



ESTUDO DE CASO APLICADO AO TRATAMENTO DE ÁGUA EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO ABERTOS COM RECIRCULAÇÃO

CASE STUDY TO WATER TREATMENT IN OPENED COOLING SYSTEMS WITH RECIRCULATION

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 08 September 2011; received in revised form 22 November 2011; accepted 26 November 2011

RESUMO

Os tratamentos de águas de sistemas de resfriamento abertos com recirculação estão baseados na operação com ciclos de concentração, com suporte de inibidores de corrosão e de formação de depósitos apenas como complemento. Porém, esta atual tendência não considera a presença das espécies solúveis, o que provoca desvios nos índices de estabilidade. Para demonstrar isso na prática empregou-se um sistema aberto com recirculação de água de uma indústria. Foram coletadas amostras de águas de reposição e de circulação do sistema em diferentes níveis de concentração, por intermédio da variação da descarga de fundo. Os parâmetros acompanhados nos experimentos foram pH, alcalinidades total e parcial, dureza de cálcio, cloreto e condutividade, além de ensaios em corpo de prova. Os resultados obtidos 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 cloreto. Caso o método tradicionalmente empregado fosse adotado, 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. O objetivo deste trabalho foi demonstrar que a metodologia normalmente empregada 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.

Palavras-chave: *água, tratamento de água, tecnologias limpas.*

ABSTRACT

The water treatment of open cooling systems with recirculation is based on the operation of concentration cycles, with corrosion inhibitors and deposits preventers only with complement. This technology does not consider the presence of soluble chemical species which lead to problems to the stability indexes. This was studied in an experimental design in an open water recirculation treatment system with an evaporative condenser of a chemical industry. It were collected samples of the reposition and recalculating waster at different levels of concentration, by changing the purging system. The parameters analyzed were pH, partial and total alkalinity, calcium roughness, chloride, conductivity, and also experiments with a corrosion proof. The

results obtained in real operation conditions showed that the concentration of bicarbonate ion changes in a different way, when compared with the soluble ions as chloride. If the traditional treatment was used several stability indexes must be considered along the system and not a unique index, capable to establish all treatment process. It is presented that must be considered that the quality of the reposition water have to present specific conditions, as a previous treatment. Great care must be taken to use the water reuse in these systems, as an usual practice nowadays. The clean technology in these systems have limited use and must be revised, because can lead to conditions adverse to this technology, using greater quantities of chemical products.

Keywords: *water, treatment, clean technologies.*

INTRODUÇÃO

Os Sistemas de Resfriamento Abertos com Recirculação de Água (SRAR) (Pereira e Corrêa, 2011) são empregados em instalações industriais e prediais para a redução da temperatura de fluidos ou para condensação de vapores. Emprega-se 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 ou do próprio equipamento. Esse procedimento reduz drasticamente o consumo de água e energia, se comparado 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.

A ocorrência de perda de água por evaporação e conseqüente reposição por água limpa produz uma elevação das concentrações das espécies dispersas no meio aquoso circulante, fazendo com que estes sistemas sejam concentradores da água de circulação, grande fonte dos problemas que foram descritos por Pereira e Correa (2011).

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 (Pereira e Corrêa, 2011).

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).

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.

No caso dos SRAR, 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.

Neste trabalho será apresentado um estudo de caso do acompanhamento de um SRAR e a descrição dos eventos que ocorrem ao longo do processo, de modo a contribuir para um melhor entendimento deste tema com poucos trabalhos disponíveis na literatura.

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 situado em uma indústria química localizada em Resende (RJ).

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 era a 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, sendo que as amostras foram analisadas logo em seguida.

A partir das determinações analíticas dos parâmetros críticos (pH, alcalinidades total e parcial, dureza de cálcio, cloretos 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.

Equipamento empregado nos testes

Um condensador evaporativo pode ser 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 1 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.

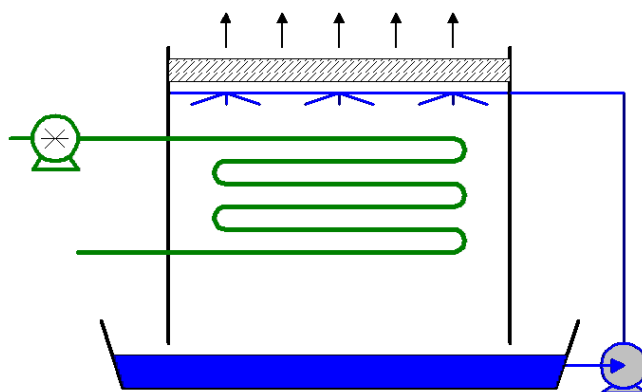


Figura 1. Esquema de um condensador evaporativo.

