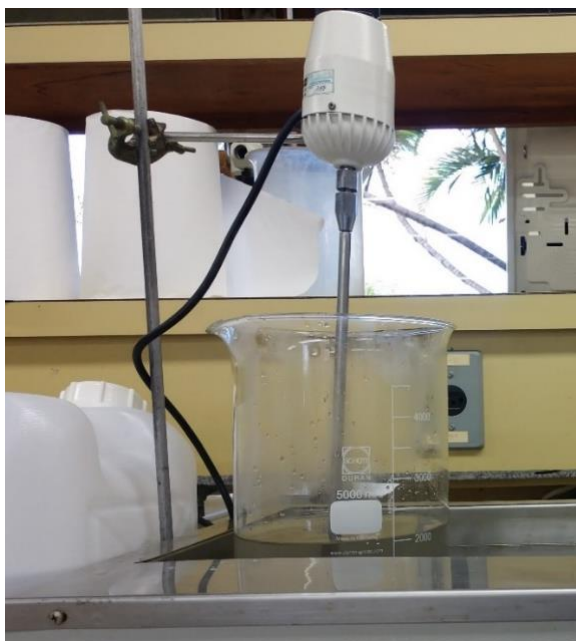


Figura 9 - Sistema de tratamento primário da salmoura em bancada por batelada.

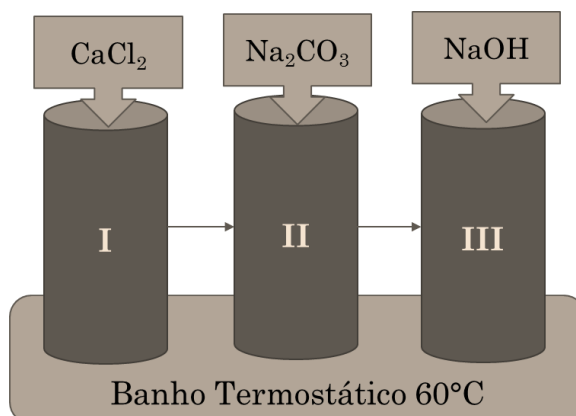
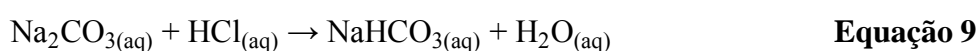
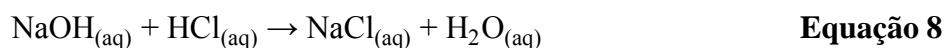


Figura 10 - Esquema simplificado do sistema de tratamento primário de salmoura em modo batelada.

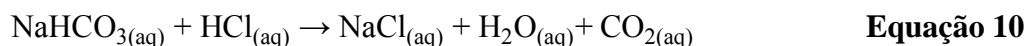
Os residuais de hidróxido de sódio e carbonato de sódio foram determinados pelo método de Warder. Este método baseia-se no fato de que havendo três bases em solução: NaOH, Na₂CO₃ e NaHCO₃, cujas percentagens de ionização são significativamente diferentes, haverá três pontos de inflexão na curva de titulação. Embora o primeiro ponto de inflexão seja difícil de detectar com indicadores de pH, os outros dois são facilmente detectados por meio de indicadores comuns, como fenolftaleína e alaranjado de metila.

O ponto chave do método de Warder é saber o que está sendo titulado. Como a base mais forte é a OH⁻, ela será neutralizada primeiro, conforme a **Equação 8**. A próxima base é o CO₃²⁻, que será todo convertido a convertido a HCO₃⁻, conforme a **Equação 9**, neste ponto o pH será de aproximadamente 8,31. Como o pH no qual a fenolftaleína inicia ou cessa sua visibilidade é 8,2, a primeira parte da titulação (titulação de íons hidroxila e carbonato) ocorre até incolor, e assim só restará em solução a base HCO₃⁻. Portanto, o volume 1 é a soma dos volumes usados para neutralizar os íons hidroxila e carbonato.



Na segunda parte da titulação, com alaranjado de metila, a neutralização dos íons HCO₃⁻ ocorre segundo a **Equação 10**. Esta solução tem pH em torno de 4,0, por isso é eficiente a titulação com o alaranjado de metila que tem seu ponto de mudança de cor em torno de 4,4.

Neste ponto de inflexão, o volume 2 refere-se a quantidade de ácido carbônico presente em solução.



Finalmente, o volume de titulação referente à quantidade de carbonato é dada pela diferença entre o volume 2 e o volume 1 ($V_2 - V_1$). Quanto ao teor de hidróxido de sódio, para obtê-lo é necessário descontar a parcela de carbonato contida no volume V_1 . Logo, o volume de titulação referente a quantidade de hidróxido de sódio é igual a ($V_1 - (V_2 - V_1)$) ou simplesmente ($2V_1 - V_2$) (11).

