TRATAMENTO DE ÁGUA EM SISTEMAS ABERTOS DE RESFRIAMENTO COM RECIRCULAÇÃO

WATER TREATMENT IN OPEN RECIRCULATING COOLING SYSTEMS

PEREIRA, César Augusto; CORRÊA, Sergio Machado*

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Química e Ambiental,
Rodovia Presidente Dutra km 298, CEP 27537-000, Resende, RJ, Brasil
(fone: +55 24 33813889; fax: +55 24 33813839)

* Autor correspondente
e-mail: sergiomc@uerj.br

Received 02 November 2011; received in revised form 09 November 2011; accepted 21 September 2011

RESUMO

Os estudos para uso de tecnologias mais limpas no tratamento de água de sistemas abertos com recirculação conduzem ao desenvolvimento de metodologias baseadas na procura de uma operação com um ciclo ideal de concentração. Neste sentido, o controle do balanço de material no sistema de resfriamento pode alcançar um nível de concentração no qual a água de circulação exibe, naturalmente ao mesmo tempo, baixa tendência à corrosão do ferro e baixa formação de depósito de carbonato de cálcio. O tratamento empregando inibidores de corrosão e de formação de depósitos pode ser apenas um complemento, reduzindo a adição de produtos químicos para o condicionamento da água. O presente trabalho mostra que o critério de tratamento baseado no índice de estabilidade é apenas uma abordagem inicial, pois não leva em consideração o fato que espécies solúveis em água não concentram da mesma forma, principalmente pelas reações de conversão envolvendo a precipitação dos íons carbonato e cálcio.

Palavras-chave: *tratamento de água, reúso, torres de resfriamento, ciclos de concentração, modelo.*

ABSTRACT

Studies for the use of cleaner water treatment technology in open recirculation 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 may reach 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 show that the treatment criteria based on the stability index is only a first approach. It does 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.

Keywords: *water treatment, reuse, cooling tower, concentration cycle, model.*

INTRODUÇÃO

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 vapores. 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 permanecem em fase líquida, reduzindo a temperatura da água de circulação.

Os principais problemas ocorrentes nesses sistemas e que requerem tratamento de água são a corrosão, formação de depósitos e desenvolvimento microbiano. Esses problemas, na maioria das vezes, estão interligados, exigindo o emprego de inibidores de corrosão, inibidores da formação de depósitos e agentes microbicidas para sua solução.

Até a década de 1970, os tratamentos utilizando cromato (CrO_4^{2-}) e zinco (Zn^{2+}), em meio ácido, com cloração para controle microbiano, eram os mais empregados.

Com o aumento da preocupação com os aspectos ambientais, os tratamentos cromatados foram substituídos por outros programas baseados em polifosfatos ou fosfonatos, em pH básico ou próximo da neutralidade, coadjuvado por agentes dispersantes e antiprecipitantes, com utilização de uma grande variedade de microbicidas não-oxidantes.

De qualquer forma, observa-se que o foco inicial na abordagem desses problemas estava mais voltado para a natureza e dosagem dos produtos, pelo menos do ponto de vista das empresas de tratamento.

Panorama Atual

A partir de meados da década de 1990, 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 uma produção mais limpa.

Foram reativados e aprimorados estudos científicos, iniciados na década de 1930, com o trabalho de Langelier, procurando operar os sistemas de resfriamento abertos com recirculação, 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.

Tratamentos com Base no Índice de Estabilidade

Esses tratamentos levam em conta as concentrações de algumas espécies, como os íons Ca^{2+} e HCO_3^- , para avaliação dos denominados pH de saturação e 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, apenas de forma complementar.

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 frequentemente 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.

DESENVOLVIMENTO

Sistemas de Resfriamento Abertos com Recirculação de Água (SRAR)

São sistemas onde a água promove o resfriamento de um fluido, do próprio equipamento ou a condensação de um vapor, sendo reciclada, em sua maior parte, após ser resfriada em um trocador de calor evaporativo. 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.

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 a 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 (Pereira, 2007).

Figura 1. Vazões em um SRAR.

Onde:

- E é a vazão de evaporação;
- R é a vazão de reposição;
- A é a vazão de arraste de gotículas;
- Q é a vazão de circulação;
- D é a descarga de fundo;
- P são as demais perdas.

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

$$L = A + D + P \quad (\text{Eq. 1})$$

Consequentemente R, necessária à compensação de todas as perdas, será dada pela Equação 2:

$$R = E + L \quad (\text{Eq. 2})$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Vazão de perda por evaporação (E)

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

$$E \cdot \Delta H_v = (Q - E) \cdot c \cdot \Delta T \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde (ΔH_v) é a entalpia específica latente de vaporização da água ($2,42 \times 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}$), (c) o calor específico sensível da água ($4,18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) e (ΔT) a queda de temperatura da água na torre ($^\circ\text{C}$).