Em virtude da instalação ser 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 3,2x10⁵ kJ·h⁻¹ ou, ainda, 7,6x10⁴ kcal h⁻¹ (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 e 3,2 L·min⁻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 bacia coletora do condensador evaporativo estudado possuía capacidade de armazenar 1,4 m³ de água. A queda de temperatura da água de circulação empregada foi de aproximadamente 5,0°C.

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

A 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).

A 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).

A determinação das alcalinidades total (AT) e parcial (AP) foram efetuadas por titulação volumétrica, utilizando como titulante uma solução aquosa de H₂SO₄, contendo 0,010 ou 0,050 mol·L⁻¹, tendo como indicadores o verde de bromocresol para determinação da alcalinidade total e a fenolftaleína para determinação da alcalinidade parcial, de acordo com o método 2320 B, descrito em Clesceri (1989). Quando a AP é nula, a AT é devida ao íon bicarbonato. Quando a AP está presente e é menor que a metade da AT, coexistem os íons bicarbonato e carbonato, como contribuintes da AT, podendo suas concentrações ser estimadas pelas seguintes expressões (Clesceri, 1989):

$$c(\text{HCO}_3^-) = \text{AT} - 2 \text{ AP} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = 2 \text{ AP} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde $c(\text{HCO}_3^-)$, $c(\text{CO}_3^{2-})$ são, respectivamente, as concentrações de HCO₃⁻ e CO₃²⁻, todas expressas em mg CaCO₃ L⁻¹ (ppm CaCO₃).

A determinação da dureza de cálcio (D_{Ca}) foi efetuada por titulação volumétrica, com

emprego de solução aquosa de EDTA, contendo 0,010 ou 0,050 mol L⁻¹ desse sal, como titulante e utilizando purpurato de amônio (NH₄C₈H₄N₅O₆) como substância indicadora, segundo método 3500Ca D, descrito em Clesceri (1989).

A determinação de Cl⁻ foi efetuada por titulação volumétrica, pelo método de Mohr, com utilização de solução de AgNO₃ a 0,010 ou 0,100 mol·L⁻¹, como titulante e o K₂CrO₄ como indicador, conforme método 4500Cl⁻ B, descrito em Clesceri (1989).

Para o ensaio com corpo de prova foi utilizado uma 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 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 3, devidamente adaptada (Gentil, 2003):

$$\theta_e = \frac{\Delta m}{0,694 \cdot \rho \cdot S \cdot \Delta t} \quad (\text{Eq. 3})$$

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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

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 1.

A Tabela 2 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 HCO_3^- e CO_3^{2-} foram calculados com utilização das equações 1 e 2.

Com base nos dados analíticos da Tabela 2 e considerando que o ciclo de concentração (x) de uma espécie é a razão entre sua concentração na água de circulação e na água de reposição, foi construída a Tabela 3 que 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 1. 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 Figura 1 mostra a variação desses ciclos de concentração com a vazão de descarga executada na bacia da torre do condensador evaporativo.

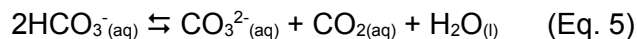
A conversão do HCO_3^- em CO_3^{2-} depende não apenas do pH, sendo significativamente influenciada pela temperatura do meio aquoso. Enquanto a alteração de pH provoca tão somente um deslocamento do equilíbrio $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$, a variação de temperatura o produz por meio de modificação do valor da constante de equilíbrio, segundo a equação de Van't Hoff (Ebbing, 1998):

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{Eq. 4})$$

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

Seja a reação de conversão do HCO_3^- em CO_3^{2-} e CO_2 , em meio aquoso, representada pela Equação 5:



Para essa reação, foram levantados os seguintes dados termodinâmicos (Atkins & Jones, 2001), constantes da Tabela 4:

Tabela 4. Dados termodinâmicos para a reação de conversão de HCO_3^- em CO_3^{2-} e CO_2 , em meio aquoso.

