



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

**Tecnologia Mais Limpa Aplicada ao Tratamento de
Água em Sistemas de Resfriamento Abertos com
Recirculação**

César Augusto Pereira

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

Rio de Janeiro
Julho de 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

**Tecnologia Mais Limpa Aplicada ao Tratamento de Água em
Sistemas de Resfriamento Abertos com Recirculação**

César Augusto Pereira

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciências (M.Sc.), realizada sob a orientação do Professor Sérgio Machado Corrêa (DEQA/FAT/UERJ).

Rio de Janeiro
Julho de 2007

Dissertação de Mestrado: "Tecnologia Mais Limpa Aplicada ao Tratamento de Água em Sistemas de Resfriamento Abertos com Recirculação"

Autor: César Augusto Pereira

Orientador: Prof. Sérgio Machado Corrêa

Data da Apresentação: 23 de Julho de 2007

Aprovado por:

Prof. Sérgio Machado Corrêa
DEQA/FAT/UERJ

Prof. Fernando Benedicto Mainier
DEQ/EE/UFF

Prof. Fábio Merçon
IQ/UERJ

P436

Pereira, César Augusto

Tecnologia mais limpa aplicada ao tratamento de água em sistemas de resfriamento abertos com recirculação/
César Augusto Pereira –2007.

76f.

Orientador: Sérgio Machado Corrêa

Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Água - Teses. 2. Água - Resfriamento - Teses. 3. Água - Tratamento - Teses. I. Corrêa, Sérgio Machado. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química III. Título.

CDU – 620.197.3

Dedicatória

À minha esposa Linen e aos meus filhos, César, Eduardo e Vítor, pela compreensão e pelo incentivo dado durante todo o desenrolar deste trabalho.

Aos colegas e amigos do Departamento de Química e Ambiental da Faculdade de Tecnologia da UERJ, que insistentemente me incentivaram para que fizesse o curso de Mestrado em Química.

Agradecimentos

- À Clariant S.A. pela cessão da unidade de resfriamento e por ter colocado seu pessoal do setor de utilidades a nossa disposição para que os ensaios realizados fossem bem sucedidos.
- À Resende Águas pela realização das análises de águas, possibilitando que os resultados fossem confrontados com os obtidos no laboratório da Faculdade de Tecnologia.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

Tecnologia Mais Limpa Aplicada ao Tratamento de Água em Sistemas de Resfriamento Abertos com Recirculação

César Augusto Pereira
Julho de 2007

Orientador: Prof. Sérgio Machado Corrêa

Os estudos destinados à aplicação de uma tecnologia mais limpa ao tratamento de águas em sistemas de resfriamento abertos com recirculação resultaram no desenvolvimento de uma filosofia de tratamento baseada na busca de uma operação com ciclo de concentração ideal. Assim, por meio do controle do balanço material no sistema de resfriamento, seria alcançado um nível de concentração em que a água de circulação apresentaria, naturalmente e ao mesmo tempo, baixa tendência à corrosão do ferro e baixa tendência à formação de incrustação de carbonato de cálcio. O tratamento com inibidores de corrosão e de formação de depósitos seria apenas complementar e, conseqüentemente, reduzido o emprego de produtos químicos para o condicionamento da água. O presente trabalho procura demonstrar que o critério de tratamento baseado apenas no índice de estabilidade não leva em conta o fato de que as espécies solúveis em água não se concentram de uma mesma forma, principalmente como decorrência de reações de conversão envolvendo o íon bicarbonato e de precipitação do íon cálcio. Como suporte desse trabalho, foram realizados ensaios de campo em um sistema de resfriamento aberto com recirculação em operação normal, porém sem tratamento químico da água. Foi possível, desse modo, observar a variação da concentração de cada espécie crítica presente na água com a vazão de descarga efetuada. Os resultados obtidos e o estudo realizado mostram que a metodologia tradicional pode apresentar desvios da realidade que podem comprometer a qualidade do tratamento, obrigando o emprego de maiores concentrações de produtos químicos para condicionamento da água, contrariando, assim, o próprio propósito original de execução de um tratamento dentro dos princípios de uma produção mais limpa. Este trabalho procura, ainda, salientar a importância qualitativa e quantitativa das espécies presentes, na água de reposição, na qualidade do tratamento, alertando que o emprego de reúso de água, como reposição de um sistema de resfriamento, deve ser criteriosamente analisado, pois uma água de má qualidade pode tornar o tratamento interno impraticável, exigindo a execução de um tratamento prévio muitas vezes inviável do ponto de vista econômico e causador de impacto ambiental.

Abstract of Dissertation presented to the Programa de Pós-graduação em Química of Instituto de Química of Universidade do Estado do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

Cleaner Technology Applied to Water Treatment in Open Recirculating Cooling Systems

César Augusto Pereira
July 2007

Dissertation Supervisor: Prof. Sérgio Machado Corrêa

The studies for the use of cleaner technology to water treatment in open recirculating systems lead to the development of a treatment philosophy based on the search of an operation with ideal cycle of concentration. In this way, the material balance control in the cooling system, would be reached a concentration level which the circulating water exhibit naturally, and at the same time, low iron corrosion tendency and low calcium carbonate scale formation. The treatment using corrosion and deposit formation inhibitors would be only a complement, reducing the chemicals addition for the water conditioning. The present work intends to demonstrate that the treatment criteria based only on the stability index do not consider the fact that water-soluble species do not concentrate by the same way, mainly due to conversion reactions involving the carbonate ion and the calcium ion precipitation. To support this work, field tests were done in an open recirculating cooling system during its normal operation, without water chemical treatment. It was possible to observe the concentration variation of each critical species present in the water with blow-down flow rate. The obtained results and the study done showed that the traditional methodology can present deviations from the true values, which may affect the water treatment quality, leading to the use of higher concentration of chemical products for the water conditioning, in an opposite way of the original purpose for the treatment execution within the principles of a cleaner production. This work also emphasize the qualitative and quantitative species relevance, present at the make-up water, on the treatment quality, advising that the water reuse as make-up of a cooling system should be criteriously analyzed, because a low quality water can lead to an impracticable internal treatment, demanding a previous treatment many times economically unviable and causing environmental impacts.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Resumo histórico	17
1.2. Panorama atual	18
1.3. Tratamentos com base no índice de estabilidade	19
1.4. Experiência do autor da dissertação	20
2. OBJETIVO	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1. Sistemas de Resfriamento Abertos com Recirculação de Água (SRAR).....	22
3.1.1. Vazão de perda por evaporação.....	23
3.1.2. Vazão de perda por arraste de gotículas	25
3.1.3. Vazão de descarga de fundo	25
3.1.4. Outras perdas de fase líquida.....	26
3.2. Ciclo de concentração.....	26
3.3. Balanços de massa em sistemas de resfriamento abertos com recirculação	26
3.3.1. Determinação da vazão de descarga.....	27
3.3.2. Vazão de reposição.....	28
3.3.3. Dosagem contínua de produtos de tratamento.....	29
3.4. Problemas ocorrentes nos SRAR.....	30
3.4.1. Depósitos	31
3.4.2. Corrosão	33
3.4.2.1. Corrosão generalizada	33
3.4.2.2. Corrosão localizada	34
3.4.3. Desenvolvimento microbiano.....	35
3.5. Índices de estabilidade.....	39
3.5.1. Determinação do pH de saturação (pH _s).....	40
3.5.2. Índice de Langelier (I _L)	46
3.5.3. Índice de Ryznar (I _R)	46
3.5.4. Índice de Puckorius (I _P).....	47
3.6. Determinação do ciclo de concentração ideal	49
3.7. Tecnologia mais limpa aplicada a um SRAR.....	50

4. METODOLOGIA	52
4.1. Equipamento empregado nos testes.....	52
4.2. Métodos utilizados na determinação dos parâmetros analíticos	56
4.2.1. Determinação do pH.....	56
4.2.2. Determinação da condutividade	57
4.2.3. Determinação das alcalinidades total (A_T) e parcial (A_P)	57
4.2.4. Determinação da dureza de cálcio (D_{Ca})	57
4.2.5. Determinação de cloreto.....	58
4.3. Ensaio com corpo de prova	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1. Resultados das análises de águas.....	59
5.2. Influência da temperatura na conversão de bicarbonato em carbonato.....	60
5.3. Confirmação dos prováveis dados do sistema.....	67
5.4. Resultados do ensaio com corpo de prova	69
5.5. Comentários sobre o ensaio com o corpo de prova.....	70
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	72
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

Lista de Figuras

Figura 1 – Vazões em um sistema de resfriamento aberto com recirculação de água.	23
Figura 2 – Interligação entre os diferentes problemas	30
Figura 3 - Esquema de um condensador evaporativo.....	53
Figura 4 – Vista externa do condensador evaporativo	54
Figura 5 – Vista da bomba de circulação e da tubulação que conduz a água aos borrifadores.....	55
Figura 6 – Região da bacia onde as amostras de água de circulação foram coletadas.....	56

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Variação da vazão de reposição (R) com o ciclo de concentração (x).....	29
Tabela 2 – Análise de água industrial empregada como reposição em um SRAR	43
Tabela 3 – Variação do índice de Puckorius com o ciclo de concentração.....	49
Tabela 4 – Água de circulação (AC) e vazão de descarga (D) empregada	59
Tabela 5 – Variação de diferentes parâmetros nas águas de reposição (R) e circulação (AC)	59
Tabela 6 – Ciclos de concentração (x) de parâmetros para diferentes vazões de descarga	60
Tabela 7 – Dados termodinâmicos para a reação de conversão de bicarbonato em carbonato e dióxido de carbono, em meio aquoso.	61

Lista de Gráficos

Gráfico 1 – Variação do percentual de HXO (X = Cl, Br) disponível com o pH (Betz, 1991).....	37
Gráfico 2 – Variação das tendências incrustante ou corrosiva com o índice de Puckorius (Dantas, 1988 – adaptado pelo autor).....	48
Gráfico 3 – Variação do ciclo de concentração com a vazão de descarga.....	60

Lista de Abreviaturas

SRAR – sistema(s) resfriamento aberto(s) com recirculação de água

AC – água de circulação

E – vazão de perda por evaporação

Q – vazão de circulação

A – vazão de arraste de gotículas

D – vazão de descarga

P – vazão de outras perdas de fase líquida

R – vazão de reposição

L – vazão de perda total de fase líquida

f_A – fator de perda por arraste de gotículas

f_E – fator de perda por evaporação

SD – sólidos dissolvidos

SS – sólidos em suspensão

x – ciclo de concentração

c_L – concentração da espécie considerada na água de circulação

c_R – concentração da espécie considerada na água de reposição

c_E – concentração da espécie considerada na fase evaporada

d – dosagem de produto

K_2 – 2ª constante de dissociação do H_2CO_3

K_{PS} – constante de produto de solubilidade do $CaCO_3$

pH_S – pH de saturação

pH_{eq} – pH equivalente

A_T – alcalinidade total

A_P – alcalinidade parcial

D_{Ca} – dureza de cálcio

A_0 – alcalinidade resultante da contribuição de outras espécies

K_W – produto iônico da água

I – força iônica

C – condutividade

I_L – índice de Langelier

I_R – índice de Ryznar

I_P – índice de Puckorius

c_A – concentração de alcalinidade (ppm CaCO_3)

c_{Ca} – concentração de Ca^{2+} (ppm CaCO_3)

TR – tonelada de refrigeração

θ_e – taxa de corrosão uniforme, em perda de espessura

ρ - massa específica

S – área do corpo de prova

L_0 – vazão de perda de fase líquida com descarga fechada

Parte desta Dissertação foi apresentada no seguinte evento:

- **XXX Encontro da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia – SP, sob o título:

Tecnologia mais limpa aplicada a sistemas de resfriamento abertos com recirculação de água

1. INTRODUÇÃO

1.1. Resumo histórico

Os sistemas abertos de resfriamento com recirculação de água são largamente empregados em instalações industriais e prediais para diminuição da temperatura de fluidos ou para condensação de gases. A parte central desses sistemas é um trocador de calor evaporativo, normalmente uma torre de resfriamento ou um condensador evaporativo, onde a evaporação de pequena parte da água remove calor da imensa maioria das gotículas que permanece em fase líquida, reduzindo a temperatura da água de circulação.

Os principais problemas ocorrentes nesses sistemas e que exigem tratamento químico da água de circulação são os processos corrosivos, a formação de depósitos em geral e o desenvolvimento de microrganismos, estando esses problemas, normalmente, interligados.

Até meados da década de setenta, no século passado, os tratamentos à base de formulações contendo os íons cromato (CrO_4^{2-}) e zinco (Zn^{2+}), em meio ácido, eram os preferidos por sua facilidade de execução e pela indiscutível eficiência na proteção anticorrosiva, com formação de películas passivantes anódica e catódica, e na prevenção da formação da incrustação calcária, decorrente do meio ácido utilizado. A possibilidade do emprego de cloração de forma eficiente, graças ao pH favorável à formação do ácido hipocloroso (HClO), aliado ao poder microbiocida do próprio íon cromato, garante uma ação bastante satisfatória na prevenção do desenvolvimento de algas, fungos e bactérias.

O foco dos tratamentos era restrito aos seus aspectos técnicos e econômicos. Os íons cromato e zinco, em concentrações elevadas, estavam presentes nas descargas de fundo executadas na bacia do trocador de calor evaporativo e em outras perdas de fase líquida, sem que houvesse qualquer preocupação com o tratamento dessas correntes, sendo as implicações de ordem ambiental praticamente desprezadas. Não foram poucos os casos de contaminação de aquíferos subterrâneos pelos íons cromato e zinco, com sérios danos ao meio ambiente.

As restrições, do ponto de vista ambiental, ao emprego de formulações cromatadas, a partir do final da década de setenta, forçaram a busca de alternativas. Inicialmente, foram empregadas formulações à base de polifosfatos, e posteriormente à base de fosfonatos, associados aos sais de zinco, para inibição do desenvolvimento de processos corrosivos uniformes e da formação de depósitos provenientes de sais de dureza.

O íon zinco ainda permanece presente em diversas formulações até os dias atuais, embora em menores concentrações, em conformidade com as normas ambientais vigentes.

A execução dos tratamentos passou a exigir maiores cuidados devido a fatores de ordem técnica, tais como:

- Possibilidade de conversão dos polifosfatos e fosfonatos em ortofosfatos que, além de nutrientes para o desenvolvimento microbiano, são formadores de depósitos quando combinados aos íons de dureza presentes na água;
- Operação em faixa de pH mais elevada (7,2 a 7,8), exigindo maiores cuidados na prevenção da incrustação calcária e maior consumo de cloro ativo, gerando, por sua vez, maior conversão dos polifosfatos e de certos tipos de fosfonatos em ortofosfatos.

As formulações foram sendo progressivamente aperfeiçoadas, ao longo da década de oitenta, sobretudo com o emprego de terpolímeros dispersantes, capazes de manter ortofosfatos e outras espécies pouco solúveis no estado coloidal, de forma não aderente às paredes metálicas de equipamentos e tubulações.

Para reforço da cloração, passaram a ser empregados, com maior frequência, agentes microbiocidas não-oxidantes, alguns deles causadores de danos ambientais, como no caso dos fenóis clorados. Por outro lado, passou a ser mais comum a utilização de substâncias dispersantes de limo microbiano para permitir que os agentes microbiocidas não-oxidantes e os produtos portadores de cloro ativo pudessem melhor acessar as populações de bactérias encapsuladas.

A seleção de microbiocidas eficientes e ambientalmente compatíveis tem sido alvo de constantes estudos e aprimoramentos que vêm sendo desenvolvidos até o momento atual.

Assim, pode ser observado que, até o início da década de noventa, o foco dos tratamentos de água nos sistemas abertos com recirculação estava dirigido para a natureza dos produtos químicos utilizados, pelo menos por parte das grandes empresas responsáveis por esses tratamentos.