Logo, considerando que as quedas de temperatura variam entre 5 a 20°C , tem-se:

$$E = 1,73 \times 10^{-3} \cdot Q \cdot \Delta T \quad (\text{Eq. 4})$$

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 $8,0 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (Creder, 1985).

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:

$$A = f_A \cdot Q \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde (A) é a vazão de perda por arraste, (Q) a vazão de circulação e (f_A) o fator de perda por arraste, variando geralmente entre $5,0 \times 10^{-4}$ e $3,0 \times 10^{-3}$ (Betz, 1991).

No caso mais frequente de torres de resfriamento de tiragem induzida mais modernas, o fator de perda por arraste (f_A) oscila entre 1,0 e $2,0 \times 10^{-3}$ (Kemmer, 1988).

Vazão de descarga de fundo

Como decorrência da perda por evaporação na torre de resfriamento, os sistemas abertos com recirculação são concentradores de 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.

Outras perdas de fase líquida

Entre as demais perdas, poderão ser consideradas as decorrentes de vazamentos ao longo do sistema, de transbordamentos na bacia da torre e do desvio da água de circulação para outros fins.

Ciclo de concentração

O ciclo de concentração é a relação entre as concentrações de uma dada espécie na água de circulação e na água de reposição (Kemmer, 1988). Assim, tem-se:

$$x = \frac{c_L}{c_R} \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde (x) é o ciclo de concentração, c_L a concentração da espécie considerada na água de circulação e c_R a concentração de espécie considerada na água de reposição.

Balanços de massa em sistemas de resfriamento abertos com recirculação

Para uma espécie solúvel e não-volátil presente nas águas de reposição e circulação de um SRAR, como o íon cloreto (Cl^-) e, considerando a Equação 2 de balanço global, é possível estabelecer o seguinte balanço de vazões mássicas, em relação ao íon cloreto:

$$c_R \cdot R = c_E \cdot E + c_L \cdot L \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde c_E é a concentração da espécie na vazão de perda por evaporação.

Como a espécie considerada é não-volátil, sua concentração na fase vapor é nula e a

Equação 7 pode ser simplificada:

$$c_E = 0 \Rightarrow C_R \cdot R = C_L \cdot L \Rightarrow \frac{c_L}{c_R} = \frac{R}{L} \Rightarrow x = \frac{R}{L}$$

Ou, com base na Equação 2:

$$x = \frac{E+L}{L} \quad (\text{Eq. 8})$$

$$L = \frac{E}{x-1} \quad (\text{Eq. 9})$$

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:

$$A+D+P = \frac{E}{x-1} \quad (\text{Eq. 10a})$$

ou ainda

$$D = \frac{E}{x-1} - A - P \quad (\text{Eq. 10b})$$

Com efeito, para um sistema com perda por evaporação (E) de 36,0 t h⁻¹, perda por arraste (A) igual a 3,0 t h⁻¹ e outras perdas de fase líquida (P) nulas, que opere idealmente com ciclo de concentração (x) igual a 7,0, o objetivo poderá ser alcançado com o emprego de uma vazão de descarga (D) de 3,0 t h⁻¹, com base nas Equações 10:

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

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.

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:

$$R = E + L$$

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

$$R = E \cdot \frac{x}{x-1} \quad (\text{Eq. 11})$$

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.

Considerando uma vazão de perda por evaporação (E) de 36,0 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 Conc.	Vazão de Reposição (t h ⁻¹)
2,00	72,0
3,00	54,0
4,00	48,0
5,00	45,0
6	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).

Dosagem contínua de produtos de tratamento

Produtos de tratamento como inibidores

de corrosão, inibidores da formação de depósitos e agentes microbicidas 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 ou dispositivo 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:

$$d = c_L \cdot L \Rightarrow d = c_L \cdot \frac{E}{x - 1} \quad (\text{Eq. 12})$$

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).

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).

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.

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 (II) 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).

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 frequente, 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

13, e do equilíbrio de solubilidade do carbonato de cálcio (CaCO_3), de acordo com a Equação 14.

Onde (K_2) é a segunda constante de dissociação do ácido carbônico (H_2CO_3) e (K_{ps}) a constante do produto de solubilidade do carbonato de cálcio (CaCO_3).

Um aumento do pH favorece a produção do íon carbonato (Equação 13) e, conseqüentemente, a formação de carbonato de cálcio sólido (Equação 14), gerando incrustação calcária. Por outro lado, uma diminuição do pH favorece a formação do íon bicarbonato e o consumo do íon carbonato (Equação 13), resultando na dissolução do carbonato de cálcio (Equação 14), na exposição do material metálico ferroso ao meio aquoso e, conseqüentemente, favorecendo a instalação de processo corrosivo generalizado.