Espécie	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	ΔG_f° (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 ΔH° da reação representada pela Equação 5 pode ser calculada, a partir das entalpias-padrão de formação, por meio da Equação 6.

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) + \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2(\text{aq})) + \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 2 \Delta H_f^\circ (\text{HCO}_3^-(\text{aq})) \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\Delta H^\circ = (-677,1) + (-413,3) + (-285,8) - 2 \cdot (-692,0)$$

$$\Delta H^\circ = +7,8 \text{ kJ}$$

A variação de ΔG° da mesma reação pode ser obtida, a partir das energias livres-padrão de formação, por intermédio da Equação 7.

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ (\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) + \Delta G_f^\circ (\text{CO}_2(\text{aq})) + \Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 2 \Delta G_f^\circ (\text{HCO}_3^-(\text{aq})) \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\Delta G^\circ = (-527,8) + (-386,0) + (-237,1) - 2 \cdot (-586,8)$$

$$\Delta G^\circ = +22,7 \text{ kJ}$$

A constante de equilíbrio (K^{298}) para a reação considerada, a 25°C, pode ser calculada por meio da Equação 8 (Ebbing, 1998).

$$\ln K = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (\text{Eq. 8})$$

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

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

Assim, com base na Equação 4, 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 de K para a reação traduzida pela Equação 5, em termos de concentrações em mol L⁻¹, é:

$$K = \frac{[CO_3^{2-}(aq)] \cdot [CO_2(aq)]}{[HCO_3^-(aq)]^2} \quad (\text{Eq. 9})$$

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

$$c(HCO_3^-) = 21 \text{ ppm CaCO}_3 \cdot (420 \text{ ppm Cl}^- / 13 \text{ ppm Cl}^-)$$

$$c(HCO_3^-) = 678 \text{ ppm CaCO}_3$$

Procedendo a conversão de ppm CaCO₃ para mol L⁻¹, para essa concentração prevista de HCO₃⁻, tem-se:

$$[HCO_3^-(aq)]_{\text{prevista}} = [678 / (5,0 \cdot 10^4)] \text{ mol L}^{-1}$$

$$[HCO_3^-(aq)]_{\text{prevista}} = 1,36 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Entretanto, se for considerada a conversão de HCO₃⁻ em CO₃²⁻ e CO₂ (Equação 5), será válida a seguinte expressão, decorrente da Equação 9, para a condição de equilíbrio:

$$K = C \cdot \frac{[CO_2(aq)]}{(1,36 \cdot 10^{-2} - 2C)^2} \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde C e 2C são, respectivamente, as concentrações de CO₃²⁻ presente no equilíbrio e de HCO₃⁻ convertido, expressas em mol L⁻¹.

O CO₂ presente no meio aquoso está em equilíbrio com o presente na atmosfera, segundo a expressão da lei de Henry dada pela Equação 11.

$$P(CO_2) = x(CO_2) \cdot H \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde P(CO_{2(g)}) é a pressão parcial do CO₂ na atmosfera, x(CO₂) é a fração molar do CO₂ no meio aquoso e H é a constante de Henry.

A pressão parcial do CO₂, na fase gasosa, pode ser calculada pelo produto da pressão atmosférica pela fração molar média do CO₂ na atmosfera, estimada em 375 ppm (mol de CO₂ / mol de ar), isto é: 3,75x10⁻⁴.

Assim, tem-se:

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

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

Sendo a constante de Henry para a dissolução do CO₂ em água, a 40°C, igual a 2,33x10³ atm (Metcalf & Eddy, 1991), a fração molar do CO₂ na água pode ser determinada com emprego da Equação 11.

$$3,75 \cdot 10^{-4} = x(CO_2) \cdot (2,33 \cdot 10^3)$$

$$x(CO_2) = 1,61 \cdot 10^{-7}$$

Como o meio aquoso é uma solução diluída, a concentração do CO₂ 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 kg L⁻¹:

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

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

Substituindo os valores da constante de equilíbrio (K^{313}) e da concentração de CO₂ ([CO_{2(aq)}]) na Equação 10, tem-se:

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

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

$$C^2 - 3,21 \cdot 10^{-2} C + 4,63 \cdot 10^{-5} = 0 \quad (\text{Eq. 12})$$

A solução da Equação 12 apresenta como única raiz compatível:

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

Logo, as concentrações de HCO₃⁻ e CO₃²⁻ presentes no equilíbrio seriam:

$$[HCO_3^-(aq)] = (1,36 \cdot 10^{-2} - 2C)$$

$$[HCO_3^-(aq)] = (1,36 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 1,50 \cdot 10^{-3})$$

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

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

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

Assim, as concentrações de HCO_3^- e CO_3^{2-} presentes no equilíbrio e expressas em ppm CaCO_3 seriam:

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

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

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

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

Onde o fator de conversão de unidades de mol L^{-1} para ppm CaCO_3 é o produto dos seguintes fatores: 103 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 HCO_3^- (530 ppm CaCO_3) e CO_3^{2-} (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 CaCO_3 sólido e em solução supersaturada, removendo o íon CO_3^{2-} da solução e, conseqüentemente, implicando deslocamento da reação, traduzida pela Equação 5, no sentido de uma maior conversão do HCO_3^- em CO_2 e CO_3^{2-} , sendo este último continuamente retirado da solução devido à reação com íon Ca^{2+} .

A formação de CaCO_3 fica evidenciada pela constatação, com base nos resultados obtidos, de que o produto das concentrações CO_3^{2-} e Ca^{2+} , no meio aquoso, supera a constante de produto de solubilidade (K_{ps}) do CaCO_3 , como demonstrado a seguir para a água de circulação AC-5.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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:

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = 6,0 \text{ ppm CaCO}_3$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 64 \text{ ppm CaCO}_3$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 6,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

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

$$3,8 \times 10^{-8} > 3,3 \times 10^{-9}$$

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

Portanto, mesmo com o sistema operando com ciclo de concentração igual a 2,6 (em relação ao Cl⁻), como no caso da água de circulação AC-1, a tendência incrustante em relação ao CaCO_3 se faz sentir, contrariando o cálculo teórico, baseado no índice de Puckorius, e que indicava ciclo de concentração igual a 7,0 como uma boa condição de operação do sistema, conforme mostrado na Tabela 5.

A formação de depósito de CaCO_3 é confirmada pela necessidade relatada de limpezas freqüentes 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.

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

O Cl⁻, 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 ClO_2 , deverá ser dado o devido desconto pela introdução de Cl^- presente nessas soluções, embora essa contribuição para o aumento do teor de Cl^- na água do sistema seja normalmente pequena.

Considerando o ciclo de concentração de Cl^- (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 que envolve as perdas por evaporação, arraste e ciclo de concentração, tem-se:

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

$$D = \frac{E}{x - 1} - L_0 \quad (\text{Eq. 13})$$

Utilizando a Equação 13 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 5, tem-se:

$$\text{Água AC-5: } 0 = [E/(32,3 - 1)] - L_0 \quad (\text{Eq. 14})$$

$$\text{Água AC-1: } 1,0 = [E/(2,6 - 1)] - L_0 \quad (\text{Eq. 15})$$

A solução para o sistema formado pelas Equações 14 e 15 fornece os seguintes resultados:

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

A substituição dos valores calculados, com apoio das Equações 14 e 15, das perdas por vaporização (E) e de fase líquida (L_0), na Equação 13 aplicada às águas AC-2, AC-3 e AC-4, levando em conta seus respectivos ciclos de concentração, em relação ao Cl^- , reproduz com boa aproximação as vazões de descarga executadas, conforme mostrado a seguir.

Água AC-2:

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

Água AC-3:

$$D = [1,7/(4,0 - 1)] - 0,054 = 0,51 \text{ L min}^{-1}$$

Água AC-4:

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

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:

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

O valor encontrado é compatível com o previsto para o fator de perda por arraste de gotículas em sistemas herméticos ($5,0 \times 10^{-4} < f_A < 1,5 \times 10^{-3}$), 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 m².

O corpo de prova retangular de aço carbono, colocado no meio aquoso da bacia do condensador evaporativo, foi retirado após 15 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 Fe₂O₃.xH₂O, 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 HCl inibido, empregada na limpeza química do corpo de prova.

Os dados obtidos foram os seguintes:

M₀ do corpo de prova = 11,0409 g

Área exposta ao meio aquoso = 0,3008 dm²

M_f do corpo de prova após secagem = 11,0474 g

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

M_f 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

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, pode ter contribuído 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).