1.2. Panorama atual

A partir de meados da década de noventa, tornaram-se frequentes as associações por meio de fusões ou acordos de parceria entre empresas responsáveis pelo tratamento químico e as de fornecimento de equipamentos para sistemas abertos de resfriamento, tais

como as fabricantes de torres de resfriamento, trocadores de calor, filtros e algumas que eram, até então, concorrentes das primeiras em diversas oportunidades.

O objetivo era o de atuar com menores custos e somando esforços, alcançando o mercado de forma mais globalizada. O foco do tratamento deixava de ser a seleção de produtos, dirigindo-se para uma melhor qualidade na prestação de serviços, de modo a atender às necessidades dos clientes, não apenas nos aspectos técnico e econômico, mas, também no âmbito das exigências de ordem ambiental, visando contribuir para a consecução de uma produção mais limpa.

Foram reativados e aprimorados estudos científicos, iniciados na década de trinta, procurando operar os sistemas de resfriamento abertos com recirculação, de modo que a água circulante apresentasse naturalmente, por meio de uma concentração ideal, uma baixa tendência à corrosão de metais ferrosos e à formação de incrustação calcária, segundo um procedimento conhecido como tratamento de água com base no índice de estabilidade.

Os produtos químicos deixavam de ser a essência, passando a serem coadjuvantes, embora ainda importantes, do processo de tratamento.

1.3. Tratamentos com base no índice de estabilidade

Esses tratamentos levam em conta as concentrações de algumas espécies presentes na água de circulação, como os íons cálcio e bicarbonato, para avaliação dos denominados pH de saturação e pH equivalente. A partir desses parâmetros, obtém-se um índice de estabilidade ideal para a água do sistema. Nessa condição, o meio aquoso, tendo suas tendências corrosiva e incrustante reduzidas, passaria a exigir um mínimo de adição de produtos químicos para seu tratamento, com estes atuando apenas de modo a complementar um condicionamento mais global, baseado em um adequado balanço material do sistema.

Os métodos de cálculo usualmente empregados pelas empresas especializadas em tratamento consideram que a concentração de uma dada espécie na água de circulação é igual a presente na água de reposição multiplicada por um fator, conhecido como ciclo de concentração, que pode ser estabelecido, em grande parte dos casos, por meio da execução de um controle criterioso das perdas de fase líquida do sistema.

Entretanto, esses métodos, adequados quando os cálculos são aplicados às espécies solúveis em geral, falham freqüentemente em relação ao íon bicarbonato por não

considerarem variáveis importantes, como os diferentes níveis de temperatura ao longo do sistema, e que influem diretamente nos equilíbrios bicarbonato-dióxido de carbono e bicarbonato-carbonato, em meio aquoso.

1.4. Experiência do autor da dissertação

O autor exerceu as funções de engenheiro de projeto em uma empresa multinacional de consultoria e projetos, de 1973 a 1975, tendo sido responsável pela elaboração e revisão dos fluxogramas de utilidades e das folhas de dados referentes aos equipamentos envolvidos, bem como pela avaliação das respectivas propostas técnicas e comerciais de fornecedores desses equipamentos, vindo daí sua experiência inicial com especificações relativas a sistemas de resfriamento.

Entre os anos de 1975 e 1978, foi gerente de área (Bahia e Sergipe) da empresa líder de mercado na área de tratamento de águas industriais, tendo acompanhado o início e a execução dos condicionamentos de água em sistemas de resfriamento abertos com recirculação em diversas empresas, sobretudo nas de primeira geração do Pólo Petroquímico de Camaçari.

Em 1982, assumiu as funções de gerente da divisão de tratamento de águas em uma empresa que não possuía maior tradição nessa área, tendo sido, portanto, o responsável pela implantação da divisão, incluindo sua organização, elaboração de toda literatura técnica pertinente, treinamento da equipe técnica de vendas e de apoio, e divulgação de produtos e serviços prestados junto aos clientes potenciais. Com a expansão do número de clientes da empresa, que chegou a posição de destaque entre as especializadas em tratamento de águas, o autor foi promovido, em 1984, a gerente de serviços técnicos, passando a atuar em outras linhas de produtos, além dos destinados aos condicionamentos de águas.

Posteriormente, em 1986, passou a ser consultor da mesma companhia, na área de tratamentos de águas, tendo constituído uma empresa para esse fim, que continua atuando no mesmo setor de atividades até os dias atuais, tendo oferecido serviços a muitos outros clientes, sobretudo no campo dos condicionamentos de águas em sistemas de utilidades.

2. OBJETIVO

A presente dissertação pretende desenvolver um estudo que permita verificar a validade de procedimentos normalmente empregados pelas empresas responsáveis pelo projeto de tratamento de água em sistemas de resfriamento abertos com recirculação.

A aceitação pura e simples de que todas as espécies dissolvidas na água de circulação têm suas concentrações, presentes na corrente de reposição, igualmente multiplicadas por um mesmo fator ou ciclo de concentração, visando minimizar o emprego de produtos químicos, reduzindo custos e objetivando trabalhar segundo um procedimento inserido no conceito de tecnologia mais limpa, pode conduzir a programas de tratamento com incorreções, forçando a adoção de medidas complementares, envolvendo até mesmo a utilização de maiores dosagens de produtos de tratamento. Assim, fica contrariado o próprio objetivo implícito na execução de um condicionamento com emprego de um processo mais limpo, de acordo com a filosofia de intervenção no processo (*in plant process*), segundo as atuais tendências de ordem ambiental.

O estudo desenvolvido objetiva deixar claro, ainda, a importância da qualidade da água de reposição na elaboração de um projeto de tratamento adequado e que nem sempre as condições operacionais vigentes permitem que um sistema trabalhe de acordo com um ciclo de concentração tido como ideal, exigindo que levantamentos prévios dos dados operacionais sejam realizados de modo mais completo e esclarecedor.

Em resumo, este trabalho pretende servir como contribuição no sentido do aperfeiçoamento dos projetos de tratamento de água de sistemas abertos com recirculação, abordando aspectos de ordem técnica e econômica, e com ênfase nas implicações que permitam a execução de ações mais corretas e seguras do ponto vista ambiental.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Sistemas de Resfriamento Abertos com Recirculação de Água (SRAR)

São sistemas onde a água circula por um trocador de calor evaporativo, promove o resfriamento de um fluido ou do próprio equipamento, ou a condensação de um gás, sendo recirculada, em sua maior parte. Esse procedimento reduz drasticamente o consumo de água e energia, em comparação com os sistemas de resfriamento abertos de uma só passagem, onde a água de circulação, após as sucessivas trocas térmicas, é totalmente devolvida à fonte original.

Entre os sistemas de resfriamento abertos com recirculação, os mais comuns são os que utilizam uma torre de resfriamento como trocador de calor evaporativo, embora os condensadores evaporativos e as piscinas de aspersão de gotículas (*spray ponds*) funcionem de forma semelhante, em relação aos balanços materiais e de energia referentes ao sistema de resfriamento como um todo.

Em uma torre de resfriamento ocorre evaporação de uma pequena parte da vazão de circulação, resultando na perda de calor sensível por parte da vazão de água que não foi evaporada e, conseqüentemente, em queda de temperatura dessa corrente.

A ocorrência de perda de água por evaporação produz uma elevação das concentrações das espécies dispersas no meio aquoso circulante, fazendo com que os sistemas abertos com recirculação sejam concentradores da água de circulação.

Além da perda por evaporação, observam-se perdas de fase líquida pelo arraste de gotículas ou pelas descargas de fundo na torre de resfriamento, podendo ocorrer outras perdas, geralmente indesejáveis, como transbordamento na bacia da torre, vazamentos ou usos indevidos da água de circulação, ao longo do sistema.

A vazão de água de reposição deve ser igual à soma das perdas por evaporação e de fase líquida ocorridas.

O ciclo de concentração é e relação entre as concentrações de uma dada espécie na água de circulação e na água de reposição (Roques, 1995).

A Figura 1 mostra, de forma esquemática, as diversas vazões mássicas das correntes envolvidas em um sistema de resfriamento aberto com recirculação de água.

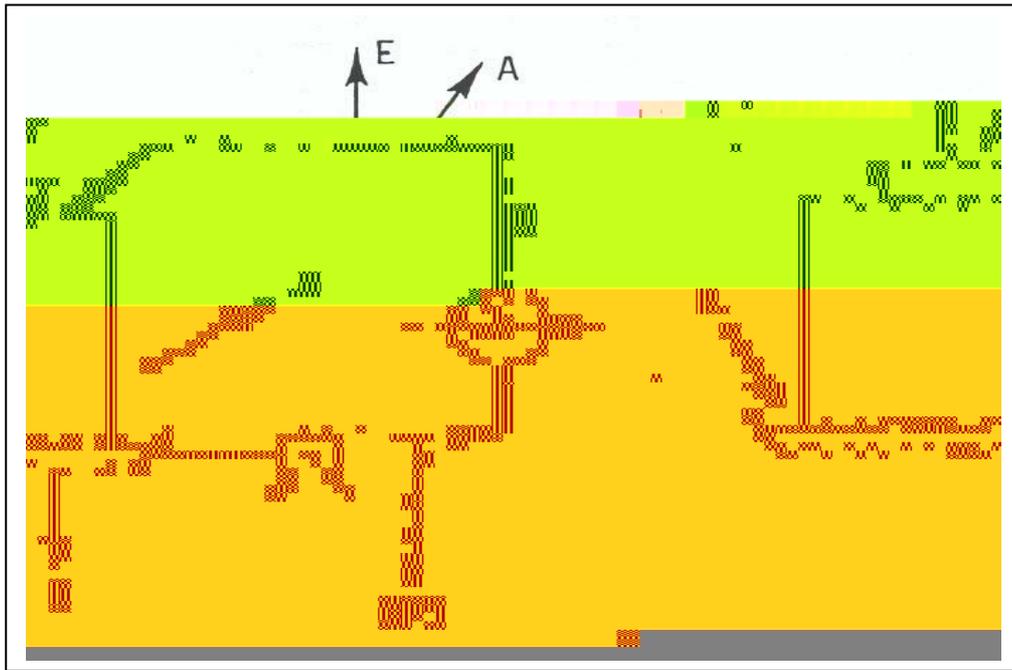


Figura 1 – Vazões em um sistema de resfriamento aberto com recirculação de água.

Onde:

Q - vazão de circulação

E - vazão de perda por evaporação

A - vazão de perda por arraste de gotículas

D - vazão de descarga de fundo

P - vazão correspondente a outras perdas de água líquida

R - vazão de água de reposição

Assim, a vazão de perdas totais de fase líquida (L) pode ser traduzida pela Equação 1:

$$L = A + D + P \quad \text{Equação 1}$$

Consequentemente, a vazão de água de reposição (R), necessária à compensação de todas as perdas, será dada pela Equação 2:

$$R = E + L \quad \text{Equação 2}$$

3.1.1. Vazão de perda por evaporação

O calor latente necessário à evaporação de pequena parte (E) da água de circulação pode ser considerado como igual ao calor sensível perdido pelas gotículas da corrente que não foi vaporizada (Q – E), segundo a Equação 3:

$$E \cdot \Delta H_v = (Q - E) \cdot c \cdot \Delta T$$

Equação 3

Onde:

ΔH_v - entalpia (calor) específica latente de vaporização da água ($2,42 \cdot 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}$)*

c - calor específico sensível da água ($4,18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)

ΔT - queda de temperatura da água na torre ($^\circ\text{C}$)

* referida a 25°C

Logo, tem-se:

$$E \cdot 2,42 \cdot 10^3 = (Q - E) \cdot 4,18 \cdot \Delta T$$

$$E = 1,73 \cdot 10^{-3} \cdot (Q - E) \cdot \Delta T$$

$$E \cdot (1 + 1,73 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta T) = 1,73 \cdot 10^{-3} \cdot Q \cdot \Delta T$$

Como as quedas de temperatura variam geralmente entre 5°C e 20°C , a segunda parcela no fator entre parênteses, no primeiro membro, pode ser desprezada. Assim, tem-se:

$$E = 1,73 \cdot 10^{-3} \cdot Q \cdot \Delta T$$

Equação 4

A Equação 4 leva em conta apenas as trocas de calor sensível da vazão da corrente não vaporizada e calor latente da vazão evaporada, fornecendo um valor aproximado da perda de água por evaporação em uma torre de resfriamento. Valores mais exatos podem ser obtidos, levando-se em consideração fatores como a temperatura do ar e sua umidade relativa, entre outros, segundo a equação de Thomas-Eaton (Dantas, 1988). Entretanto, os valores calculados com o emprego da Equação 4 fornecem resultados satisfatórios para países de clima tropical.

É importante observar, ainda, que o valor da perda por evaporação de projeto muitas vezes não corresponde ao valor real, já que o sistema pode estar operando sem sua carga térmica plena, isto é: a queda de temperatura, na torre de resfriamento, pode ser menor que a de projeto, implicando uma diminuição da perda por evaporação.

No caso dos condensadores evaporativos, onde a água é borrifada, para condensação de um gás que circula no interior de tubos, ocorre uma vaporização adicional

decorrente da troca térmica entre a água de resfriamento ou de condensação e o gás. Assim, o fator de perda por vaporização (f_E) incluirá essa vaporização adicional, podendo alcançar valores maiores, chegando a $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (Creder, 1985).

3.1.2. Vazão de perda por arraste de gotículas

Esta perda, provocada principalmente pelo arraste de gotículas por parte da corrente evaporada, e também conhecida como perda por respingos, é inevitável, embora possa ser reduzida com o emprego de dispositivos adequados, como os eliminadores de gotículas.

A perda por arraste pode ser estimada por meio da Equação 5:

$$A = f_A \cdot Q \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

A - vazão de perda por arraste

Q - vazão de circulação

f_A - fator de perda por arraste, variando geralmente entre $5,0 \cdot 10^{-4}$ e $3,0 \cdot 10^{-3}$. (Betz, 1991)

No caso mais freqüente de torres de resfriamento de tiragem induzida mais modernas, o fator de perda por arraste (f_A) oscila entre 1,0 e $2,0 \cdot 10^{-3}$. Esses valores chegam a valores bem mais elevados ($2,0 \cdot 10^{-2} < f_A < 3,0 \cdot 10^{-2}$), no caso das piscinas de aspersão, e a valores bem inferiores ($5,0 \cdot 10^{-4} < f_A < 1,5 \cdot 10^{-3}$), para torres herméticas e condensadores evaporativos (Kemmer, 1998).

3.1.3. Vazão de descarga de fundo

Como decorrência da perda por evaporação na torre de resfriamento, os sistemas abertos com recirculação são concentradores da água, produzindo aumento nos teores de sólidos dissolvidos (SD) e sólidos em suspensão (SS) presentes na água de circulação.

As presenças em altas concentrações de SD e SS podem acarretar sérios problemas operacionais relacionados, como a formação de depósitos incrustantes e sedimentares.