4.2 PROCEDIMENTOS

4.2.1 Dados de referência

Tendo em vista que os ensaios foram realizados por batelada e não de forma contínua, como é feito na planta industrial de tratamento da salmoura, a primeira etapa deste trabalho foi obter um conjunto de valores de referência para os parâmetros: teor de carbonato de sódio, teor de hidróxido de sódio, e tempo de reação (ou de residência) de cada etapa do tratamento de salmoura. Obtendo-se os parâmetros que representam o processo no momento que foi coletada a amostra, foram realizados ensaios de referência para verificar as condições de reprodutibilidade dos resultados da planta em escala laboratorial tratando um volume de 2 L. Os dados coletados para a amostra de salmoura bruta estão na **Tabela 1**.

Com base nos dados da *Tabela 1*, os quais se referem às quantidades utilizadas no dia da coleta da amostra principal, foi possível estimar a quantidade de cada reagente para tratar o volume de bancada de 2 L de salmoura bruta. Foram calculadas as quantidades utilizadas na planta, em massa e em mols de cada reagente, Na_2CO_3 e NaOH .

A partir do volume do tanque de reação 58 m^3 , e do fluxo de salmoura de $33,8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, obteve-se o tempo de 1,72 h (equivalente a 1 h 43 min) como o tempo de reação para a primeira etapa de tratamento da planta (adição de carbonato de sódio). A partir da concentração de carbonato de sódio, $14,71 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, e do fluxo de $0,80 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ obteve-se o valor de $11,77 \text{ Kg} \cdot \text{h}^{-1}$ de Na_2CO_3 adicionado ao reator nesta etapa. Como o tempo de reação desta etapa é de 1,72 h, tem-se que 20,19 Kg de Na_2CO_3 foram adicionados ao reator. Proporcionalmente, para tratar 2 L de salmoura, deve ser adicionado 0,6963 g (ou $6,57 \times 10^{-3}$ mols de Na_2CO_3).

Tabela 1- Condições de funcionamento da planta industrial no período em que a amostra de salmoura bruta foi coletada.

Fluxo de salmoura ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$)	33,8
Fluxo de NaOH ^(*) ($\text{mL}.\text{s}^{-1}$)	4,32
Fluxo de Na ₂ CO ₃ ^(**) ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$)	0,80
pH	10,36
Concentração de NaCl ($\text{g}.\text{L}^{-1}$)	302,30
Dureza Total ($\text{mgCa}.\text{L}^{-1}$)	89,7
Cálcio ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$)	76,3
Magnésio ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$)	8,12
Concentração de NaOH ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$)	14,38
Concentração de Na ₂ CO ₃ ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$)	73,11

(*) Concentração de NaOH adicionada ao tanque de reação é de aproximadamente $441,0 \text{ g}.\text{L}^{-1}$.

(**) Concentração de Na₂CO₃ é de aproximadamente $14,71 \text{ g}.\text{L}^{-1}$.

De forma análoga, para o hidróxido de sódio, conhecendo o fluxo de $4,36 \text{ mL}.\text{s}^{-1}$ e a concentração de $441,0 \text{ g}.\text{L}^{-1}$, partindo do mesmo tempo de reação obtido anteriormente, a massa de NaOH adicionada foi de 11,88 Kg. Considerando que o mesmo volume de salmoura seja tratada em ambas as etapas, é razoável supor o mesmo tempo de reação. Para o volume de 2 L, a massa de hidróxido de sódio a ser adicionada deve ser de 0,4096 g (equivalente a $1,02 \times 10^{-2}$ mols de NaOH). Os resultados para carbonato de sódio e hidróxido de sódio estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Dados calculados para ensaio de referência, no qual serão tratados 2L da salmoura bruta.

PARÂMETRO	Na ₂ CO ₃	NaOH
Nº de mols	$6,57 \times 10^{-3}$	$1,02 \times 10^{-2}$
Massa (g)	0,6963	0,4096
Tempo de reação (h)	1,72	1,72

4.2.2 Ajustes dos parâmetros para os dados de referência

Ao analisar os resultados do ensaio de referência, verificou-se que o tempo de reação no tratamento por batelada não reproduziu os resultados obtidos pela planta de forma que

conclui-se que o tempo havia sido superestimado. É importante enfatizar que o processo de tratamento industrial não inclui a etapa 1 descrita na Seção 4.1.2. Assim foi necessário ajustar os tempos de reação após a adição de carbonato de sódio e hidróxido de sódio. Como referência para esse ajuste, foi utilizada a condição crítica de operação da planta no qual a planta opera com o fluxo máximo de salmoura de $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ o que leva a um tempo de reação após a adição do carbonato de 1 h, dada às características do precipitado de hidróxido de magnésio, foram explorados os seguintes tempos de reação após a adição de hidróxido de sódio: 30 min, 1 h, 3 h, e 4 h.