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 do meio e os íons hidroxila (OH^-) presentes na superfície dos microcatodos, segundo as Equações 15 a 17:

Semi-reação catódica:

Formação do íon carbonato:

Formação do carbonato de cálcio:

O cálculo do pH_s 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 13 e 14. Assim, tem-se:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Ca}^{2+}]} \quad (\text{Eq. 18})$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_2 \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \quad (\text{Eq. 19})$$

Comparando as Equações 18 e 19, tem-se:

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot \frac{K_2}{K_{\text{ps}}} \quad (\text{Eq. 20})$$

Aplicando logaritmos à Equação 20, considerando $p = -\log$ e que o pH nas condições propostas é o pH de equilíbrio ou de saturação, tem-se:

$$\text{pH}_s = \text{p}K_2 - \text{p}K_{\text{ps}} - \log [\text{HCO}_3^-] - \log [\text{Ca}^{2+}] \quad (\text{Eq. 21})$$

Considerando os valores das constantes, a 25°C, (Clesceri, 1989) e substituindo os valores de $\text{p}K_2$ e $\text{p}K_{\text{ps}}$ na Equação 21, tem-se, ainda:

$$\text{p}K_2 = 10,33 ; \text{p}K_{\text{ps}} (\text{calcita}) = 8,48$$

$$\text{pH}_s = 1,85 - \log [\text{HCO}_3^-] - \log [\text{Ca}^{2+}] \quad (\text{Eq. 22})$$

A Equação 21 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).

Os valores de pH de saturação obtidos por meio da Equação 21 podem ser próximos dos obtidos por cálculos mais sofisticados 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 $3,0 \times 10^3 \mu\text{S cm}^{-1}$;

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 µS cm ⁻¹

A alcalinidade total representa a contribuição de todas as espécies solúveis na água e capazes de reagir com o íon hidroxônio (H₃O⁺ ou H⁺) e mede, principalmente, as concentrações dos íons bicarbonato (HCO₃⁻), carbonato (CO₃²⁻) 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 Ca²⁺ e Mg²⁺.

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 (ppm) equivalentes em carbonato de cálcio (ppm CaCO₃ ou mg CaCO₃ L⁻¹).

A conversão da concentração (c_e) de uma espécie X, expressa em mg CaCO₃ 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 CaCO₃, 10⁻³ g mg⁻¹, inverso da massa molar de X (Roques, 1995).

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

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

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

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

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Considerando a temperatura igual a 25°C e a Equação 22, tem-se:

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

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

A Equação 22 pode ser adaptada para concentrações de bicarbonato e de cálcio expressas em ppm CaCO₃, como são normalmente apresentadas nas análises de águas, com base nos critérios de conversão já citados. Assim, tem-se:

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

$$\text{pH}_s = 11,6 - \log c_A - \log c_{Ca} \quad (\text{Eq. 23})$$

Onde:

c_A - concentração de bicarbonato (alcalinidade de bicarbonato), em ppm CaCO₃

c_{Ca} - concentração de cálcio (dureza de cálcio), em ppm CaCO₃

Para temperaturas diferentes de 25°C, pode ser empregada uma adaptação da Equação 21, considerando que K₂ e K_{ps} variam com a temperatura.

$$\text{pH}_s = \text{p}K_2 - \text{p}K_{ps} - \log \frac{c_A}{5,0 \cdot 10^4} - \log \frac{c_{Ca}}{2,5 \cdot 10^4}$$

$$\text{pH}_s = 9,70 + \text{p}k_2 - \text{p}K_{ps} - \log c_A - \log c_{Ca} \quad (\text{Eq. 24})$$

As equações 23 e 24 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.

Índice de Puckorius (IP)

O índice de Puckorius (IP) é o de aplicação mais adequada ao tratamento de águas de resfriamento em sistemas abertos com recirculação. É um aprimoramento dos índices de Langelier e 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:

$$\text{IP} = 2 \text{ pH}_s - \text{pH}_{eq} \quad (\text{Eq. 25})$$

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

$$pH_{eq} = 1,5 \log c_A + 4,5 \quad (\text{Eq. 26})$$

Substituindo o valor do pH equivalente da Equação 26 na Equação 25, vem:

$$IP = 2 pH_s - 1,5 \log c_A - 4,5 \quad (\text{Eq. 27})$$

Finalmente, substituindo o valor do pH de saturação da Equação 23 na Equação 27, tem-se:

$$IP = 2 \cdot (11,6 - \log c_A - \log c_{Ca}) - 1,5 \log c_A - 4,5$$
$$IP = 18,7 - 3,5 \log c_A - 2,0 \log c_{Ca} \quad (\text{Eq. 28})$$

Para temperaturas diferentes de 25°C, é válida a Equação 29, resultante da substituição do valor do pH de saturação da Equação 24 na Equação 27:

$$IP = 2 \cdot (9,70 + pK_2 - pK_{ps} - \log c_A - \log c_{Ca}) - 1,5 \log c_A - 4,5$$
$$IP = 14,9 + 2 pK_2 - 2 pK_{ps} - 3,5 \log c_A - 2,0 \log c_{Ca} \quad (\text{Eq. 29})$$

A faixa estável, onde são simultaneamente baixas as tendências corrosivas (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 (Figura 2).