A necessária desconcentração da água do sistema é realizada, principalmente, pela execução de descargas de fundo na bacia da torre, podendo ser procedida de forma intermitente ou contínua, para a manutenção de um nível de concentração adequado.

c_E - concentração da espécie na vazão de perda por evaporação

c_L - concentração da espécie na vazão de perdas líquidas ou na água de circulação

Como a espécie considerada é não-volátil, sua concentração na fase vapor é nula e a Equação 7 pode ser simplificada:

$$\begin{aligned}c_E &= 0 \\C_R \cdot R &= C_L \cdot L \\ \frac{c_L}{c_R} &= \frac{R}{L} \\ x &= \frac{R}{L}\end{aligned}$$

Ou, com base na Equação 2:

$$x = \frac{E + L}{L} \quad \text{Equação 8}$$

Ou, ainda:

$$L = \frac{E}{x - 1} \quad \text{Equação 9}$$

3.3.1. Determinação da vazão de descarga

Com apoio nas equações 1 e 9, observa-se que o ciclo de concentração (x) pode ser controlado pela vazão de descarga de fundo (D), como apresentado na Equação 10:

$$\begin{aligned}A + D + P &= \frac{E}{x - 1} \\ D &= \frac{E}{x - 1} - A - P\end{aligned} \quad \text{Equação 10}$$

Com efeito, para um sistema com perda por evaporação (E) de $36,0 \text{ t h}^{-1}$, perda por arraste (A) igual a $3,0 \text{ t h}^{-1}$ e outras perdas de fase líquida (P) nulas, que opere idealmente com ciclo de concentração (x) igual a 7,0 (sete), o objetivo poderá ser alcançado com o emprego de uma vazão de descarga (D) de $3,0 \text{ t h}^{-1}$, com base na Equação 10:

$$D = \frac{36,0}{7,0-1} - 3,0 - 0 \quad \Leftrightarrow \quad D = 3,0 \text{ t h}^{-1}$$

Entretanto, dependendo da vazão das outras perdas de fase líquida ou perdas indesejáveis (P), pode ser impraticável uma operação com o ciclo de concentração desejado por meio do controle da descarga de fundo (D). Essa situação ocorre quando a vazão de perdas de fase líquida indesejáveis é de tal ordem que conduziria a uma vazão de descarga com valor negativo, caracterizando uma condição tecnicamente inviável, visto que o caso extremo é aquele em que a operação se processa com descarga fechada ou com vazão de descarga nula.

3.3.2. Vazão de reposição

A vazão de água de reposição (R), necessária a suprir todas as perdas (de fase vapor e de fase líquida) ocorridas no sistema, pode ser expressa em função da vazão de perda por evaporação (E) e do ciclo de concentração (x), com base nas Equações 2 e 9:

$$R = E + L$$

$$R = E + \frac{E}{x-1}$$

$$R = E \cdot \frac{x}{x-1}$$

Equação 11

Pela Equação 11, pode ser observado que um aumento do ciclo de concentração conduz a uma diminuição da vazão de água de reposição e uma redução do consumo de energia de bombeamento, fato este que é bastante significativo para valores baixos do ciclo de concentração.

Para valores mais elevados do ciclo de concentração (x), a relação $x/(x-1)$ irá progressivamente tendendo para um valor próximo de 1,0 (um), com a vazão de reposição (R) ficando cada vez mais próxima da vazão de perda por evaporação (E).

Considerando uma vazão de perda por evaporação (E) de $36,0 \text{ t h}^{-1}$, a variação da vazão de reposição (R) com o ciclo de concentração (x) pode ser observada pelos valores fornecidos pela Tabela 1.

Tabela 1 – Variação da vazão de reposição (R) com o ciclo de concentração (x)

Ciclo de Concentração (x)	Vazão de Reposição (R), t h ⁻¹
2,00	72,0
3,00	54,0
4,00	48,0
5,00	45,0
6,00	43,2

Conforme pode ser observado pelos valores contidos na Tabela 1, a vazão de água de reposição diminui à medida que o ciclo de concentração aumenta. Entretanto, a diminuição é cada vez menor, em termos relativos, tendendo a atingir valores progressivamente mais próximos da vazão de perda por evaporação (36,0 t h⁻¹).

3.3.3. Dosagem contínua de produtos de tratamento

Produtos de tratamento como inibidores de corrosão, inibidores da formação de depósitos e agentes microbiocidas não-oxidantes, em regime de manutenção, são geralmente adicionados à água do sistema de forma contínua, por meio de bomba dosadora ou de outro equipamento adequado.

Como os produtos são normalmente não voláteis, sua dosagem (d) é feita com base na vazão de perda total de fase líquida (L), para uma dada concentração (c_L) recomendada na água de circulação, como mostrado na Equação 12:

$$d = c_L \cdot L$$

$$d = c_L \cdot \frac{E}{x-1} \quad \text{Equação 12}$$

Como a vazão de perda por evaporação (E) é uma constante, para uma determinada carga térmica, a dosagem (d) de produto de tratamento pode ser reduzida, de forma considerável, com a elevação do ciclo de concentração (x).

Entretanto, como nem sempre é possível uma operação com o ciclo de concentração ideal, devido à existência de perdas de fase líquida superiores às normalmente previstas, não raras vezes o consumo de água de reposição e de produtos químicos é consideravelmente mais alto que o inicialmente projetado.

Portanto, a eliminação de perdas extraordinárias de fase líquida é o primeiro passo a ser dado no sentido da redução do consumo de água de reposição e de produtos químicos de tratamento (Betz, 1991).

3.4. Problemas ocorrentes nos SRAR

Além dos problemas operacionais motivados por falhas em partes elétrica e mecânica, é comum a ocorrência de outros, provocados pela falta de um condicionamento adequado da água de circulação. Assim, a formação de depósitos, o estabelecimento de processos corrosivos e o desenvolvimento microbiano são problemas capazes de gerar perda de eficiência operacional ou, até mesmo, a parada de um SRAR ou de unidades e equipamentos que dele dependem de modo direto ou indireto.

Os depósitos, a corrosão e o desenvolvimento microbiano são problemas que se acham, muitas vezes, associados ou interligados, sendo um deles a causa do outro, conforme mostrado na Figura 2.

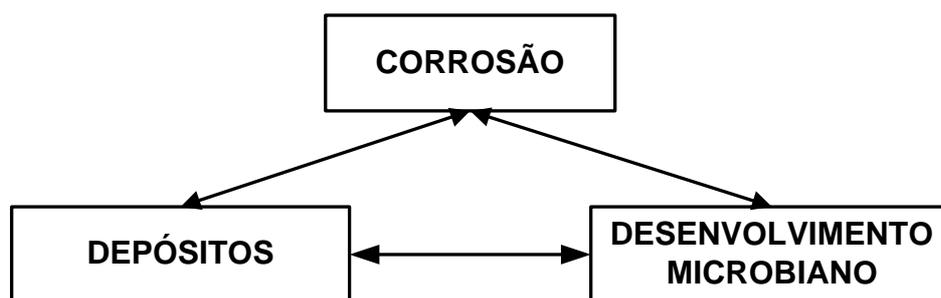


Figura 2 – Interligação entre os diferentes problemas

Os seguintes casos servem como exemplos de interligação entre depósitos, corrosão e desenvolvimento microbiano (Gentil, 2003):

- A formação de depósitos não uniformes e porosos cria condições para o desenvolvimento de processo corrosivo por aeração diferencial sob depósito.
- A formação de depósitos cria condição para o desenvolvimento de bactérias anaeróbias sob depósito.
- A corrosão do ferro pode produzir óxido de ferro (III) gerando depósitos sedimentares em regiões onde a água flui com baixa velocidade.
- A corrosão inicial do ferro conduz à formação de íons Fe^{2+} que podem levar ao desenvolvimento de bactérias aeróbias oxidantes do ferro (II) a ferro (III), com possibilidade da formação de depósito de óxido férrico.

- Bactérias encapsuladas e formadoras de limo microbiano são geradoras de depósitos de biomassa que podem atuar como aglutinadores (*foulants*) de outros tipos de depósitos.
- Microrganismos são responsáveis pelo estabelecimento de processos corrosivos microbiologicamente induzidos ou influenciados.

Assim, um programa de tratamento de água em sistemas abertos com circulação deve atuar de modo a inibir a corrosão, a formação de depósitos e o desenvolvimento microbiano (Kemmer, 1988).

3.4.1. Depósitos

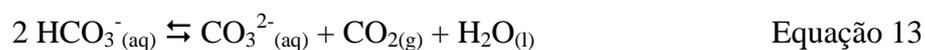
Os depósitos são formações que aderem com maior ou menor intensidade às superfícies dos equipamentos ou dos tubos e conexões, produzindo danos como reduções da taxa de transferência de calor, restrições ao escoamento do fluido e desenvolvimento de processos corrosivos, entre outros.

Há três tipos fundamentais de depósitos (Roques, 1995): as incrustações verdadeiras, os depósitos sedimentares e os depósitos tipo incrustação (*scalelike deposits*).

As incrustações verdadeiras têm origem em sólidos inicialmente dissolvidos na água. Quando o meio aquoso proporciona condições como alterações de pH ou de temperatura, a solução pode atingir um estado de supersaturação, propício à formação de pontos de nucleação cristalina, sobre a superfície rugosa do material, atuando como sementes de cristalização. Segue-se, então, a etapa de crescimento cristalino, com formação de uma incrustação verdadeira (*true scale*), geralmente muito aderente e, conseqüentemente, de mais difícil remoção.

As incrustações verdadeiras mais comuns são as de carbonato de cálcio (incrustação calcária) e as de silicatos, geralmente de cálcio e/ou magnésio (incrustações silicatadas).

A incrustação calcária tem sua origem no deslocamento do equilíbrio bicarbonato-carbonato, segundo a reação endotérmica representada pela Equação 13, seguida da formação de carbonato de cálcio (CaCO_3), decorrente da reação de precipitação entre o íon Ca^{2+} presente na água e o íon CO_3^{2-} formando:



Aumentos do pH ou da temperatura deslocam o equilíbrio no sentido da formação do íon carbonato. Portanto, uma operação em condição de pH adequada impediria a formação da crosta calcária ou poderia ser empregada para sua remoção (Baird, 2002).

As incrustações silicatadas são mais diversificadas e têm origem em reações de precipitação entre os íons silicatos (SiO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$) com alguns íons metálicos presentes na água.

A formação de uma incrustação silicatada de cálcio ou magnésio pode ser representada, de modo simplificado, pela Equação 14:



Onde: M = Ca, Mg

A prevenção da formação de incrustações silicatadas é feita pelo controle do ciclo de concentração, evitando que seja superado o produto de solubilidade do silicato pouco solúvel. Geralmente, mantém-se a concentração de sílica total na água de circulação em valor inferior a 180 ppm ou mg L^{-1} (Roques, 1995).

Os depósitos sedimentares (*sedimentary deposits*) têm sua origem em sólidos em suspensão inicialmente dispersos no meio aquoso, podendo ser de natureza inorgânica, orgânica ou microbiana. Em condições, normalmente de baixa velocidade de fluxo, os sólidos sofrem sedimentação, formando depósitos sobre a superfície do material.

A deposição sedimentar pode ser minimizada por meio do condicionamento adequado da água de reposição em uma estação de tratamento, onde a água bruta é submetida às etapas de pré-cloração, clarificação convencional (coagulação, floculação, sedimentação) e filtração. Entretanto, a incorporação à água de partículas sólidas presentes no ar é praticamente inevitável, visto que a torre de resfriamento atua como um sistema lavador do ar de suas vizinhanças. Em casos onde esse tipo de contaminação ocorre de forma mais drástica, é possível se recorrer a uma filtração de 2% a 5% da água de circulação, denominada filtração lateral (*side stream filtration*), reduzindo substancialmente a concentração de sólidos em suspensão presentes na água (Dantas, 1988).

Os depósitos sedimentares são, de modo geral, menos aderentes e de mais fácil remoção, podendo esta ser executada, por meios mecânicos (varetagem, contrafluxo de água e/ou drenagem localizada) ou químicos, neste caso com o emprego de agentes dispersantes específicos (Betz, 1991).

Os depósitos tipo incrustação (*scalelike deposits*) são precipitados que, formados no seio da massa líquida, decantam como depósitos sedimentares. Na maior parte das vezes, esses depósitos decorrem de tratamentos realizados de forma incorreta e seu grau de aderência é intermediário entre as incrustações verdadeiras e os depósitos sedimentares.

3.4.2. Corrosão

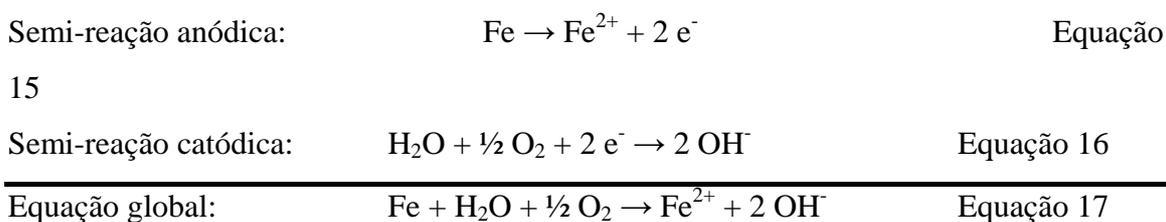
Corrosão é deterioração de um material, geralmente metálico, pela ação química ou eletroquímica do meio ambiente (Gentil, 2003).

Existem duas formas básicas de corrosão: generalizada e localizada.

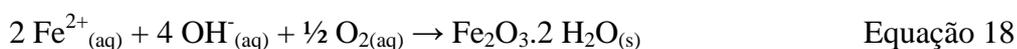
3.4.2.1. Corrosão generalizada

Na corrosão generalizada ou uniforme, a perda de massa ou de espessura do material ocorre de forma praticamente constante ou homogênea ao longo de sua superfície, segundo um mecanismo eletroquímico com transferência de elétrons de um microanodo para um microcatodo.

Assim, para o caso mais comum da corrosão do ferro em meio aquoso aerado, freqüente em SRAR, tem-se as seguintes semi-reações:



Em meio aerado, o íon ferro (II) é oxidado a ferro (III), ocorrendo formação de óxido de ferro (III) hidratado, pouco solúvel, sendo a Equação 18 uma das representativas das reações que podem ocorrer:



Em ausência de inibidores de corrosão apropriados, o óxido de ferro (III) tende a assumir forma cristalina correspondente ao α -Fe₂O₃, permeável e pouco aderente, que se dispersa no meio aquoso, conferindo coloração avermelhada ou de ferrugem à água de circulação (Pourbaix, 1987). Entretanto, condições determinadas de pH e a presença de inibidores adequados, em concentrações adequadas, podem conduzir à formação de óxidos de ferro pouco permeáveis, aderentes e protetores como o γ -Fe₂O₃ (maghematita) (Gentil, 2003).

3.4.2.2. Corrosão localizada

Em sistemas abertos com recirculação de água, os tipos de corrosão localizada mais freqüentes são a galvânica, a por aeração diferencial sob depósitos e as induzidas por microrganismos.

A corrosão galvânica resulta do contato direto de metais diferentes, em presença de um meio corrosivo. Algumas vezes, esta corrosão ocorre de forma indireta com os metais diferentes estando inicialmente isolados, como no caso da reação de produtos da corrosão do cobre com o ferro metálico, levando à formação de pilhas de ação local ferro-cobre, segundo a Equação 19:



O emprego de inibidores de corrosão específicos para partes de cobre, como o benzotriazol ou o toliltriazol (Kemmer, 1988), é indicado como meio de se evitar a reação correspondente ao início do processo de corrosão galvânica mencionado e representado pela Equação 19.

A corrosão por aeração diferencial ocorre quando regiões de uma mesma superfície metálica estão submetidas a diferentes concentrações de oxigênio dissolvido, em presença do meio corrosivo (Gentil, 2003). Assim, a região metálica sob um depósito poroso está submetida a uma concentração de oxigênio menor que a atuante na região exterior ao depósito. As diferentes concentrações de oxigênio e a presença de eletrólitos dissolvidos no meio aquoso dão origem a uma pilha de aeração diferencial (*oxygen concentration cell*), sendo que a área anódica, onde ocorre a corrosão localizada do metal, fica situada na região menos aerada (sob depósito).

Um correto condicionamento da água na estação de tratamento, o emprego de filtração parcial da água de circulação e a utilização de agentes químicos dispersantes específicos são as maneiras mais comuns e seguras de se evitar a presença de sólidos em suspensão na água de circulação ou de dispersar depósitos recentemente formados.

A prevenção da corrosão microbiana é feita, principalmente, com o emprego de agentes microbiocidas e/ou microbiostáticos, juntamente com medidas que reduzam a tendência corrosiva e a formação de depósitos, considerando a já citada interligação entre esses problemas com o desenvolvimento microbiano. O emprego de agentes oxidantes costuma ser, desde que acompanhado de dispersantes capazes de penetrar e remover

induzidos, a inativação de produtos de tratamento e a formação de limo bacteriano, gerando depósitos e servindo como meio aglutinante de outros depósitos, os principais deles (Betz, 1991).