4.2.3 Planejamento Experimental

Uma investigação utilizando um planejamento fatorial permite estudar o efeito principal e, se existir, o efeito cruzado das variáveis, teor de cloreto de cálcio e teor de carbonato de sódio. O planejamento com dois níveis e duas variáveis é o caso mais simples, este tipo de planejamento é representado por b^k , onde b é o número de níveis e k representa o número de fatores (ou variáveis). Como duas variáveis serão exploradas em dois níveis, o planejamento realizado foi um do tipo 2^2 . Isso significa que foram realizados 4 ensaios diferentes em duplicatas com suas respectivas respostas para avaliar todas as combinações possíveis. Um ensaio extra, chamado de ponto central, também foi realizado a fim de verificar o erro experimental (12).

Os níveis, que determinam as condições de operação das variáveis de controle, estão identificados por nível inferior (-) e nível superior (+). O efeito será avaliado pelas mudanças na resposta, a qual é dada em termos de dureza total. As duas variáveis selecionadas foram a massa de CaCl_2 e a massa de Na_2CO_3 utilizadas. O experimento dito “ponto central” foi realizado tendo os parâmetros investigados valores correspondentes exatamente à metade do nível superior para o CaCl_2 e carbonato de sódio. Na **Figura 11** está representado um esquema gráfico resumido para o planejamento fatorial realizado. Na Tabela 3 é apresentada a matriz do planejamento fatorial realizado.

Com base nos resultados dos ensaios de referência, o ponto central para Na_2CO_3 é o valor de 0,6963 g. Como os ensaios de referência foram a reprodução por batelada do processo industrial, o nível inferior de CaCl_2 será o zero, uma vez que não se faz a adição de CaCl_2 na planta industrial.

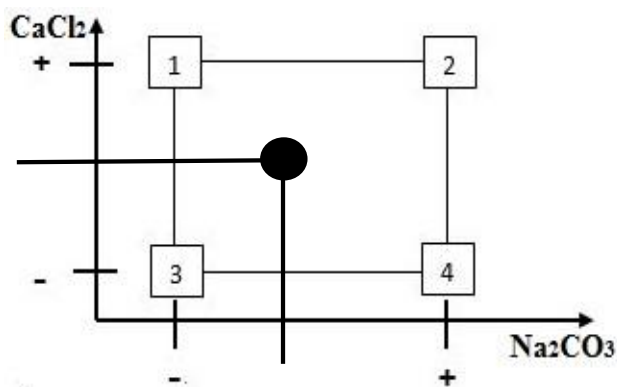


Figura 11 - Esquema gráfico representativo do planejamento fatorial realizado.

Os níveis superior e inferior de Na_2CO_3 foram definidos considerando que os resultados obtidos para o residual de carbonato de sódio nos ensaios de referência está abaixo do residual ideal na salmoura ao final do tratamento de 400 mg.L^{-1} de acordo com o manual de operação da planta (5) e de 300 a 1500 mg.L^{-1} de acordo com Elliott (4). Para atingir o valor de 400 mg.L^{-1} calculou-se que seria necessário $\pm 0,2 \text{ g}$ de Na_2CO_3 , o que equivale a $0,00188$ mols para mais a partir do ponto central definido como sendo o valor calculado no ensaio de referência, de $0,6963 \text{ g}$, assim o nível máximo fica em $0,8963 \text{ g}$ e o valor mínimo de $0,4963$, conforme **Tabela 4**.

Tabela 3 - Matriz do planejamento fatorial realizado, os sinais (-) e (+) representam os níveis inferior e superior, respectivamente.

Ensaio	CaCl_2	Na_2CO_3
1	+	-
2	+	+
3	-	-
4	-	+

Para determinar os níveis superior e inferior de CaCl_2 considerou-se que todo íon cálcio oriundo do CaCl_2 adicionado precipitará na forma de carbonato, consumindo assim uma quantidade equivalente de carbonato de sódio, que na ausência de CaCl_2 iria para o residual. Portanto, o valor estimado para o nível superior de CaCl_2 foi igual à metade da quantidade adicionada a mais de carbonato de sódio, ou seja, aproximadamente $0,001$ mols ($0,00188$

mols/2). A **Tabela 4** apresenta os valores definidos para os níveis inferior e superior de cada variável.

Tabela 4 - Níveis definidos para as variáveis “Teor de CaCl_2 ” e “Teor de Na_2CO_3 ” para planejamento fatorial, assim como a condição para o teor de NaOH.

Reagente	Unidade	Inferior	Central	Superior
CaCl ₂	(g)	0	0,0735	0,1470
	(mol)	0	0,00047	0,00094
Na ₂ CO ₃	(g)	0,4963	0,6963	0,8963
	(mol)	0,0047	0,0066	0,0085
NaOH	(g)	0,4096	0,4096	0,4096
	(mol)	0,0102	0,0102	0,0102

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ENSAIOS DE REFERÊNCIA

Nesta seção, serão apresentados os resultados dos ensaios de referência. Como discutido na seção 4.2.1, estes ensaios referem-se à reprodução em batelada da condição de operação da planta industrial em modo contínuo. Estes ensaios não apresentam a primeira etapa referente a adição de cloreto de cálcio, uma vez que esta não faz parte do processo industrial.