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:

- 1) Temperatura média da água de circulação igual a 25°C;
- 2) Valores de ciclo de concentração inteiros e consecutivos;
- 3) Alcalinidades de bicarbonato e durezas de cálcio na água de circulação obtidas pelo produto de seus respectivos valores na água de reposição pelo ciclo de concentração, de acordo com o procedimento usual (Drew, 1979);
- 4) Índice de Puckorius para cada ciclo de concentração calculado por intermédio da Equação 41;
- 5) 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.

Como pode ser observado, o sistema poderia operar em faixa estável e o mais próximo do ideal (IP = 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:

$$pH_{eq} = 1,5 \cdot \log 147 + 4,5 \Rightarrow pH_{eq} = 7,8$$

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

Nessas condições, seria válido 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. Como decorrência da faixa de pH esperada, seria viável a utilização de cloração, estando o condicionamento inserido, em sua totalidade, no conceito de aplicação de uma tecnologia mais limpa, evitando a necessidade de posterior pré-tratamento do efluente gerado.

CONCLUSÕES

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 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).

A aplicação de uma tecnologia mais limpa a um SRAR permite duas abordagens: a maximização do ciclo de concentração e a operação em ciclo de concentração ideal com base no índice de estabilidade.

A primeira delas reduz a demanda de água de reposição e a vazão de descargas. Entretanto, pode aumentar o consumo de produtos de tratamento, sobretudo o de inibidores da formação de depósito. Por outro lado, a elevação do pH torna pouco eficiente o

emprego de cloração que é opção barata, exigindo a utilização de bromo ou de microbicidas não oxidantes.

A operação em ciclo ideal deve levar em conta que nem todos os parâmetros analíticos (cloreto, alcalinidade, dureza, entre outros) concentram-se igualmente, havendo, portanto, um ciclo de concentração para cada espécie presente no meio aquoso. Devido às diferenças de temperatura ao longo do sistema podem produzir conversão de bicarbonato em carbonato e precipitação de carbonato de cálcio. Portanto, o índice de estabilidade seria variável, de acordo com a temperatura, em cada trecho do sistema.

Entretanto, uma acidulação prévia da água de reposição pode ser um recurso válido no sentido de diminuir a alcalinidade do meio, reduzindo seu potencial incrustante, permitindo simultaneamente operação em ciclo mais alto e ideal.

Apesar das restrições apresentadas, que serão discutidas mais detalhadamente em um próximo trabalho a ser apresentado pelos autores, o cálculo do ciclo de concentração ideal, nos moldes descritos, serve como passo inicial na elaboração de um programa de tratamento que busque a aplicação de uma tecnologia mais limpa no tratamento de água de um SRAR.

REFERÊNCIAS

1) Betz Laboratories. Betz Handbook of Industrial Water Conditioning. Trevose/PA/USA. Betz, **1991** – 391 p.

- 2) CONAMA, Resolução 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento.
- 3) 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.
- 4) Creder, H. Instalações de Ar Condicionado. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, **1985**. 298 p.
- 5) Dantas, E. Tratamento de Água de Refrigeração e Caldeiras. Rio de Janeiro: JO/Ecolab, **1988**. 303 p.
- 6) Drew Produtos Químicos, Princípios de Tratamento de Águas Industriais. São Paulo: Drew Produtos Químicos, **1979**. 331 p.
- 7) Gentil, V. Corrosão. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, **2003**. 341 p.
- 8) Hamrouni, B.; Dhabbi, M. Calco-carbonic equilibrium calculation. *Desalination*, **2002**, 49, p.167-174.
- 9) Kemmer, F.N. The Nalco Water Handbook. 2 ed. Singapore. McGraw Hill, **1998**. 647 p.
- 10) Pereira, C.A., Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil, 2007.
- 11) Roques, H. Chemical Water Treatment – Principles and Practice. New York. VHC, **1996**. 620 p.
- 12) SEBRAE, Guia da Produção Mais Limpa. Disponível em www.df.sebrae.com.br/Downloads/ambiental/Biblioteca/CEBDS/guia-da-pmais.pdf. Acessado em: 10 abr. 2007.

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

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