Como já mencionado anteriormente, o combate ao desenvolvimento microbiano pode ser executado com a utilização de microbiocidas oxidantes, como os hipohalogenitos, com vantagens dos pontos de vista econômico e ambiental. O agente microbiocida efetivo não é o íon hipohalogenito, mas o ácido hipohalogenoso pela facilidade de penetração desta espécie através da parede celular, atingindo o protoplasma da célula, formando ligações estáveis com o nitrogênio proteico e oxidando os grupos sulfidril enzimáticos (Dantas, 1988).

A hidrólise do íon hipohalogenito (XO^-) produz o ácido hipohalogenoso (HXO), onde X pode ser o cloro ou o bromo, de acordo com a Equação 20:



Como pode ser observado pela Equação 20, o equilíbrio é influenciado pelo pH do meio aquoso.

Valores muito altos do pH deslocam o ponto de equilíbrio, conduzindo a uma maior formação de hipohalogenito, oxidante, mas pouco eficiente como agente microbiocida.

Por outro lado, valores muito baixos de pH conduzem à produção do halogênio (X_2) em sua forma elementar (Cl_2 ou Br_2), sendo esta espécie, além de pouco efetiva na fase líquida, causadora de poluição da atmosfera, como decorrência de sua volatilidade. Cabe observar, ainda, que a utilização de valores mais baixos de pH seria causadora de severos processos corrosivos.

Portanto, o pH do meio é fator de suma importância no estabelecimento de um programa de controle do desenvolvimento microbiano com o emprego de um ácido hipohalogenoso.

As curvas representadas no Gráfico 1 mostram a variação do percentual de halogênio ativo, como HXO, para o ácido hipocloroso (HClO) e para o ácido hipobromoso (HBrO).

Para prevenir a corrosão, os tratamentos executados são, de modo geral, conduzidos em valores de pH superiores a 7,0.

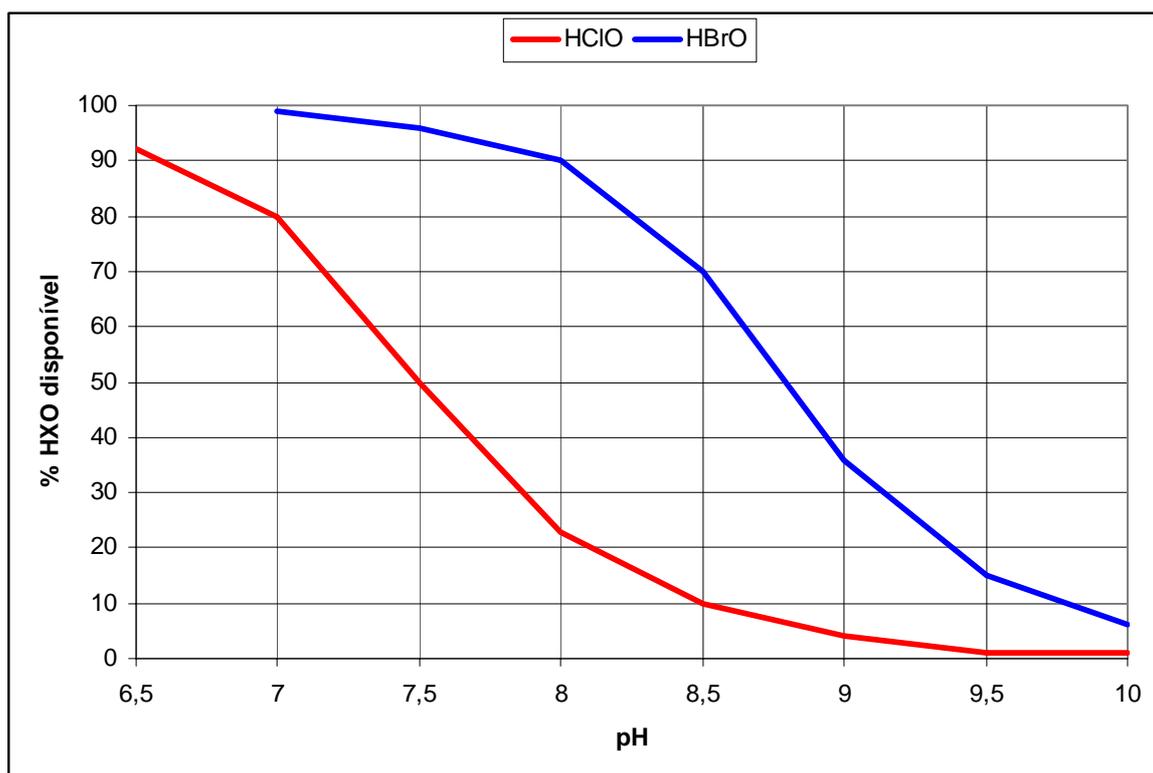


Gráfico 1 – Variação do percentual de HXO (X = Cl, Br) disponível com o pH (Betz, 1991).

Assim, o processo de cloração é adequado para tratamentos executados em valores de pH situados entre 7,0 (sete) e 8,0 (oito), embora o consumo de produto portador de cloro ativo seja cerca de três vezes maior em pH igual a 8,0, onde o percentual de cloro ativo na forma de HClO é de 25%, do que em pH igual a 7,0, onde o mesmo percentual é de 80%, conforme pode ser observado pelo seguinte balanço:

$$0,80.C_7 = 0,25.C_8$$

$$\frac{C_8}{C_7} = 3,3$$

Onde:

C_7 - consumo de produto portador de cloro ativo em pH = 7,0

C_8 - consumo de produto portador de cloro ativo em pH = 8,0

Como para valores de pH superiores a 8,5 o percentual de cloro ativo, sob a forma de ácido hipocloroso (HClO), cai drasticamente, o emprego de hipobromito objetivando produzir ácido hipobromoso é uma opção a ser considerada, pois o percentual de bromo ativo sob a forma de HBrO é de 70%, em pH igual a 8,5, com boa eficiência microbocida e sem a necessidade de altas dosagens do produto de tratamento portador de bromo.

A produção de hipobromito (BrO^-) pode ser realizada no local do tratamento, por meio da reação entre brometo (Br^-) e hipoclorito (ClO^-), de acordo com a Equação 21:



Uma opção atual ao emprego de cloração consiste na utilização de dióxido de cloro (ClO_2) como agente microbiocida oxidante, com as seguintes vantagens (Betz, 1991):

- O produto contém maior teor de halogênio ativo (100 ppm de ClO_2 correspondem a 263 ppm Cl_2) e boa ação microbiocida;
- O dióxido de cloro não produz halometanos, como no caso da utilização de hipoclorito ou de hipobromito;
- O dióxido de cloro não reage com amônia para formar cloraminas;
- Atuação efetiva no intervalo de pH entre 6,0 e 9,0.

Entre suas desvantagens estão a alta volatilidade (700 vezes mais volátil que o HClO), o custo mais alto e a necessidade de uma preparação local por meio de procedimento sofisticado, envolvendo reações de clorito de sódio (NaClO_2) com hipoclorito de sódio (NaClO) e/ou com ácido clorídrico (HCl).

Os microbiocidas oxidantes possuem ação satisfatória no combate ao desenvolvimento de algas e bactérias aeróbias. Para uma melhor ação sobre bactérias formadoras de limo e bactérias anaeróbias, é recomendado o emprego de agentes coadjuvantes com ação dispersante específica sobre lodo microbiano como os glicóis alquilênicos e as amidas graxas (Kemmer, 1988).

Na prevenção do desenvolvimento microbiano, é válido, e às vezes necessário, o emprego de agentes microbiocidas não-oxidantes que atuam geralmente por meio de envenenamento enzimático ou de danos à parede celular.

No primeiro caso, estão entre os mais utilizados os agentes organossulfurosos, como o metileno(bis)tiocianato, que apresenta boa ação sobre algas, fungos, leveduras e bactérias. Entretanto, esse produto requer dissolução prévia em solventes orgânicos, como o glicol hexilênico, e sua inativação exige elevação do pH a valores superiores a 8,0 para que sejam satisfeitas exigências de ordem ambiental (Kemmer, 1988).

Entre os agentes que atuam causando danos à parede celular, as formulações à base de sais quaternários de amônio são as mais comuns. Embora, mais compatíveis do ponto de

vista ambiental, sua ação bactericida pode ser comprometida pela resistência adquirida à sua ação por algumas bactérias, como a *Pseudomonas genus* (Dantas, 1988).

Há uma série de outras formulações microbiocidas não-oxidantes disponíveis no mercado. Entretanto, a maior parte delas requer cuidados especiais no tocante ao tratamento do efluente do sistema.

Assim, a utilização de microbiocidas não-oxidantes deve ser vista com a necessária cautela, ficando seu emprego restrito a casos de extrema necessidade e com a devida adoção de medidas para a preservação do meio ambiente.

3.5. Índices de estabilidade

O índice de estabilidade de um meio aquoso é um parâmetro de avaliação de sua tendência corrosiva ou incrustante.

A tendência corrosiva de uma água é avaliada em relação ao ferro e aos aços de baixa liga e a tendência incrustante está relacionada à formação de incrustação calcária ou de carbonato de cálcio (CaCO_3).

Embora essa condição possa parecer muito específica e restrita, cabe destacar que o material predominante nos sistemas de resfriamento abertos com recirculação (SRAR) é o aço comum e que a incrustação verdadeira (*true scale*) ou depósito incrustante (*scalelike deposit*) mais freqüente, nesses mesmos sistemas, é de natureza calcária (Betz, 1991).

Assim, os índices de estabilidade são determinados a partir do estudo do equilíbrio ácido-base, envolvendo os íons bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}), segundo a Equação 22, e do equilíbrio de solubilidade do carbonato de cálcio (CaCO_3), de acordo com a Equação 23.



Onde:

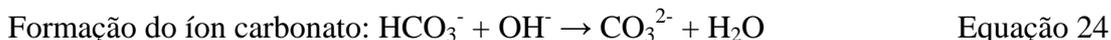
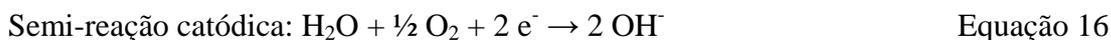
K_2 – segunda constante de dissociação do ácido carbônico (H_2CO_3);

K_{ps} – constante do produto de solubilidade do carbonato de cálcio (CaCO_3).

Um aumento do pH favorece a produção do íon carbonato (Equação 22) e, conseqüentemente, a formação de carbonato de cálcio sólido (Equação 23), gerando incrustação calcária. Por outro lado, uma diminuição do pH favorece a formação do íon bicarbonato e o consumo do íon carbonato (Equação 22), resultando na dissolução do carbonato de cálcio (Equação 23), na exposição do material metálico ferroso a um meio de maior acidez e, conseqüentemente, favorecendo a instalação de processo corrosivo generalizado.

3.5.1. Determinação do pH de saturação (pH_s)

Portanto, o primeiro passo para obtenção de um índice de estabilidade consiste na determinação de um pH de saturação (pH_s), onde o carbonato de cálcio está em solução saturada ou no limiar de cristalização. Nesse caso, ocorreria uma formação benéfica de carbonato de cálcio, atuando como película fina e protetora, apenas nas regiões microcatódicas da pilha de corrosão, em decorrência da reação entre os íons bicarbonato (HCO₃⁻) do meio e os íons hidroxila (OH⁻) presentes na superfície dos microcatodos, segundo as equações:



O cálculo do pH de saturação leva em conta o equilíbrio de solubilidade do carbonato de cálcio e a segunda dissociação ácida do dióxido de carbono aquoso, anteriormente mencionadas nas Equações 22 e 23. Assim, tem-se:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} \quad \text{Equação 26}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$[CO_3^{2-}] = K_2 \cdot \frac{[HCO_3^-]}{[H^+]} \quad \text{Equação 27}$$

Onde:

[] - concentração da espécie considerada, em mol L⁻¹.

Comparando as Equações 26 e 27, tem-se:

$$[H^+] = [HCO_3^-][Ca^{2+}] \frac{K_2}{K_{ps}} \quad \text{Equação 28}$$

Aplicando logaritmos à Equação 28, considerando $p = -\log$ e que o pH nas condições propostas é o pH de equilíbrio ou de saturação, tem-se:

$$pH_s = pK_2 - pK_s - \log[HCO_3^-] - \log[Ca^{2+}] \quad \text{Equação 29}$$

Considerando os valores das constantes, a 25°C, (Clesceri, 1989) e substituindo os valores de pK_2 e pK_{ps} na Equação 29, tem-se, ainda:

$$pK_2 = 10,33 ; pK_{ps} (\text{calcita}) = 8,48$$

$$pH_s = 1,85 - \log [HCO_3^-] - \log [Ca^{2+}] \quad \text{Equação 30}$$

A Equação 29 é empregada em avaliações e cálculos menos rigorosos, não levando em consideração as atividades de outras espécies dissolvidas na água e capazes de produzir alteração no valor do pH de saturação (Hamrouni & Dhabbi, 2002).

Uma alternativa que conduz a resultados mais próximos da realidade é o cálculo do pH_s com base na Equação 31 (Clesceri, 1989):

$$pH_s = pK_2 - pK_{ps} - \log C_{HCO_3^-} - \log C_{Ca^{2+}} - 5 pfm \quad \text{Equação 31}$$

Onde:

pfm - fator correspondente aos coeficientes de atividade de outras espécies (diferentes do Ca^{2+} e do HCO_3^-), na temperatura considerada;

$C_{\text{Ca}^{2+}}$ - diferença entre a concentração de Ca^{2+} , em mol L^{-1} , total presente na água e a concentração de Ca^{2+} associada, formando especiações, tais como: CaHCO_3^+ , CaHSO_4^+ e CaOH^+ ;

$C_{\text{HCO}_3^-}$ - concentração corrigida de HCO_3^- , em mol L^{-1} , estimada pela Equação 32:

$$C(\text{HCO}_3^-) = \frac{(A_T - A_0 + 10^{(\text{pfm} - \text{pH})} - 10^{(\text{pfm} + \text{pH} - \text{pK}_w)})}{(1 + 0,5 \cdot 10^{(\text{pH} - \text{pK}_2)})} \quad \text{Equação 32}$$

A_T - alcalinidade total determinada por titulação volumétrica até ácido carbônico (H_2CO_3), em equivalentes-grama por litro (eq-g L^{-1});

A_0 - alcalinidade, em eq-g L^{-1} , resultante da contribuição de outras espécies (diferentes do HCO_3^- , CO_3^{2-} e OH^-), tais como: NH_3 , HPO_4^{2-} , CH_3COO^- , HS^- , H_3SiO_4^- , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, MgOH^+ , CaHCO_3^+ , entre outras.

pH - pH do meio aquoso;

K_w - produto iônico da água ($[\text{H}^+].[\text{OH}^-]$), na temperatura considerada.

O fator pfm pode ser determinado por meio da Equação 33 (Clesceri, 1989):

$$\text{pfm} = \frac{A \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 \cdot I \quad \text{Equação 33}$$

Onde:

$$A = 1,82 \cdot 10^6 \cdot \left[\frac{6,0954 \cdot 10^4 \cdot T}{T + 116} - 68,937 \cdot T \right]^{1,5}$$

T - temperatura do meio aquoso, em K;

I - força iônica, podendo ser estimada com base na equação:

$$I = 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot C;$$

C - condutividade do meio aquoso, em microsiemens por centímetro ($\mu\text{S cm}^{-1}$).