Os ensaios 11 e 12 são réplicas da condição definida inicialmente segundo os cálculos da Seção 4.2.1. Nestes ensaios, a duração de cada etapa (1ª e 2ª) foi de 1,72 h. Ao final de cada etapa obteve-se o valor de dureza total, cuja redução foi de 89,7 mgCa.L⁻¹, para 78,56 mgCa.L⁻¹ após adição de carbonato de sódio; e 5,47 mgCa.L⁻¹ após a adição de hidróxido de sódio. Se comparada com os valores obtidos na planta industrial de 18,07 mgCa.L⁻¹ a dureza obtida ao final dos ensaios 11 e 12 é muito menor. Provavelmente, isso pode ser explicado pelo fato de que o tempo de reação nos ensaios foi superestimado comparativamente com o que realmente ocorre na planta. Ao final dos ensaios obteve-se valores médios de residuais de NaOH e Na₂CO₃ iguais a 229,36 mg.L⁻¹ e 240,78 mg.L⁻¹, respectivamente. O residual de NaOH está bem próximo de 200 mg.L⁻¹ (5) sugerido pelo manual de operação da planta industrial, por outro lado o residual de Na₂CO₃ difere significativamente do valor de 400 mg.L⁻¹ (5) recomendado pelo manual de operação, porém relativamente próximo do limite inferior da faixa de 300 a 1500 mg.L⁻¹ relatada na literatura (4).

Para avaliar a pior condição de operação da planta em bancada, quando os tempos de reação são menores, foram realizados os ensaios 41 e 42, para os quais o tempo de reação após a adição de carbonato de sódio foi de 1 h, e após a adição de NaOH foram investigados os tempos de 30 min e 1 h. Os residuais médios de NaOH e Na₂CO₃ obtidos ao final do tempo de 1 h após a adição de hidróxido de sódio foram 211,59 mg.L⁻¹ e 261,91 mg.L⁻¹, respectivamente. Com respeito ao residual de NaOH, os ensaios reproduziram os resultados dos ensaios 11 e 12, próximos do valor recomendado e obtido na planta de 200 mg.L⁻¹ (5). Conclui-se assim que, com respeito a quantidade de NaOH utilizada, os ensaios reproduziram o valores de residuais de NaOH obtidos na planta. No entanto, a quantidade de Na₂CO₃ não foi suficiente para alcançar o residual recomendado.

Os resultados médios de dureza ao final dos ensaios com tempos de reação de 30 min e 1h após a adição de NaOH foram iguais a 28,41 mgCa.L⁻¹ e 16,55 mgCa.L⁻¹, respectivamente. Após 1 h da adição de NaOH, o teor de dureza alcançado em bancada reproduz o valor médio obtido em planta de 18,07 mgCa.L⁻¹.

Tabela 5 – Resultados obtidos e as condições experimentais de todos os ensaios de referência realizados para o tratamento de 2 L de salmoura bruta.

	Dureza Total da Salmoura Bruta				89,7 mgCa.L⁻¹			
	11	12	21	22	31	32	41	42
Massa de Na ₂ CO ₃ (g)	0,697	0,693	0,692	0,694	0,696	0,697	0,692	0,694
Massa de NaOH (g)	0,415	0,407	0,419	0,423	0,422	0,435	0,408	0,427
t ₂ (h)	1,72	1,72	1,72	1,72	1,72	1	1	1
t ₃ (h)	1,72	1,72	4	4	3	3	0,5/1*	0,5/1*
Residual de Na ₂ CO ₃ (mg.L ⁻¹)	254,75	226,8	250,21	288,32	267,76	253,34	258,06	265,76
Residual de NaOH (mg.L ⁻¹)	237,54	221,19	194,70	178,53	216,64	220,24	209,65	213,52
pH final	10,92	10,90	10,92	10,90	10,81	10,80	10,86	10,83
Dureza Total (mgCa.L ⁻¹) E2	78,03	79,08	NC	NC	NC	NC	NC	NC
Dureza Total (mgCa.L ⁻¹) E3	5,14	5,79	3,98	3,20	4,63	4,43	29,03/ 15,79	27,79/ 17,32

(*) Nestes ensaios o tempo de reação da terceira etapa foi testado em 0,5 h e em 1 h. NC: amostra não foi coletada no final da segunda etapa pois os demais ensaios não mostraram redução significativa de dureza total.