As análises das águas de circulação, mostrando as sensíveis diminuições das concentrações dos íons HCO₃⁻ e Ca²⁺, em relação ao ciclo de concentração de Cl⁻ correspondente, a presença de íon CO₃²⁻ e o K_{ps} do CaCO₃ sendo superada pelo produto das concentrações dos íons Ca²⁺ e CO₃²⁻, mesmo nos níveis de concentração mais baixos, são evidências suficientes para comprovação da tendência incrustante em relação ao CaCO₃.

Para observação de deposição calcária, seria recomendado um tempo de exposição maior, da ordem 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 HCl, mostra fortes indícios de origem microbiana. Na ausência de um adequado tratamento microbicida, 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.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

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 (HCO₃⁻) variam de forma diferente, em relação às de outras espécies solúveis e não voláteis como o Cl⁻, justamente pela suscetibilidade da conversão do HCO₃⁻, 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.

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 sejam criteriosamente selecionados, pois o sistema estaria operando com ciclo elevado, 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, ainda que parcial, mas sem tratamento prévio, como possível reposição em um SRAR.

O aproveitamento de águas das chuvas e uma reciclagem, mesmo que fosse parcial, das perdas por evaporação poderiam servir como possíveis temas para teses ou dissertações a

serem desenvolvidos em trabalhos futuros.

No presente trabalho, procurou-se 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.

REFERÊNCIAS

1. Atkins, P.; Jones, L. Princípios de Química. Porto Alegre: Bookman, **2001**. 914 p.
2. 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.
3. Pereira, C.A.; Corrêa, S.M. Tratamento de água em sistemas abertos de resfriamento com recirculação. Tche Química 17, **2012**.
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. Ebbing, D.B. Química Geral. vol. II. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, **1998**. 576 p.
8. Gentil, V. Corrosão. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, **2003**. 341 p.
9. National Association of Corrosion Engineers. NACE Basic Corrosion Course. 10 ed. Houston: NACE, **1979**. 629 p.
10. Roques, H. Chemical Water Treatment – Principles and Practice. New York. VHC, **1996**. 620 p.

Tabela 2. Variação de diferentes parâmetros nas águas de reposição (R) e circulação (AC)

Parâmetro	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

Tabela 3. Ciclos de concentração (x) de parâmetros para diferentes vazões de descarga.

Parâmetro	x1 (AC-1)	x2 (AC-2)	x3 (AC-3)	x4 (AC-4)	x5 (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

Tabela 5. 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

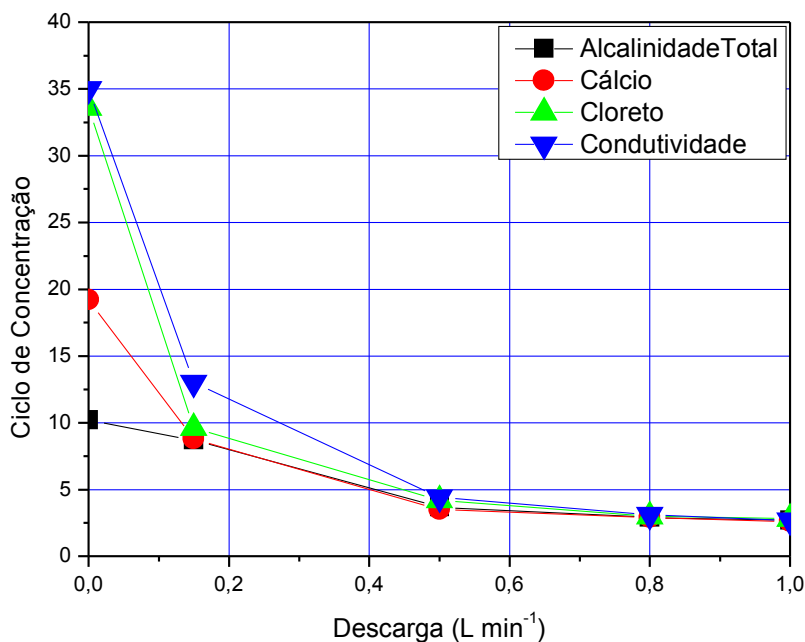


Figura 1. Variação do ciclo de concentração com a vazão de descarga