Os valores de pH de saturação obtidos por meio da Equação 29 e da Equação 31 podem ser próximos para águas nas seguintes condições (Clesceri, 1989):

- Para águas com valores de pH próximos da neutralidade ($6,0 < \text{pH} < 8,5$);
- Quando a condutividade do meio aquoso for inferior a $3,0 \cdot 10^3 \mu\text{S cm}^{-1}$;
- Quando a dureza de cálcio da água não for muito maior que alcalinidade total e a contribuição das especiações de cálcio (CaHCO_3^+ , CaHSO_4^+ , CaOH^+) possam ser desprezadas.

Seja a análise de uma água industrial obtida a partir de água bruta típica do rio Paraíba do Sul (Tabela 2) e que serve de reposição para um SRAR de uma indústria química situada em Resende (RJ), na qual foram desenvolvidos os ensaios para este trabalho.

Tabela 2 – Análise de água industrial empregada como reposição em um SRAR

Parâmetro	Valor
pH	7,1
Alcalinidade total	21,0 ppm CaCO_3
Alcalinidade (HCO_3^-)	21,0 ppm CaCO_3
Alcalinidade (CO_3^{2-})	Zero
Dureza de cálcio (Ca^{2+})	25,0 ppm CaCO_3
Cloreto (Cl^-)	12,5 ppm Cl^-
Condutividade	$100 \mu\text{S cm}^{-1}$

A alcalinidade total representa a contribuição de todas as espécies solúveis na água e capazes de reagir com o íon hidroxônio (H_3O^+ ou H^+) e mede, principalmente, as concentrações dos íons bicarbonato (HCO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}) e hidroxila (OH^-).

A dureza total representa a soma das contribuições de cátions solúveis na água e com carga iônica igual ou superior a +2. Em águas naturais, a dureza total é praticamente a soma das concentrações dos íons cálcio (Ca^{2+}) e (Mg^{2+}).

Na tecnologia de tratamento de águas, uma alcalinidade ou uma dureza, por medirem eventualmente contribuições de mais de uma espécie, são expressas em equivalentes-grama por litro (eq-g L^{-1}) ou em partes por milhão equivalentes em carbonato de cálcio (ppm CaCO_3 ou $\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$).

A conversão da concentração (c_e) de uma espécie X, expressa em $\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, para mol L^{-1} pode ser feita multiplicando-se a primeira, sucessivamente, pelos seguintes

fatores de conversão: relação entre os equivalentes-grama de X e do CaCO_3 , $10^{-3} \text{ g mg}^{-1}$, inverso da massa molar de X (Roques, 1995).

Assim, com base nos dados da Tabela 2, tem-se:

$$[\text{HCO}_3^-] = 21,0 \cdot (61,0/50,0) \cdot 10^{-3} \cdot (1/61,0) \Rightarrow [\text{HCO}_3^-] = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 25,0 \cdot (20,0/50,0) \cdot 10^{-3} \cdot (1/40,0) \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Considerando a temperatura igual a 25°C e a Equação 30, tem-se:

$$\text{pH}_s = 1,85 - \log(4,2 \cdot 10^{-4}) - \log(2,5 \cdot 10^{-4})$$

$$\text{pH}_s = 8,83$$

Para cálculo do pH_s , com base na Equação 31, a uma temperatura igual a 25°C ou 298 K, considerando os valores do pH ($\text{pH} = 7,1$) e da condutividade ($C = 100 \mu\text{S cm}^{-1}$) constantes da Tabela 2, e os co-logaritmos da segunda constante de ionização do H_2CO_3 ($\text{pK}_2 = 10,33$), da constante do produto de solubilidade do CaCO_3 ($\text{pK}_{\text{ps}} = 8,48$) e do produto iônico do H_2O ($\text{pK}_w = 14,0$), tem-se:

- $\text{pfm} = 0,02$, com utilização da Equação 33;
- $C_{\text{HCO}_3^-} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com utilização da Equação 32, desprezando a contribuição para a alcalinidade total de espécies diferentes do HCO_3^- ;
- $C_{\text{Ca}^{2+}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, desprezando a concentração de cálcio presente em especiações diferentes do Ca^{2+} .

Assim, o emprego da Equação 31 conduz ao seguinte resultado:

$$\text{pH}_s = 10,33 - 8,48 - \log(4,2 \cdot 10^{-4}) - \log(2,5 \cdot 10^{-4}) - 5 \cdot 0,02$$

$$\text{pH}_s = 8,73$$

O valor do pH_s obtido com utilização da Equação 31 ($pH_s = 8,73$) é próximo do calculado com emprego da Equação 30 (8,83).

Entretanto, em águas com maior salinidade, com concentrações de eletrólitos dissolvidos superiores a $2,0 \text{ g L}^{-1}$, os resultados fornecidos pelas duas equações já apresentam diferenças significativas, sugerindo-se nesses casos que o cálculo seja feito com base na Equação 31 (Clesceri, 1989).

A Equação 30 pode ser adaptada para concentrações de bicarbonato (HCO_3^-) e de cálcio expressas em ppm CaCO_3 , como são normalmente apresentadas nas análises de águas, com base nos critérios de conversão já citados.

Assim, tem-se:

$$pH_s = 1,85 - \log \frac{c_A}{5,0 \cdot 10^4} - \log \frac{c_{Ca}}{2,5 \cdot 0,10^4}$$

$$pH_s = 11,6 - \log c_A - \log c_{Ca} \quad \text{Equação 34}$$

Onde:

c_A - concentração de bicarbonato (alcalinidade de bicarbonato), em ppm CaCO_3

c_{Ca} - concentração de cálcio (dureza de cálcio), em ppm CaCO_3

Para temperaturas diferentes de 25°C , pode ser empregada uma adaptação da Equação 29, considerando que K_2 e K_{ps} variam com a temperatura.

$$pH_s = pK_2 - pK_{ps} - \log \frac{c_A}{5,0 \cdot 10^4} - \log \frac{c_{Ca}}{2,5 \cdot 0,10^4}$$

$$pH_s = 9,70 + pk_2 - pK_{ps} - \log c_A - \log c_{Ca} \quad \text{Equação 35}$$

As equações 34 e 35 são válidas para águas de reposição e circulação de SRAR com baixas concentrações de eletrólitos dissolvidos, alcalinidade e dureza, comuns entre as águas superficiais brasileiras.

3.5.2. Índice de Langelier (I_L)

O índice de estabilidade de Langelier (I_L) é definido pela diferença entre o pH do meio aquoso e seu pH de saturação, ou seja:

$$I_L = \text{pH} - \text{pH}_s \quad \text{Equação 36}$$

Onde:

- $\text{pH} < \text{pH}_s \Rightarrow I_L < 0$ água com tendência corrosiva (em relação ao Fe)
- $\text{pH} = \text{pH}_s \Rightarrow I_L = 0$ água estável (nem corrosiva, nem incrustante)
- $\text{pH} > \text{pH}_s \Rightarrow I_L > 0$ água com tendência incrustante (em relação ao CaCO_3)

O índice de Langelier foi o pioneiro entre os índices de estabilidade. A estabilidade fica teoricamente restrita a uma situação pontual, onde o índice é nulo. Atualmente, sua aplicação é restrita a sistemas de água de abastecimento, onde se deseja fazer apenas uma primeira abordagem do problema (Betz, 1991). Por outro lado duas águas com mesmo índice de Langelier podem não apresentar a mesma tendência incrustante ou corrosiva (Roques, 1995).

3.5.3. Índice de Ryznar (I_R)

O índice de estabilidade de Ryznar (I_R), baseado em estudos práticos de campo, fornece resultados mais abrangentes, definindo faixas, não fazendo apenas uma análise pontual, e permitindo um estudo mais completo da realidade do comportamento do meio aquoso para futuros condicionamentos (Gentil, 2003).

Pode ser definido pela diferença entre o dobro do pH de saturação de um dado meio aquoso e o pH real desse meio, ou seja:

$$I_R = 2 \text{pH}_s - \text{pH} \quad \text{Equação 37}$$

Onde:

- $I_R < 6,0$ água com tendência incrustante (em relação ao CaCO_3)
- $6,0 \leq I_R \leq 7,0$ água estável (baixa tendência corrosiva ou incrustante)
- $I_R > 7,0$ água com tendência corrosiva (em relação ao Fe e ao aço carbono)

O índice de Ryznar é aplicável a sistemas de resfriamento abertos com recirculação de água (Kemmer, 1998).

Entretanto, duas águas de resfriamento com mesmo pH, mas com diferentes alcalinidades de bicarbonato, possuem tendências corrosivas ou incrustantes distintas, por não apresentarem as mesmas concentrações de dióxido de carbono livre dissolvido no meio aquoso (Pourbaix, 1988), evidenciando que o pH do meio aquoso não é o melhor parâmetro a ser utilizado no segundo membro da equação.

3.5.4. Índice de Puckorius (I_P)

O índice de Puckorius (I_P), também aplicável ao tratamento de águas de resfriamento em sistemas abertos com recirculação, é um aprimoramento do índice de Ryznar, sendo definido pela diferença entre o dobro do pH de saturação e um pH equivalente (pH_{eq}), calculado a partir de dados de equilíbrio (Gentil, 2003).

Assim, tem-se:

$$I_P = 2 \text{ pH}_s - \text{pH}_{eq} \quad \text{Equação 38}$$

Onde o pH equivalente é calculado a partir da seguinte expressão (Gentil, 2003):

$$\text{pH}_{eq} = 1,5 \log c$$

Para temperaturas diferentes de 25°C, é válida a Equação 42, resultante da substituição do valor do pH de saturação da Equação 35 na Equação 40:

$$I_P = 2 \cdot (9,70 + pK_2 - pK_{ps} - \log c_A - \log c_{Ca}) - 1,5 \log c_A - 4,5$$

$$I_P = 14,9 + 2 pK_2 - 2 pK_{ps} - 3,5 \log c_A - 2,0 \log c_{Ca} \quad \text{Equação 42}$$

Os intervalos utilizados na avaliação de tendências pelo índice de Puckorius são os mesmos empregados na avaliação pelo índice de Ryznar e podem ser mostrados de forma mais clara de acordo com o Gráfico 2.

Assim, a faixa estável, onde são simultaneamente baixas as tendências corrosiva (em relação ao ferro) e incrustante (em relação ao carbonato de cálcio), encontra-se situada entre os índices de Puckorius 6,0 e 7,0 e com valor médio igual a 6,5.

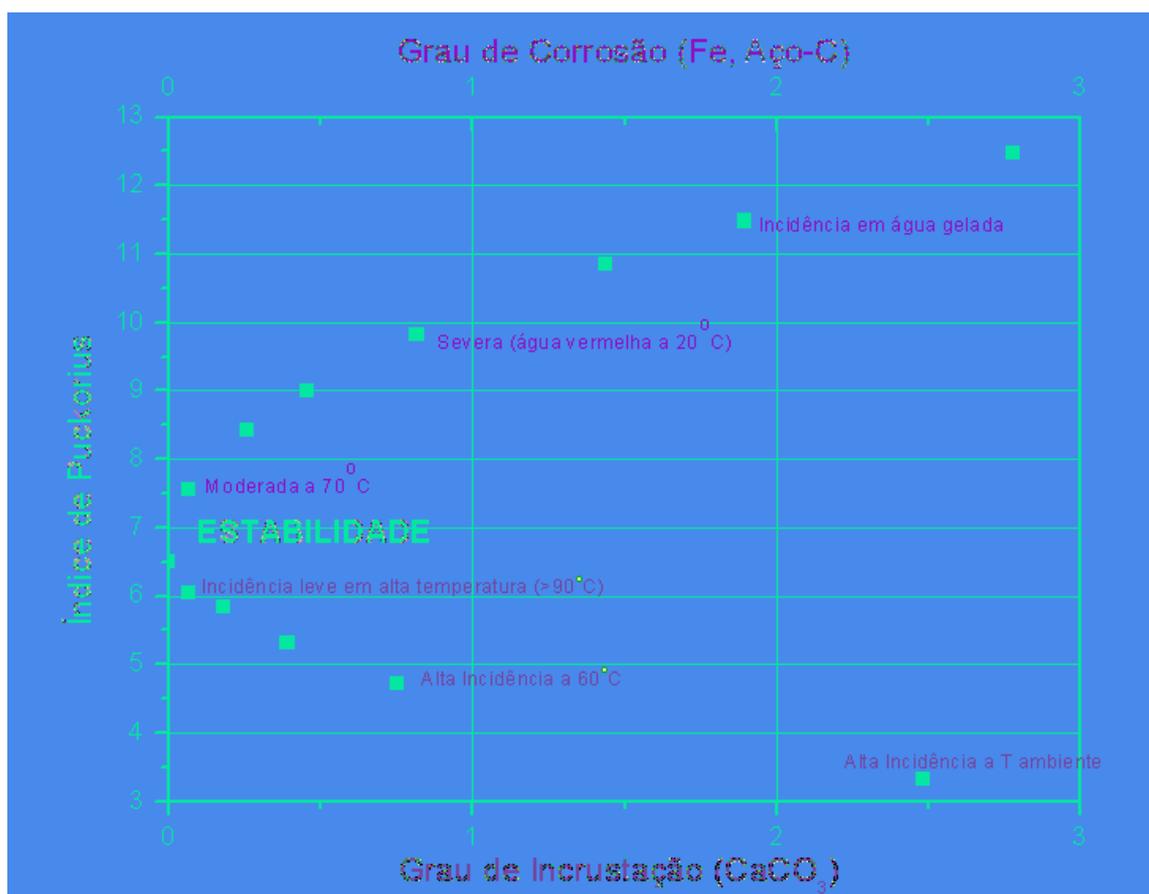


Gráfico 2 – Variação das tendências incrustante ou corrosiva com o índice de Puckorius (Dantas, 1988 – adaptado pelo autor).

3.6. Determinação do ciclo de concentração ideal

Seja a água de reposição do SRAR de uma indústria química, localizada em Resende (RJ), e cuja análise resumida consta da Tabela 2.

Considerando, ainda:

- Temperatura média da água de circulação igual a 25 °C;
- Valores de ciclo de concentração inteiros e consecutivos;
- Alcalinidades de bicarbonato e durezas de cálcio na água de circulação obtidos pelo produto de seus respectivos valores na água de reposição pelo ciclo de concentração, de acordo com o procedimento usual (Drew, 1979);
- Índice de Puckorius para cada ciclo de concentração calculado por intermédio da Equação 41;
- Índice de Puckorius ideal situado na faixa entre 6,0 e 7,0.

Os dados correspondentes aos índices de estabilidade para diferentes valores de ciclo de concentração são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Variação do índice de Puckorius com o ciclo de concentração

Ciclo	2	3	4	5	6	7
Bicarbonato (ppm CaCO ₃)	42	63	84	105	126	147
Cálcio (ppm CaCO ₃)	50	75	100	125	150	175
Índice de Puckorius	9,6	8,7	8,0	7,4	7,0	6,6

Como pode ser observado, o sistema poderia operar em faixa estável e o mais próximo do ideal ($I_p = 6,5$) com ciclo de concentração igual a sete. Nessa condição, ocorreria uma utilização mínima de inibidores de corrosão e de incrustação no tratamento da água do sistema.

O pH equivalente calculado por meio da Equação 39 seria:

$$pH_{eq} = 1,5 \cdot \log 147 + 4,5$$

$$pH_{eq} = 7,8$$

O pH do meio assume, geralmente, valor não muito distante do calculado para o pH equivalente, ou seja: $7,3 \leq \text{pH} \leq 8,3$.

Nessas condições, um tratamento à base de fosfato ou fosfato e zinco, em baixas concentrações, estabilizados com o emprego de agentes inibidores de incrustação e polímero dispersante, de acordo com o previsto na Resolução nº 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2005). Como, em decorrência da faixa de pH esperada, seria viável a utilização de cloração, o condicionamento estaria inserido, em sua totalidade, no conceito de aplicação de uma tecnologia mais limpa, evitando a necessidade de posterior tratamento do efluente gerado.