Considerando as características coloidais do Mg(OH)₂ formados a partir da adição de NaOH, foram investigados tempos de reação maiores que 1h para esta etapa. Na **Tabela 5** são apresentados os resultados para todos os tempos de reação investigados (ensaios 21 e 22; e ensaios 31 e 32). Os resultados confirmam que, dada as características do Mg(OH)₂ formado, são necessários tempos longos de reação para alcançar durezas finais tão baixas quanto ao valor médio de 3,59 mgCa.L⁻¹, muito menor que os resultados obtidos em planta. Embora esses

valores de dureza total da salmoura sejam excelentes para eletrolisadores de membrana tempos de reação tão longos (3 h e 4 h) são impraticáveis, tanto em bancada, quanto em uma planta industrial. Com relação aos residuais de Na_2CO_3 e NaOH , tanto para os ensaios 21 e 22, quanto para os ensaios 31 e 32, foram obtidos valores próximos dos residuais obtidos nos demais ensaios.

A **Tabela 5** sumariza os resultados obtidos para todos os ensaios realizados nessa etapa do trabalho, assim como os valores dos parâmetros empregados em cada um dos ensaios. Com base neste conjunto de resultados, definiu-se para os ensaios seguintes, em que foi investigado o efeito da presença de cloreto de cálcio, que o tempo de reação após a adição de carbonato de cálcio seria de 1 h, assim como após a adição de hidróxido de sódio, de modo que o tempo total de cada ensaio foi de 2 h.

5.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Uma vez que os ensaios 41 e 42 reproduziram os resultados da planta industrial em termos da dureza total da salmoura ao final do tratamento químico, o planejamento fatorial tem como objetivo investigar o efeito da presença de cloreto de cálcio na sedimentação de hidróxido de magnésio tendo como referência estes ensaios. Como já apresentado na Seção 4.2.3, as variáveis exploradas nesse planejamento foram o teor de carbonato de sódio e o teor de cloreto de cálcio para os tempos de reação definidos pelos ensaios de referência 41 e 42. Os resultados obtidos para os ensaios do planejamento fatorial experimental encontram-se na **Tabela 6**.

Na **Tabela 6** os ensaios estão identificados por um código de três letras, onde: **A** representa a primeira série dos ensaios, e **B** indica que o ensaio é uma duplicata; a segunda letra do código informa o nível da variável “teor de CaCl_2 ”; e a terceira letra indica o nível da variável “teor de Na_2CO_3 ”, sendo **I** para o nível inferior e **S** para o superior. Os ensaios para o ponto central foram realizados em triplicata e identificados por duas letras, sendo A, B e C para a identificação das réplicas, seguido de C, que o caracteriza como um ensaio do ponto central. Por exemplo, o ensaio **ASI** é um ensaio realizado nas seguintes condições: nível superior da variável “teor de CaCl_2 ”, e nível inferior da variável “teor de Na_2CO_3 ” e se trata do primeiro ensaio nessas condições. A réplica deste ensaio está identificada pelo código **BSI**. **Tabela 7** apresenta a matriz do planejamento realizado completa. Esta matriz apresenta a lista dos quatro ensaios realizados, assim como os valores das variáveis exploradas, juntamente com a resposta obtida. Como todos os ensaios foram realizados em duplicata, o número total de respostas é

igual a oito. A realização dos ensaios em duplicata permitiu a estimativa do erro experimental da resposta analisada.

Tabela 6 - Parâmetros experimentais de cada ensaio, e suas duplicatas, e os resultados obtidos, expresso em termos da dureza total (mgCa.L^{-1}).

		Massa de CaCl_2 (g)	Massa de Na_2CO_3 (g)	Massa de NaOH (g)	pH	Residual Na_2CO_3 (mg.L^{-1})	Residual NaOH (mg.L^{-1})	Dureza Total (mgCa.L^{-1})
1	ASI	0,147	0,494	0,403	11,58	114,02	200,35	15,22
	BSI	0,146	0,496	0,406	11,60	118,56	204,35	14,88
2	ASS	0,148	0,897	0,406	11,57	271,75	190,20	6,67
	BSS	0,147	0,895	0,405	11,58	260,78	195,43	6,02
3	AII	0	0,495	0,405	11,61	141,47	210,03	15,04
	BII	0	0,494	0,407	11,60	150,40	205,84	16,35
4	AIS	0	0,897	0,403	11,60	272,39	230,67	12,23
	BIS	0	0,896	0,403	11,59	280,42	241,54	13,32
Central	AC	0,075	0,696	0,406	11,59	205,87	204,87	11,95
	BC	0,074	0,695	0,404	11,62	208,65	210,54	12,46
	CC	0,075	0,696	0,408	11,60	201,34	206,32	11,84

Tabela 7 - Matriz do planejamento 2^2 completa.