Para um sistema de resfriamento aberto com recirculação com vazão de $100 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e queda de temperatura de $8,0 \text{ }^\circ\text{C}$ na torre de resfriamento, uma vazão de perda por evaporação igual a $1,38 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, de acordo com a Equação 4, e uma vazão de perda por arraste de gotículas igual a $0,15 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, segundo a Equação 5, seriam valores típicos. Admitindo as demais perdas de fase líquida como desprezíveis, o valor de ciclo de concentração ideal igual a 7,0 poderia ser alcançado por meio de uma vazão de descarga (D), calculada com auxílio da Equação 10:

$$D = \frac{1,38}{7,0 - 1} - 0,15 - 0$$

$$D = 0,08 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} .$$

3.7. Tecnologia mais limpa aplicada a um SRAR

O princípio básico de uma produção mais limpa consiste na eliminação da poluição ambiental durante o processo produtivo (*in plant technologies*), não em seu final (*end of pipe technologies*). Portanto, uma produção mais limpa está inserida no objetivo maior de busca de uma “Química Verde”, envolvendo a aplicação contínua de uma estratégia de prevenção da poluição ambiental, priorizando a seleção de produtos e processos, visando a não geração de resíduos ou sua minimização, reduzindo os riscos ambientais e trazendo benefícios econômicos para a empresa (Sebrae, 2007).

Uma produção mais limpa pode ser alcançada, não apenas com uma drástica revisão da filosofia do processo, mas através da realização de reavaliações de suas etapas atuais ou da aplicação de tecnologias mais limpas, a partir de balanços materiais e de

energia, às diversas etapas do processo produtivo. Com isso, são identificadas oportunidades de melhoria que levam em conta aspectos técnicos, econômicos e ambientais de cada uma das etapas do processo, sendo estabelecidos indicadores para monitoramento que possam comprovar o sucesso da implantação de uma tecnologia mais limpa na etapa considerada e suas conseqüências em relação ao processo como um todo.

Do ponto de vista específico de um tratamento de água, a aplicação de uma tecnologia mais limpa ao processo ou a uma de suas etapas envolve uma avaliação das possibilidades de redução, reúso ou reciclagem de água (Nebel & Wright, 1998).

A redução do consumo de água em uma unidade pode ser conseguida a partir de reavaliações dos balanços materiais e de energia ou do aproveitamento de água com qualidade adequada e de fontes anteriormente desprezadas, como a proveniente de chuvas.

O reúso consiste no aproveitamento de águas já utilizadas e pode ser classificado em direto ou indireto (Mancuso e Santos, 2003).

No reúso direto, o efluente não sofre posterior diluição, podendo ser aproveitado sem tratamento ou após tratamento prévio. No primeiro caso, o reúso direto pode ser enquadrado como reciclagem, desde que a água seja direcionada para seu uso original.

Já no reúso indireto, o efluente é lançado após tratamento (reúso indireto planejado) ou sem tratamento (reúso indireto não planejado) em um corpo receptor, sendo aproveitado posteriormente como dispersão aquosa diluída, em relação a sua condição de concentração anterior ao lançamento.

No caso dos sistemas de resfriamento abertos com recirculação de água, a aplicação de uma tecnologia mais limpa ao tratamento de água passa obrigatoriamente pela determinação do ciclo de concentração mais conveniente à operação do sistema, a partir de uma água de reposição de qualidade adequada, pela seleção criteriosa dos produtos de tratamento e pelo estabelecimento de suas dosagens de forma tecnicamente correta e ambientalmente compatível.

O emprego de água proveniente de reúso direto sem tratamento (reciclagem), ou mesmo com tratamento prévio, para reposição em um SRAR deve ser encarado com a necessária cautela para que sejam evitados severos prejuízos de ordem técnica e econômica ao desempenho da unidade ou do próprio processo produtivo, podendo gerar ainda impactos ambientais indesejáveis.

4. METODOLOGIA

Para verificação do ciclo de concentração correspondente a cada uma das espécies presentes na água de um SRAR em operação, foi utilizado um sistema dotado de um condensador evaporativo e situado em uma indústria química (Clariant S.A.), localizada em Resende (RJ), para realização dos testes.

Um condensador evaporativo é um trocador de calor que opera de modo semelhante às torres de resfriamento, porém com um maior fator de perda por vaporização (f_E).

Não foi possível realizar os testes em um SRAR cujo trocador de calor evaporativo fosse uma torre de resfriamento, pois as águas de circulação em todos os sistemas desse tipo, existentes na empresa, estavam submetidas a tratamento químico, o que comprometeria a avaliação dos resultados obtidos.

Assim, o SRAR escolhido estava operando sem tratamento químico e sua função é a de refrigeração do ar dos escritórios do prédio de administração da empresa.

Foram coletadas amostras de águas de reposição e de circulação do sistema em diferentes níveis de concentração, obtidos pela variação da vazão da descarga de fundo executada na bacia do trocador de calor evaporativo. O sistema operou com determinada vazão de descarga no intervalo mínimo de uma semana para que pudesse ocorrer a estabilização do ciclo de concentração. Em seguida, foram feitas análises das amostras nos laboratórios da Faculdade de Tecnologia (FAT) da UERJ e da Resende Águas (LAMAR), empresa responsável pelo tratamento da água de abastecimento da cidade de Resende, com utilização dos mesmos métodos analíticos.

A partir das determinações analíticas dos parâmetros críticos (pH, alcalinidades total e parcial, dureza de cálcio, cloreto e condutividade) para diferentes níveis de concentração, foi possível estabelecer os ciclos de concentração com base em cloreto, dureza de cálcio, alcalinidade e condutividade.

Foi realizado, adicionalmente, um ensaio com um corpo de prova de aço carbono para verificação da tendência (corrosiva ou incrustante) da água do sistema, na condição extrema em que a descarga foi mantida fechada.

4.1. Equipamento empregado nos testes

Um condensador evaporativo é parte componente de um SRAR, sendo normalmente empregado em sistemas de ar condicionado central, dispensando o uso de

um condensador de gás refrigerante localizado externamente em relação ao trocador de calor evaporativo.

Portanto, uma instalação que utiliza um condensador evaporativo reúne o trocador de calor evaporativo e o condensador de gás num só equipamento.

A Figura 3 mostra o funcionamento de um sistema de água de condensação (SRAR), de modo esquemático. A água de circulação (representada em azul) é bombeada da bacia da torre para os borrifadores de água, fazendo com que esta produza a condensação do gás (representado em verde) proveniente do compressor, a uma temperatura de aproximadamente 80 °C.

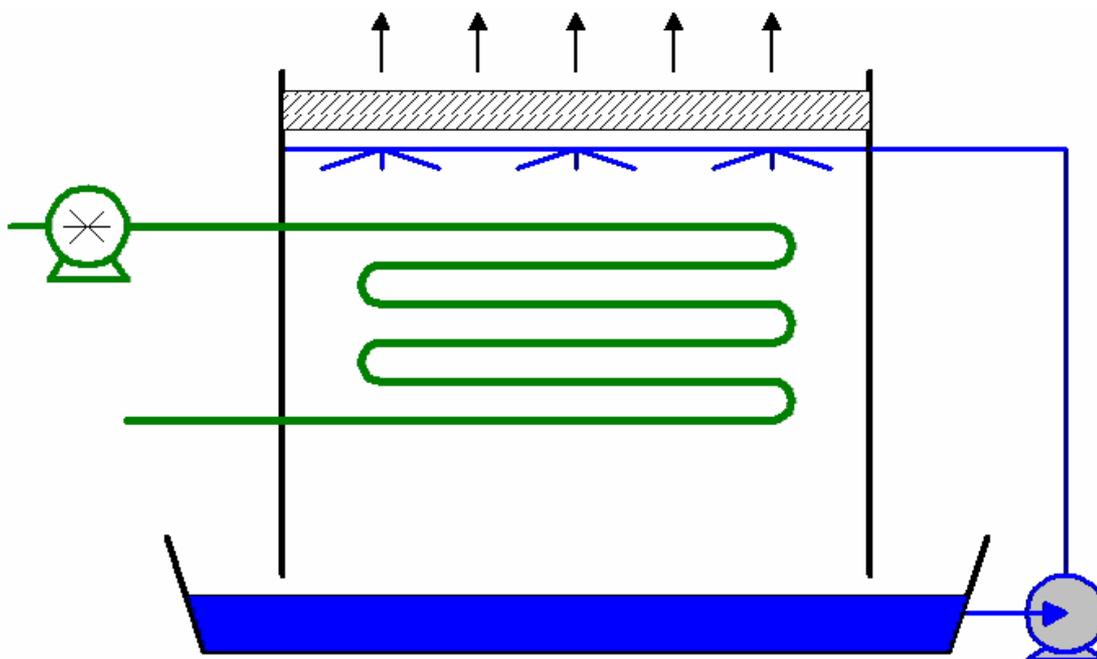


Figura 3 - Esquema de um condensador evaporativo.

Como a instalação é antiga, operando há mais de trinta anos, não foi possível o levantamento de seus dados de projeto. Entretanto, como a área beneficiada pelo ar condicionado é igual a 680 m², a carga térmica requerida deveria ter um valor médio de 25 TR (toneladas de refrigeração) ou 3,2.10⁵ kJ h⁻¹ (quilojoules por hora) ou, ainda, 7,6.10⁴ kcal h⁻¹ (quilocalorias por hora) (Creder, 1985), podendo variar entre 45 e 15 TR. Para obtenção da carga térmica média (25 TR), os valores de vazão da água de circulação e da perda por vaporização podem ser estimados em 95 L min⁻¹ (5,7 m³ h⁻¹) e 3,2 L min⁻¹ (0,19 m³ h⁻¹), respectivamente. Considerando as cargas térmicas máxima (45 TR) e mínima (15 TR), as vazões de água de circulação podem oscilar entre 151 e 57 L.min⁻¹ e as de perda por vaporização entre 5,7 e 1,9 L min⁻¹ (Creder, 1985).

A Figura 4 mostra uma vista externa do condensador evaporativo, pintado de cinza, podendo ser observado que a estrutura fechada do equipamento faz com que a vazão de perda de gotículas pela parte lateral seja muito baixa.

A fotografia mostra ainda, pintada de amarelo, as tubulações de gás a ser condensado pela água proveniente dos borrifadores, na parte superior, e de retorno de líquido refrigerante, na parte inferior.

Na parte inferior da Figura 4, pode ser observada a bacia coletora do condensador evaporativo, com capacidade de armazenar 1,4 m³ de água.



Figura 4 – Vista externa do condensador evaporativo

A Figura 5 mostra, pintada de verde e em sua parte inferior, a bomba de circulação que conduz a água aos borrifadores e que produzirá a condensação da fase gasosa da substância refrigerante, resultando numa queda de temperatura de aproximadamente 5,0 °C, na água de circulação.

Na parte superior da Figura 5, vê-se o motor de acionamento do ventilador que produz o fluxo de ar em contracorrente com a água de circulação, proveniente dos borrifadores.



Figura 5 – Vista da bomba de circulação e da tubulação que conduz a água aos borrifadores.

A Figura 6 mostra a bacia do condensador evaporativo do lado oposto ao da entrada da água de reposição e onde foram coletadas as amostras de água de circulação. Os pontos brilhantes observados correspondem aos de contato da água de condensação do gás refrigerante, proveniente dos borrifadores, com a lâmina da água contida na bacia do condensador evaporativo.



Figura 6 – Região da bacia onde as amostras de água de circulação foram coletadas

4.2. Métodos utilizados na determinação dos parâmetros analíticos

Foram realizadas três análises de amostras da água de reposição e cinco análises de amostras de água de circulação, cada uma destas últimas referente a uma diferente vazão de descarga, tendo sido observado o intervalo mínimo de uma semana entre duas coletas de amostras de água de circulação para que o ciclo de concentração fosse estabilizado no valor correspondente à vazão de descarga estabelecida.

As análises foram efetuadas no Laboratório de Química do Curso Básico da FAT. Para cada determinação, foi feita uma outra, no Laboratório da Resende Águas (LAMAR), utilizando uma alíquota da amostra correspondente, para confirmação do resultado obtido.

Os parâmetros analisados, tanto nas amostras de água de reposição, quanto nas de água de circulação, foram os seguintes: pH, condutividade, alcalinidade total, alcalinidade parcial, dureza de cálcio e cloreto.

4.2.1. Determinação do pH

Foi realizada pelo método potenciométrico, empregando medidor de pH SCHOTT modelo CG825 com eletrodo 2A13GH (de vidro) e de acordo com o método 4500-H⁺ B, descrito em Clesceri (1989, páginas 4-95 a 4-101).

4.2.2. Determinação da condutividade

Foi executada com emprego de um condutivímetro Lutron modelo CD-4301, tendo sido empregados intervalos de 0 a 200 $\mu\text{S cm}^{-1}$, de 0,2 a 2,0 mS cm^{-1} e de 2,0 a 20 mS cm^{-1} , segundo método 2510 B, descrito em Clesceri (1989, páginas 2-59 a 2-61).

4.2.3. Determinação das alcalinidades total (A_T) e parcial (A_P)

Foram efetuadas por titulação volumétrica, utilizando como titulante uma solução aquosa de ácido sulfúrico, contendo 0,010 ou 0,050 mol L

4.2.5. Determinação de cloreto

Foi efetuada por titulação volumétrica, pelo método de Mohr, com utilização de solução de nitrato de prata, contendo 0,010 ou 0,100 mol L⁻¹ de AgNO₃, como titulante e o cromato de potássio (K₂CrO₄) como indicador, conforme método 4500Cl- B, descrito em Clesceri (1989, páginas 4-68 e 4-69).

4.3. Ensaio com corpo de prova

Foi utilizado um corpo de prova de aço carbono, com massa específica igual a 7,85 g cm⁻³, com massa inicial igual a 11,0409 g e com área total exposta ao meio aquoso igual a 30,08 cm².

O corpo de prova foi imerso na água contida na bacia do condensador evaporativo e mantido durante 15 (quinze) dias, em exposição ao meio aquoso. Em seguida, o corpo de prova foi retirado e seco, tendo sido pesado antes e após os procedimentos de limpeza química (Dantas, 1988).

As medidas de ganho e perda de massa realizadas no corpo de prova foram efetuadas na condição de máxima concentração do meio aquoso, com manutenção da válvula de descarga fechada, na bacia do condensador evaporativo.

A taxa de corrosão foi avaliada por meio da expressão dada pela Equação 45, devidamente adaptada (Gentil, 2003):

$$\theta_e = \frac{\Delta m}{0,694 \cdot \rho \cdot S \cdot \Delta t} \quad \text{Equação 45}$$

Onde:

θ_e – taxa de corrosão, em milésimos de polegada por ano (mpy);

Δm – perda de massa observada no corpo de prova, em mg;

ρ – massa específica do corpo de prova, em g cm⁻³;

S – área do corpo de prova exposta ao meio aquoso, em dm²;

Δt – tempo de exposição do corpo de prova, em dias.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Resultados das análises de águas

As análises foram efetuadas em amostras da água de reposição e circulação do condensador evaporativo do SRAR, tendo estas últimas sido coletadas em diferentes níveis de concentração da água circulante, como decorrência da variação da vazão de descarga executada, como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Água de circulação (AC) e vazão de descarga (D) empregada

Água de Circulação (AC)	Vazão de Descarga (D) (L min ⁻¹)
AC-1	1,00
AC-2	0,80
AC-3	0,50
AC-4	0,15
AC-5	0,00

A Tabela 5 mostra os resultados analíticos de pH, alcalinidade, dureza de cálcio, cloreto e condutividade para a água de reposição e para as águas de circulação, sendo que os valores das alcalinidades de bicarbonato (HCO₃⁻) e carbonato (CO₃²⁻) foram calculados com utilização das equações 43 e 44.