Ensaio	CaCl_2 (g)	Na_2CO_3 (g)	Dureza Total (mgCa.L^{-1})			Média (mgCa.L^{-1})	Variância	Erro Padrão (mgCa.L^{-1})
1	0,1465	0,4950	15,22	14,88	-	15,05	0,0578	0,2404
2	0,1475	0,8960	6,67	6,02	-	6,35	0,2113	0,4596
3	0	0,4945	15,04	16,35	-	15,70	0,8581	0,9263
4	0	0,8965	12,23	13,32	-	12,78	0,5941	0,7707
Central	0,6960	0,0750	11,95	12,46	11,84	12,10	0,1094	0,3308

De acordo com a matriz de planejamento, na ausência de CaCl_2 , com o aumento da quantidade de Na_2CO_3 de 0,495 g para 0,897 g (de 3 para 4), a dureza final média diminui de $15,70 \text{ mgCa.L}^{-1}$ para $12,78 \text{ mgCa.L}^{-1}$, o que representa uma redução de $2,92 \text{ mgCa.L}^{-1}$. Por

outro lado, na presença de cloreto de cálcio, a dureza final média cai de 15,05 mgCa.L⁻¹ para 6,35 mgCa.L⁻¹, representando uma redução de 8,70 mgCa.L⁻¹. Este resultados indicam que o efeito do teor de carbonato de sódio depende do nível da variável teor de CaCl₂, mais especificamente, depende da presença ou não de cloreto de cálcio.

O efeito principal do teor de carbonato de sódio é a média dos efeitos sobre a dureza nos dois níveis da variável CaCl₂.

$$\text{Efeito Principal Na}_2\text{CO}_3 = \frac{(12,78 - 15,70) + (6,35 - 15,05)}{2} = - 5,81 \text{ mgCa.L}^{-1}$$

A princípio, este resultado mostra que a dureza total da salmoura diminui, em média, 5,81 mgCa.L⁻¹ quando a o teor de carbonato de sódio varia do seu nível inferior para seu nível superior.

Com relação a variável “teor de cloreto de cálcio”, a matriz de planejamento nos mostra que, com o teor de carbonato de sódio no nível inferior, o aumento do teor de cloreto de cálcio de 0 para 0,147 g, provoca uma redução na dureza total média de 15,70 mgCa.L⁻¹ para 15,05 mgCa.L⁻¹, ou seja, tem-se uma redução de 0,65 mgCa.L⁻¹ na dureza total ao final do tratamento da salmoura. A análise para o nível superior de carbonato de sódio, revela que com o aumento do teor de CaCl₂, a dureza total varia de 12,78 mgCa.L⁻¹ para 6,35 mgCa.L⁻¹, o que equivale a uma redução de 6,43 mgCa.L⁻¹. O efeito principal da variável teor de CaCl₂, calculado de forma análoga ao efeito principal do teor de carbonato de sódio, foi de - 3,54 mgCa.L⁻¹, que significa que em média a dureza total final cai 3,54 mgCa.L⁻¹ quando o teor de CaCl₂ passa de 0 para 0,147 g.

$$\text{Efeito Principal CaCl}_2 = \frac{(15,05 - 15,70) + (6,35 - 12,78)}{2} = - 3,54 \text{ mgCa.L}^{-1}$$

Se não houvesse interação entre as variáveis estudadas o efeito do teor de CaCl₂ seria o mesmo, independentemente do nível da variável carbonato de sódio. Da mesma forma, o efeito da variável carbonato de sódio seria independente do teor de CaCl₂. O efeito do teor de carbonato de sódio é - 2,92 mgCa.L⁻¹ na ausência de CaCl₂, e de -8,70 mgCa.L⁻¹ na presença de CaCl₂. Estatisticamente, o efeito de interação dessas duas variáveis é calculado a partir da metade da diferença entre esses valores:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{CaCl}_2 = \frac{-8,70 - (-2,92)}{2} = -2,89 \text{ mgCa.L}^{-1}$$

O resultado acima indica que a interação entre as variáveis é menos significativa comparada a resposta analisada dos efeitos individuais (isolados) das mesmas, mas ainda mostra redução do teor de dureza. O gráfico da **Figura 12** apresenta a representação gráfica dos resultados do planejamento realizado apresentados anteriormente e **Tabela 8** abaixo sumariza os efeitos principais e o de interação das variáveis exploradas.

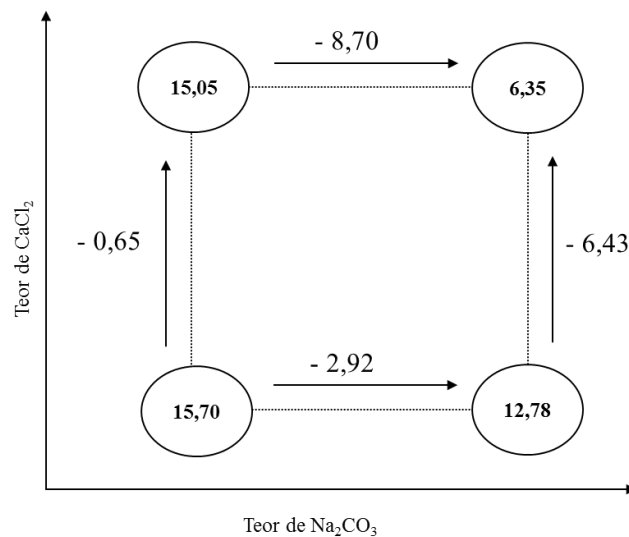


Figura 12. Representação geométrica dos resultados do planejamento fatorial realizado. Os valores nos vértices do quadrado são as respostas médias (dureza total).