Tabela 5 – Variação de diferentes parâmetros nas águas de reposição (R) e circulação (AC)

Parâmetro	Unidade	R	AC-1	AC-2	AC-3	AC-4	AC-5
pH	---	7,13	7,90	8,12	8,25	8,40	8,60
Alcalinidade Total	ppm CaCO ₃	21	57	60	78	182	214
Alcalinidade (HCO ₃ ⁻)	ppm CaCO ₃	21	51	53	67	154	170
Alcalinidade (CO ₃ ²⁻)	ppm CaCO ₃	0,0	6	7	11	28	44
Dureza (Ca ²⁺)	ppm CaCO ₃	25	64	72	88	220	480
Cloreto	ppm Cl ⁻	13	34	38	52	120	420
Condutividade	μS.cm ⁻¹	100	270	310	440	1300	3500

Com base nos dados analíticos da Tabela 5 e considerando que o ciclo de concentração (x) de uma espécie é a relação entre sua concentração na água de circulação e na água de reposição, como já mostrado na Equação 6, foi construída a Tabela 6 que a

mostra a variação dos ciclos de concentração de parâmetros importantes (alcalinidade total, dureza de cálcio, cloreto e condutividade) nas águas de circulação obtidas a partir de diferentes vazões de descarga.

Tabela 6 – Ciclos de concentração (x) de parâmetros para diferentes vazões de descarga

Parâmetro	x ₁ (AC-1)	x ₂ (AC-2)	x ₃ (AC-3)	x ₄ (AC-4)	x ₅ (AC-5)
Alcalinidade Total	2,7	2,9	3,7	8,7	10,2
Dureza (Ca ²⁺)	2,6	2,9	3,5	8,8	19,2
Cloreto	2,6	2,9	4,0	9,2	32,3
Condutividade	2,7	3,1	4,4	13,0	35,0

O Gráfico 3 mostra a variação desses ciclos de concentração com a vazão de descarga executada na bacia da torre do condensador evaporativo.

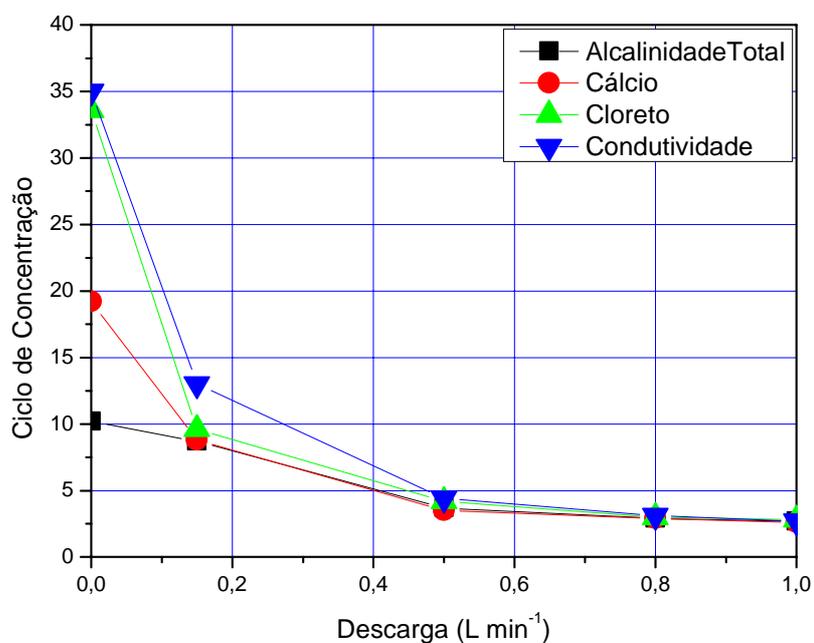


Gráfico 3 – Variação do ciclo de concentração com a vazão de descarga

5.2. Influência da temperatura na conversão de bicarbonato em carbonato

A conversão do íon bicarbonato (HCO_3^-) em carbonato (CO_3^{2-}) depende não apenas do pH, sendo significativamente influenciada pela temperatura do meio aquoso. Enquanto a alteração de pH produz tão somente um deslocamento do equilíbrio bicarbonato-carbonato, a variação de temperatura produz o produz por meio de modificação do valor da constante de equilíbrio, segundo a equação de Van't Hoff (Ebbing, 1998):

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{Equação 46}$$

Onde:

K_2 e K_1 são as constantes de equilíbrio para uma dada transformação, respectivamente, nas temperaturas termodinâmicas (Kelvin) T_2 e T_1 ;

ΔH° é a variação de entalpia da transformação, nas condições-padrão (25°C; 1,0 atm);

R é a constante do gás ideal ($R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Seja a reação de conversão do bicarbonato em carbonato e dióxido de carbono, em meio aquoso, representada pela Equação 47:



Para essa reação, foram levantados os seguintes dados termodinâmicos (Atkins & Jones, 2001), constantes da Tabela 7:

Tabela 7 – Dados termodinâmicos para a reação de conversão de bicarbonato em carbonato e dióxido de carbono, em meio aquoso.

Espécie	$\Delta H_f^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta G_f^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$	-677,1	-527,8
$\text{CO}_{2(\text{aq})}$	-413,3	-386,0
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-285,8	-237,1
$\text{HCO}_3^- (\text{aq})$	-692,0	-586,8

A variação de entalpia-padrão (ΔH°) da reação representada pela Equação 47 pode ser calculada, a partir das entalpias-padrão de formação, por meio da Equação 48.

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{CO}_3^{2-} (\text{aq})) + \Delta H_f^\circ (\text{CO}_{2(\text{aq})}) + \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) - 2 \Delta H_f^\circ (\text{HCO}_3^- (\text{aq})) \quad \text{Equação 48}$$

$$\Delta H^\circ = (-677,1) + (-413,3) + (-285,8) - 2 \cdot (-692,0) \quad \Rightarrow \quad \Delta H^\circ = +7,8 \text{ kJ}$$

A variação de energia livre-padrão (ΔG°) da mesma reação pode ser obtida, a partir das energias livres-padrão de formação, por intermédio da Equação 49.

$$\Delta G^0 = \Delta G_f^0(\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) + \Delta G_f^0(\text{CO}_2(\text{aq})) + \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 2 \Delta G_f^0(\text{HCO}_3^-(\text{aq})) \quad \text{Equação 49}$$

$$\Delta G^0 = (-527,8) + (-386,0) + (-237,1) - 2 \cdot (-586,8) \Rightarrow \Delta G^0 = +22,7 \text{ kJ}$$

A constante de equilíbrio (K_{298}) para a reação considerada, a 25°C, pode ser calculada por meio da Equação 50 (Ebbing, 1998).

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad \text{Equação 50}$$

$$\ln K_{298} = -\frac{22,7 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 298} = -9,17$$

$$K_{298} = 1,04 \cdot 10^{-4}$$

Assim, com base na Equação 46, é possível determinar o valor da constante de equilíbrio (K_{313}), a 40°C, ou seja: na temperatura da água da bacia do condensador evaporativo.

$$\ln \frac{K_{313}}{K_{298}} = -\frac{7,8 \cdot 10^3}{8,31} \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\ln \frac{K_{313}}{1,04 \cdot 10^{-4}} = 0,15$$

$$K_{313} = 1,21 \cdot 10^{-4}$$

A expressão da constante de equilíbrio (K) para a reação traduzida pela Equação 47, em termos de concentrações em mol L⁻¹, é a seguinte:

$$K = \frac{[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})][\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]^2} \quad \text{Equação 51}$$

Onde:

$[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]$, $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ e $[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]$ são, respectivamente, as concentrações de carbonato, dióxido de carbono e bicarbonato, em meio aquoso, expressas em mol L^{-1} .

Considerando a condição de operação com descarga fechada, resultando na água de circulação AC-5, e que a concentração de bicarbonato (alcalinidade total) acompanhasse a do íon cloreto, de acordo com o previsto pelo critério convencional adotado (Drew, 1979), segundo os dados da Tabela 3, tem-se:

$$c(\text{HCO}_3^-) = 21 \text{ ppm CaCO}_3 \cdot (420 \text{ ppm Cl}^- / 13 \text{ ppm Cl}^-)$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = 678 \text{ ppm CaCO}_3$$

Procedendo a conversão de ppm CaCO_3 , para mol L^{-1} , para essa concentração prevista de bicarbonato, tem-se:

$$[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]_{\text{prevista}} = [678 / (5,0 \cdot 10^4)] \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]_{\text{prevista}} = 1,36 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Entretanto, se for considerada a conversão de bicarbonato em carbonato e dióxido de carbono (Equação 47), será válida a seguinte expressão, decorrente da Equação 51, para a condição de equilíbrio:

$$K = C \cdot \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{(1,36 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot C)^2} \quad \text{Equação 52}$$

Onde C e $2C$ são, respectivamente, as concentrações de carbonato presente no equilíbrio e de bicarbonato convertido, expressas em mol L^{-1} .

O dióxido de carbono presente no meio aquoso está em equilíbrio com o presente na atmosfera, segundo a expressão da lei de Henry dada pela Equação 53.

$$P(\text{CO}_2) = x(\text{CO}_2) \cdot H \quad \text{Equação 53}$$

Onde $P(\text{CO}_{2(\text{g})})$ é a pressão parcial do dióxido de carbono na atmosfera, $x(\text{CO}_2)$ é a fração molar do dióxido de carbono no meio aquoso e H é a constante de Henry.

A pressão parcial do dióxido de carbono, na fase gasosa, pode ser calculada pelo produto da pressão atmosférica pela fração molar média do dióxido de carbono na atmosfera, estimada em 375 ppm (mol de CO_2 / mol de ar), isto é: $3,75 \cdot 10^{-4}$.

Assim, tem-se:

$$P(\text{CO}_{2(\text{g})}) = 1,0 \text{ atm} \cdot 3,75 \cdot 10^{-4}$$

$$P(\text{CO}_{2(\text{g})}) = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

Sendo a constante de Henry para a dissolução do dióxido de carbono em água, a 40°C , é igual a $2,33 \cdot 10^3$ atm (Metcalf & Eddy, 1991), a fração molar do dióxido de carbono na água pode ser determinada com emprego da Equação 53.

$$3,75 \cdot 10^{-4} = x(\text{CO}_2) \cdot (2,33 \cdot 10^3)$$

$$x(\text{CO}_2) = 1,61 \cdot 10^{-7}$$

Como o meio aquoso é uma solução diluída, a concentração do dióxido de carbono pode ser facilmente estimada a partir de sua fração molar, por mera conversão de unidades, admitindo uma massa específica da água igual a $1,0 \text{ kg L}^{-1}$:

$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 1,61 \cdot 10^{-7} (\text{mol CO}_2 / \text{mol H}_2\text{O}) \cdot (1 \text{ mol H}_2\text{O} / 18 \text{ g H}_2\text{O}) \cdot (1000 \text{ g H}_2\text{O} / \text{L})$$

$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 8,94 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Substituindo os valores da constante de equilíbrio (K_{313}) e da concentração de dióxido de carbono ($[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$) na Equação 52, tem-se:

$$1,21 \cdot 10^{-4} = C \cdot (8,94 \cdot 10^{-6}) / (1,36 \cdot 10^{-2} - 2C)^2$$

$$C / (1,36 \cdot 10^{-2} - 2C)^2 = 13,5$$

$$C^2 - 3,21 \cdot 10^{-2} C + 4,63 \cdot 10^{-5} = 0 \quad \text{Equação 54}$$

A solução da Equação 54 apresenta como única raiz compatível:

$$C = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Logo, as concentrações de bicarbonato e carbonato presentes no equilíbrio seriam:

$$[\text{HCO}_3^-]_{(\text{aq})} = (1,36 \cdot 10^{-2} - 2C)$$

$$[\text{HCO}_3^-]_{(\text{aq})} = (1,36 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 1,50 \cdot 10^{-3})$$

$$[\text{HCO}_3^-]_{(\text{aq})} = 1,06 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{(\text{aq})} = C$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{(\text{aq})} = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Assim, as concentrações de bicarbonato e carbonato presentes no equilíbrio e expressas em ppm CaCO_3 seriam:

$$c(\text{HCO}_3^-) = 1,06 \cdot 10^{-2} \cdot 5,0 \cdot 10^4 \text{ ppm CaCO}_3$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = 530 \text{ ppm CaCO}_3$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = 1,50 \cdot 10^{-3} \cdot 1,00 \cdot 10^5 \text{ ppm CaCO}_3$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = 150 \text{ ppm CaCO}_3$$

Onde o fator de conversão de unidades de mol L^{-1} para ppm CaCO_3 é o produto dos seguintes fatores: 10^3 mg g^{-1} , massa molar da espécie considerada (g mol^{-1}), relação entre os equivalentes-grama (equivalente-grama do CaCO_3 / equivalente-grama da espécie considerada) (Roques, 1995).

Os valores teoricamente obtidos para as concentrações de bicarbonato (530 ppm CaCO_3) e carbonato (150 ppm CaCO_3) são aproximadamente três vezes maiores que os dos resultados analíticos referentes à água de circulação (AC-5) do SRAR operando com a descarga fechada.

Essa divergência de resultados está relacionada, sobretudo com um fato extremamente relevante: a ocorrência de formação de carbonato de cálcio sólido e em

solução supersaturada, removendo o íon carbonato da solução e, conseqüentemente, implicando deslocamento da reação, traduzida pela Equação 47, no sentido de uma maior conversão do bicarbonato em dióxido de carbono e carbonato, sendo este último continuamente retirado da solução devido à reação com íon Ca^{2+} .

A formação de carbonato de cálcio fica evidenciada pela constatação, com base nos resultados obtidos, de que o produto das concentrações de carbonato (CO_3^{2-}) e cálcio (Ca^{2+}), no meio aquoso, supera a constante de produto de solubilidade (K_{ps}) do carbonato de cálcio, como demonstrado a seguir para a água de circulação AC-5.

$$K_{ps}(\text{CaCO}_3) = 3,3 \cdot 10^{-9} \quad (\text{Clesceri, 1989), a } 25^\circ\text{C}$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = 44 \text{ ppm CaCO}_3$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = (44 / 1,0 \cdot 10^5) \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 480 \text{ ppm CaCO}_3$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = (480 / 1,0 \cdot 10^5) \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-3} \cdot 4,4 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 2,1 \cdot 10^{-6}$$

$$2,1 \cdot 10^{-6} > 3,3 \cdot 10^{-9} \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] > K_{ps}$$

É importante observar que mesmo na condição menos drástica de concentração da água de circulação, como em AC-1 (com o sistema operando com vazão de descarga igual a $1,0 \text{ L min}^{-1}$), o produto de solubilidade é superado, de acordo com os resultados analíticos obtidos:

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = 6,0 \text{ ppm CaCO}_3 \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 64 \text{ ppm CaCO}_3 \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 3,8 \cdot 10^{-8}$$

$$3,8 \cdot 10^{-8} > 3,3 \cdot 10^{-9} \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] > K_{ps}$$

Portanto, mesmo com o sistema operando com ciclo de concentração igual a 2,6 (em relação ao íon cloreto), como no caso da água de circulação AC-1, a tendência incrustante em relação ao carbonato de cálcio se faz sentir, contrariando o cálculo teórico,

baseado no índice de Puckorius, e que indicava ciclo de concentração igual a 7,0 (sete) como uma boa condição de operação do sistema, conforme mostrado na Tabela 3 do item 3.6 das Referências Bibliográficas.

A formação de depósito de carbonato de cálcio é confirmada pela necessidade relatada de limpezas frequentes nos bicos dos borrifadores de água, sendo importante salientar que a tendência à formação desse tipo de deposição não é uma característica específica dos SRAR com condensadores evaporativos, podendo ocorrer ao longo de sistemas dotados de torres de resfriamento, onde a água de circulação entra em contato com superfícies metálicas em temperaturas elevadas, como é comum em trocadores de calor.

5.3. Confirmação dos prováveis dados do sistema

Como decorrência das reações envolvendo os íons bicarbonato (HCO_3^-) e cálcio (Ca^{2+}) presentes na água, estes não são uma boa referência para se medir o ciclo de concentração em um SRAR.