Tabela 8. Efeitos calculados para o planejamento fatorial realizado, cujos resultados foram apresentados na Tabela 7.

Média Global	12,47 ± 0,93 mgCa.L⁻¹
Efeitos Principais	
Teor de Na ₂ CO ₃	-5,81 ± 0,464 mgCa.L ⁻¹
Teor de CaCl ₂	-3,54 ± 0,464 mgCa.L ⁻¹
Efeito da Interação	
Na ₂ CO ₃ x CaCl ₂	-2,89 ± 0,464 mgCa.L ⁻¹

O conjunto de resultados obtidos neste trabalho mostra que é possível reduzir significativamente a dureza total da salmoura bruta por meio da adição de cloreto de cálcio, desde que seja atendido o requisito com respeito à quantidade excedente de carbonato de sódio

adicionada. Pois a redução da dureza se dá muito provavelmente porque este excesso de carbonato de cálcio auxilia na sedimentação de hidróxido de magnésio recém formado em um processo puramente físico.

5.3 CUSTOS DE PRODUÇÃO

O melhor resultado para redução da dureza total na salmoura tratada foi obtido utilizando 0,8963 g de Na_2CO_3 e 0,1470 g de CaCl_2 . Com relação ao carbonato de sódio, este valor representa um aumento de 0,2 g sobre a quantidade calculada a partir dos parâmetros de operação da planta. Proporcionalmente, para o volume real de 58 m^3 tratado, tem-se a adição de $5,8 \text{ Kg.h}^{-1}$ de Na_2CO_3 . De forma análoga, a partir da quantidade usada para tratar 2 L de salmoura, tem-se que são necessários $4,26 \text{ Kg.h}^{-1}$ de CaCl_2 para tratar o volume de 58 m^3 . Portanto, a quantidade de Na_2CO_3 deveria ser aumentada em $139,2 \text{ Kg.dia}^{-1}$ e adicionada $102,3 \text{ kg.dia}^{-1}$ de CaCl_2 .

Considerando que os tempos de reação foram definidos a partir da condição de operação correspondente à produção máxima de 100 toneladas por dia de soda cáustica, foi calculado a relação entre as quantidades de reagente (Na_2CO_3 e CaCl_2) e a quantidade de soda produzida. Por tonelada de soda produzida, seria necessário 1,02 Kg de CaCl_2 , e um aumento de 1,39 Kg de Na_2CO_3 .

Com base nos valores apresentados acima, é possível estimar os custos de produção associados à adição de cloreto de cálcio e carbonato de sódio, tendo como base os valores de mercado de ambos os reagentes. A partir de valores médios de R\$ 910,00 por tonelada de Na_2CO_3 e R\$ 595,00 por tonelada de CaCl_2 , tem-se um custo de R\$ 1,26 por tonelada de NaOH produzida e R\$ 0,61 tonelada de NaOH produzida referente ao Na_2CO_3 e ao CaCl_2 respectivamente. Portanto, o custo total da adição de cloreto de cálcio e o aumento no teor de carbonato de sódio ao processo é de R\$ 1,87 por tonelada de NaOH produzida.

6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados para redução da dureza total foi possível avaliar que a adição cloreto de sódio à salmoura saturada é eficiente para a redução da dureza total de 89,7 mgCa.L⁻¹ para 6,35 mgCa.L⁻¹, desde que se tenha quantidade de carbonato de sódio suficiente para reagir com o excesso de íons cálcio. O aumento da fase sólida de carbonato de sódio facilita a sedimentação do hidróxido de magnésio, pois a fase sólida de carbonato servirá como “âncora” para as partículas de Mg(OH)₂ facilitando sua sedimentação.

Ao se considerar a avaliação dos custos adicionais este valor de R\$ 1,87 por tonelada de NaOH produzida na planta é bastante razoável, uma vez que representa uma redução da dureza total em 50 % com relação ao valor obtido ao final do tratamento primário, o que reduziria os custos com retrolavagem das colunas de troca iônica, assim como aqueles relacionados a interrupção da produção para troca/reparo de membranas das células eletrolíticas.

Embora, os ensaios na bancada por batelada foram bastante reprodutíveis na simulação do processo contínuo, uma próxima fase de testes na planta de produção é necessária para validar os efeitos da adição de cloreto de cálcio sobre a dureza total ao final do tratamento da salmoura.

REFERÊNCIAS

1. **Bergner, D.** Membrane cells for chlor-alkali electrolysis. Frankfurt: Journal of applied electrochemistry. 1982, Vol. 12.
2. **Shreve, N.R. e Junior, B.A.J.** Indústrias de Processos Químicos. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1997.
3. **O'Brien, Thomas F. Bommaraju, Tilak V. Hine Fumio.** Handbook of Chlor-Alkali Technology. s.l. : Springer, 1934.
4. **Elliot, D.** Primary Brine Treatment Operation. Cleaveland, Ohio: Eltech Chlorine/chlorate seminar technology bridge to the new millennium, 1999.
5. **CMPC, Celulose Riograndense.** Manual de Operação da Cloro-Soda. Guaíba : s.n., 2017.
6. **Burgot, J. L.** Dependence of the Solubility on the Solution's Ionic Strength and on the Presence of Common Ions: Superimposition of Several Precipitation Equilibria. Springer Science, 2012.
7. **Willey, J.** The Effect of Ionic Strength on the Solubility of an Electrolyte. Journal of Chemical Education, 2004, Vol. 81.
8. **Vogel, A. I.** Química Analítica Qualitativa. 1981.
9. **Carino, A. Testino, A. Andalibi, M. R. Pilger, F. Bowen, P.** Thermodynamic-Kinetic Precipitation Modeling. A Case Study: The Amorphous Calcium Carbonate (ACC) Precipitation Pathway Unravelled. Crystal Growth & Desing, 2017.
10. **Carvalho, M. J. H.** Uso de Coagulantes Naturais no Processo de Obtenção de Água Potável. 2008.
11. **A.A Benedetti-Pichler, Michael Cefola.** Warder's Method for the titration of Carbonates. [A. do livro] Harrison E Howe. Industrial and Engineering Chemistry. New York : American Chemical Society, 1939, Vol. 11, pp. 327-332.
12. **Cunico, M. M. Miguel, O. G. Zawadzki, S. F.** Planejamento Fatorial: Uma ferramenta estatística valiosa para definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. Curitiba: Visão Acadêmica, 2008, Vol. 9.
13. **Madaeni, S.S. Kazeni,V.** Treatment of saturated brine in chlor-alkali process using membranes. Separation and Purification Technology. 2008.
14. **Casas, S. Aladjem, C. Larrotcha, E. Gibert, O. Valderrama, C. Cortina, J. L.** Valorisation of Ca and Mg by-products from mining and seawater desalination brines for water treatment applications. J Chem Technol Biotechnol. 2014.

15. **Mullin, O. Sohnel. J.W.** Precipitation of Calcium Carbonate. London: Journal of Crystal Growth, 1982, Vol. 60.
16. **Söhnel, O.** Electrolyte crystal-aqueous solution interfacial tensions from crystallization data. J. Cryst. Growth, 1982, Vol. 57.
17. **Naterer, M. Rabbania. I. Dincer. G.F.** Experimental investigation of processing parameters and effectson chloralkali products in an electrolysis based chloralkali reactor. Chemical Engineering and Processing, 2014, Vol. 82.
18. **Walton, Alan G.** Nucleation of Crystals from Solution. Science, [s.d], Vol. 148.
19. **Amarall, L. F. Pandolfelli, R. Salomão, E. Frollini. V. C.** Mecanismo de hidratação do óxido de magnésio. São Paulo : Scielo. Cerâmica, 2007, Vol. 53.
20. **Gabelich., Anditya Rahardianto. Junbo Gao. Christopher J.** High recovery membrane desalting of low-salinity brackish water: Integration of accelerated precipitation softening with membrane RO. Journal of Membrane Science, 2007, Vol. 289.
21. **Rahardianto, A C. Brian, C. McCool, Y.** Accelerated desupersaturation of reverse osmosis concentrate by chemically-enhanced seeded precipitation. Los Angeles, Desalination, 2010, Vol. 264.
22. **Al-Hindi, George M. Ayoub. Ramez M. Zayyat. Mahmoud.** Precipitation softening: a pretreatment process for seawater desalination. Springer. Environ Sci Pollut Res, 2014.
23. **Zumdahl, Steven S.** Chemical Principles . New York, 2005.
24. **P.S., Syed Shabudeen.** Water Technology. Engenniring chemistry. 2010.
25. **Z.Amjad.** Kinetics of crystal growth of calcium sulfate dihydrate. Influence of polymer composition, molecular weight, and solution pH. Can. J. Chem, 1988, Vol. 66.
26. **F. Hine, T. Sugimori, S. Yoshizawa, and S. Okada.** s.l. : J. Chem. Soc. Jpm. Industrial Chemistry Section, 1959, Vol. 62.
27. **Di Bernardo, L e PÁDUA, V. L.** Método Comparativo do Tamanho dos Flocos Formados após a Coagulação Com Sulfato de Alumínio e Cloreto Férrico. XXVII Congresso Interamericano De Engenharia Sanitária Ambiental, 2000.
28. **Golterman, H. L., Clymo, R.S. e Ohnst, M.A.M.** Methods for Physical and Chemical Analysis of Fresh Waters. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 2nd, 1978, Vol. 8.