O íon cloreto por não apresentar reações de precipitação é uma excelente opção para a avaliação do ciclo de concentração com que o sistema está operando. Apenas quando houver cloração da água, como nas adições de solução de hipoclorito, deverá ser dado o devido desconto pela introdução de íon cloreto presente nessas soluções, embora essa contribuição para o aumento do teor de cloreto na água do sistema seja normalmente pequena.

Considerando o ciclo de concentração de cloreto (x) e o correspondente valor da vazão de descarga efetuada no sistema (D) é possível se fazer uma estimativa da perda por vaporização (E) e das perdas de fase líquida do sistema (L_0) com descarga fechada, isto é: da soma das perdas por arraste de gotículas (A) com as outras perdas (P).

Com base na Equação 10, tem-se:

$$D = \frac{E}{x-1} - A - P$$

$$D = \frac{E}{x-1} - L_0$$

Equação 55

Utilizando a Equação 55 para as duas condições extremas de operação avaliadas (águas de circulação AC-5 e AC-1), obtidas com vazão de descarga nula ($D = 0$) e igual a $1,0 \text{ L min}^{-1}$, e considerando os respectivos ciclos de concentração em relação ao íon cloreto, dados na Tabela 6, tem-se:

$$\text{Água AC-5:} \quad 0 = [E/(32,3 - 1)] - L_0 \quad \text{Equação 56}$$

$$\text{Água AC-1:} \quad 1,0 = [E/(2,6 - 1)] - L_0 \quad \text{Equação 57}$$

A solução para o sistema formado pelas Equações 56 e 57 fornece os seguintes resultados:

$$E = 1,7 \text{ L min}^{-1} \quad ; \quad L_0 = 0,054 \text{ L min}^{-1}$$

A substituição dos valores calculados, com apoio das Equações 56 e 57, das perdas por vaporização (E) e de fase líquida (L_0), na Equação 55 aplicada às águas AC-2, AC-3 e AC-4, levando em conta seus respectivos ciclos de concentração, em relação ao íon cloreto, reproduz com boa aproximação as vazões de descarga executadas, conforme mostrado a seguir.

$$\text{Água AC-2:} \quad D = [1,7/(2,9 - 1)] - 0,054 \quad \Leftrightarrow \quad D = 0,84 \text{ L min}^{-1}$$

$$\text{Água AC-3:} \quad D = [1,7/(4,0 - 1)] - 0,054 \quad \Leftrightarrow \quad D = 0,51 \text{ L min}^{-1}$$

$$\text{Água AC-4:} \quad D = [1,7/(9,2 - 1)] - 0,054 \quad \Leftrightarrow \quad D = 0,15 \text{ L min}^{-1}$$

Merece ser considerado que o SRAR utilizado nos testes atende a um sistema de ar condicionado central que não opera continuamente, funcionando cerca de dez a doze horas por dia e apenas nos dias úteis da semana. Portanto, a vazão de perda por vaporização no condensador evaporativo, estimada em $1,7 \text{ L min}^{-1}$, precisa ser corrigida, devendo ser multiplicada por um fator de operação determinado pela relação entre o total de horas da semana (168 horas) e o total de horas de funcionamento do sistema de ar condicionado na semana, estimado em cerca de 60 horas. Multiplicando-se a vazão de $1,7 \text{ L min}^{-1}$ pelo fator

(168/60) obtém-se uma vazão de perda por vaporização corrigida de $4,8 \text{ L min}^{-1}$, que seria a ocorrida se o SRAR funcionasse ininterruptamente com sua carga térmica operacional. Esta vazão corrigida ($4,8 \text{ L min}^{-1}$) corresponde a um sistema de refrigeração de ar com carga térmica igual a 38 TR, enquadrada no intervalo previsto, entre 15 e 45 toneladas de refrigeração, para cobertura de uma área de 680 m^2 de escritórios (Creder, 1985). O valor encontrado, superior ao médio (25 TR), é compatível com o ambiente das salas, cuja altura é superior a 3,5 metros.

Com adoção do mesmo critério utilizado para a correção da perda por evaporação, a vazão de perda de fase líquida, com descarga fechada, seria igual a:

$$0,054 \text{ L min}^{-1} \cdot (168/60) = 0,15 \text{ L min}^{-1}$$

Como a vazão da bomba de circulação, para um sistema com 38 TR, é de aproximadamente 140 L min^{-1} , o percentual de perda de fase líquida, devido principalmente ao arraste de gotículas, seria:

$$f_A = 0,15/140 \quad \Rightarrow \quad f_A = 1,1 \cdot 10^{-3} \quad \Rightarrow \quad f_A = 0,11\%$$

O valor encontrado é compatível com o previsto para o fator de perda por arraste de gotículas em sistemas herméticos ($5,0 \cdot 10^{-4} < f_A < 1,5 \cdot 10^{-3}$), como no caso de um condensador evaporativo.

Portanto, os resultados referentes às perdas do sistema, obtidos exclusivamente com o conhecimento das vazões de descarga e das análises de águas, estão coerentes com a carga térmica esperada (15 a 45 TR) para uma área atendida de 680 m^2 .

5.4. Resultados do ensaio com corpo de prova

O corpo de prova retangular de aço carbono, colocado no meio aquoso da bacia do condensador evaporativo, foi retirado após 15 (quinze) dias de exposição ao meio (água de circulação). Por meio de simples inspeção visual, não foi possível observar o desenvolvimento de processo corrosivo uniforme, nem a formação de depósito.

Entretanto, foi constatada corrosão localizada com formação de depósito de óxido férrico ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), restrita a uma pequena área junto a um dos lados maiores do corpo retangular. A remoção do depósito revelou, abaixo deste e após limpeza mecânica, um

novo depósito negro aderente e de pouca espessura, solúvel na solução de ácido clorídrico inibido, empregada na limpeza química do corpo de prova.

Os dados obtidos foram os seguintes:

Massa inicial do corpo de prova = 11,0409 g

Área exposta ao meio aquoso = 0,3008 dm²

Massa final do corpo de prova após secagem = 11,0474 g

Massa final do corpo de prova após limpeza mecânica = 11,0330 g

Massa final do corpo de prova após limpeza química = 11,0309 g

Perda de massa após limpeza química = 0,0100 g ou 10,0 mg

Taxa de corrosão (calculada com base na Equação 45) = 0,41 mpy

A taxa de corrosão apresentou valor baixo (menor que 1,0 mpy), sendo que este não pode ser atribuído a processo corrosivo uniforme, em decorrência da corrosão localizada, provavelmente de origem microbiana, observada na borda do corpo de prova.

5.5. Comentários sobre o ensaio com o corpo de prova

O objetivo principal do ensaio foi o de constatar a tendência não-corrosiva do meio na condição de concentração máxima da água de circulação, obtida com a válvula de descarga da bacia do condensador evaporativo mantida fechada.

Com efeito, a taxa de corrosão observada, igual a 0,41 mpy, é inferior ao valor máximo normalmente recomendado para o aço carbono (1,0 mpy), cabendo notar que a ocorrência de processo corrosivo localizado, verificado em uma das bordas do corpo de prova, contribuiu de modo significativo para a perda de massa medida. Assim, a taxa de corrosão uniforme real apresentaria um valor bem inferior a 0,41 mpy, podendo ser até mesmo desprezada (NACE, 1979).

Não esteve presente o objetivo de constatar a tendência incrustante em relação à formação de carbonato de cálcio, nem o curto intervalo de tempo de exposição do corpo de prova, de apenas quinze dias, nem a posição utilizada desse corpo favoreceriam essa verificação. As análises das águas de circulação, mostrando as sensíveis diminuições das concentrações dos íons bicarbonato e cálcio, em relação ao ciclo de concentração de cloreto correspondente, a presença de íon carbonato e a constante de produto de solubilidade do carbonato de cálcio sendo superada pelo produto das concentrações dos

íons cálcio e carbonato, mesmo nos níveis de concentração mais baixos, são evidências suficientes para comprovação da tendência incrustante em relação ao carbonato de cálcio.

Para observação de deposição calcária, seria recomendado um tempo de exposição maior, de cerca de sessenta dias, e o emprego de corpo de prova de linha, onde a água flui paralelamente em relação à superfície retangular do corpo, e não a utilização de um corpo de prova de bacia.

Finalmente, cumpre observar que a corrosão localizada e restrita a uma estreita faixa situada em um dos lados maiores da superfície retangular, por apresentar espessa formação de óxido férrico e, abaixo desta, uma formação negra solúvel no ácido clorídrico, mostra fortes indícios de origem microbiana. Na ausência de um adequado tratamento microbiocida, é comum o desenvolvimento de colônias de bactérias ferro-oxidantes, capazes de converter ferro (II) em ferro (III), gerando abundantes formações de óxido férrico, ocorrendo, embaixo delas e em ambiente anaeróbio, a proliferação de bactérias sulfato-redutoras, capazes de produzir corrosão microbiologicamente induzida no aço carbono, acompanhada da formação de depósito negro de sulfeto ferroso.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Embora sendo interessante e parcialmente aproveitável, a idéia de busca do emprego de uma tecnologia mais limpa no tratamento de águas nos sistemas de resfriamento abertos com recirculação (SRAR) a partir da determinação do ciclo de concentração ideal, o método atualmente adotado para obtenção desse nível de concentração da água, com base no índice de estabilidade correspondente, é bastante questionável.

Esse método, largamente empregado pelas empresas especializadas em tratamento de água, utiliza para determinação do pH de saturação somente as equações correspondentes às reações da segunda dissociação do equilíbrio de ionização do dióxido de carbono em meio aquoso e do equilíbrio de solubilidade do carbonato de cálcio.

Mesmo considerando as influências da temperatura e da presença de eletrólitos dissolvidos sobre o deslocamento desses equilíbrios, não é levado em conta o caráter anfiprótico do íon bicarbonato, capaz de proporcionar sua transformação simultânea em carbonato e dióxido de carbono.

Em condições favorecidas, sobretudo pelo aumento de temperatura, na reação endotérmica de conversão do bicarbonato em carbonato e dióxido de carbono, representada pela equação: $2 \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, o equilíbrio pode ser fortemente deslocado no sentido da formação do íon carbonato (CO_3^{2-}), seja pelo aumento da constante de equilíbrio, seja pela diminuição da solubilidade do dióxido de carbono (CO_2) na água e pela possível remoção de carbonato do meio aquoso pela reação com o íon cálcio (Ca^{2+}).

Os resultados obtidos nos ensaios de campo, realizados em um sistema de resfriamento aberto com recirculação (SRAR), em condições operacionais reais, confirmam que as concentrações do íon bicarbonato variam de forma diferente, em relação às de outras espécies solúveis e não voláteis como o íon cloreto, justamente pela suscetibilidade da conversão do bicarbonato, motivada não apenas pelas reações químicas convencionalmente consideradas para cálculo do pH de saturação.

As variações de temperatura observadas não são específicas para um SRAR com condensador evaporativo. Em sistemas, dotados de torres de resfriamento, é freqüente o envolvimento de trocadores de calor com elevadas temperaturas de película, fazendo com que a água assuma diferentes níveis de temperatura, desde sua saída da bacia da torre até seu retorno ao trocador de calor evaporativo.

Caso adotado o método tradicionalmente empregado, deveriam ser considerados diferentes índices de estabilidade ao longo do sistema e não apenas um único índice, tido como ideal e capaz de balizar o tratamento para todo o sistema.

No tratamento de águas em sistemas geradores de vapor, a determinação do ciclo de concentração é feita com base nos diferentes parâmetros limitantes (sólidos totais dissolvidos, sólidos em suspensão, alcalinidade total e sílica), selecionando-se o menor deles e trabalhando-se com um valor ligeiramente abaixo do selecionado, como margem de segurança.

Um procedimento similar poderia ser adaptado para o tratamento de águas em sistemas de resfriamento, determinando ciclos referentes às concentrações de alcalinidade, sílica, sulfato de cálcio e sólidos em suspensão, além do ciclo teórico (calculado a partir do balanço material com descarga fechada), como parâmetros limitantes.

Alguns desses ciclos poderiam ser aumentados, no caso de um SRAR. O ciclo de alcalinidade poderia ser modificado com acidificação controlada do meio e o de sólidos em suspensão com o emprego de filtração lateral.

Esse novo procedimento não inviabiliza o emprego de uma tecnologia mais limpa, desde que os produtos químicos de tratamento fossem criteriosamente selecionados, pois o sistema estaria operando com seu ciclo máximo, reduzindo o consumo de água de reposição e de produtos utilizados no condicionamento da água.

Fica evidente, diante dos detalhes que devem ser considerados no tratamento de água de um SRAR, que a qualidade da água de reposição desses sistemas requer condições específicas, exigindo, algumas vezes, tratamento prévio da água proveniente da estação de tratamento da empresa. Portanto, devem ser vistas com extremo cuidado as tentativas, atualmente muito em voga, de se cogitar no emprego de reúso de água de diversas procedências como possível reposição em um SRAR. Uma alternativa pouco citada, porém interessante, seria a de emprego de águas de chuvas, com baixíssima presença de eletrólitos dissolvidos, e que poderia diluir a água industrial para utilização como reposição nesses sistemas.

Algumas das opções comentadas poderiam servir como possíveis temas para teses ou dissertações a serem desenvolvidos em trabalhos futuros.

Na presente dissertação, procurou-se, sem maiores pretensões, demonstrar que a metodologia normalmente empregada como base para o emprego de uma tecnologia mais limpa no tratamento de águas em um SRAR tem alcance limitado e merece ser revista,

podendo muitas vezes conduzir a situações que contrariam sua própria filosofia, exigindo a utilização de maiores quantidades de produtos químicos para consecução dos objetivos de um condicionamento adequado da água de circulação, prevenindo a corrosão, a formação de depósitos e o desenvolvimento microbiano.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**. Porto Alegre: Bookman, 2001. 914 p.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.
- BETZ LABORATORIES. **Betz Handbook of Industrial Water Conditioning**. Treviso/PA/USA. Betz, 1991 – 391 p.
- CONAMA, Resolução 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento.
- CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; TRUSSEL R.R. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 17 ed. Washington: American Public Health Association, 1989. 1391 p.
- CREDER, H. **Instalações de Ar Condicionado**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1985. 298 p.
- DANTAS, E. **Tratamento de Água de Refrigeração e Caldeiras**. Rio de Janeiro: JO/Ecolab, 1988. 303 p.
- DREW PRODUTOS QUÍMICOS, **Princípios de Tratamento de Águas Industriais**. São Paulo: Drew Produtos Químicos, 1979. 331 p.
- EBBING, D.B. **Química Geral**. vol. II. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1998. 576 p.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 341 p.
- HAMROUNI, B.; DHABBI, M. Calco-carbonic equilibrium calculation. **Desalination**, n.49, p.167-174, 2002.
- KEMMER, F.N. **The Nalco Water Handbook**. 2 ed. Singapore. McGraw Hill, 1998. 647 p.
- MANCUSO P.C.S.; SANTOS H. F. **Reúso de Água**. São Paulo: Manole, 2003. 579 p.

- METCALF & EDDY INC. **Wastewater Engineering - Treatment, Disposal and Reuse**. 3 ed. Singapore: Mc Graw Hill, 1991. 1334 p.
- NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **NACE Basic Corrosion Course**. 10 ed. Houston: NACE, 1979. 629 p.
- NEBEL B. J.; WRIGHT R. T. **Environmental Science**. 6 ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1998. 698 p.
- ROQUES, H. **Chemical Water Treatment – Principles and Practice**. New York. VHC, 1996. 620 p.
- SEBRAE, **Guia da Produção Mais Limpa**. Disponível em www.df.sebrae.com.br/Downloads/ambiental/Biblioteca/CEBDS/guia-da-pmais1.pdf. Acessado em: 10 abr. 2007.
- POURBAIX, M. **Lições de Corrosão Eletroquímica**. 3 ed.. Bruxelas. Cebelcor, 1988. 420 p.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)