

CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE CAMPINAS
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

LUCAS FERNANDO PAZINI

**ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DOS DISPERSANTES NA
ATUAÇÃO COMO INIBIDORES DE DEPOSITOS
INORGANICOS EM ÁGUAS DE RESFRIAMENTO SOB A
PRESENÇA DE ALUMÍNIO E/OU DIFERENTES FAIXAS DE
pH**

CAMPINAS/SP
2025

CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE CAMPINAS
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

LUCAS FERNANDO PAZINI

**ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DOS DISPERSANTES NA
ATUAÇÃO COMO INIBIDORES DE DEPOSITOS
INORGANICOS EM ÁGUAS DE RESFRIAMENTO SOB A
PRESENÇA DE ALUMÍNIO E/OU DIFERENTES FAIXAS DE
pH**

Trabalho de Graduação apresentado por Lucas Fernando Pazini, como pré-requisito para a conclusão do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos, da Faculdade de Tecnologia de Campinas, elaborado sob a orientação da Profa. Dra. Juliana Canto Duarte

CAMPINAS/SP
2025

FICHA CATALOGRÁFICA
CEETEPS - FATEC Campinas - Biblioteca

P348a

PAZINI, Lucas Fernando

Análise de eficiência dos dispersantes na atuação como inibidores de depósitos inorgânicos em águas de resfriamento sob a presença de alumínio e/ou diferentes faixas de pH. Lucas Fernando Pazini. Campinas, 2025.

91 p.; 30 cm.

Trabalho de Graduação do Curso de Processos Químicos
Faculdade de Tecnologia de Campinas.

Orientador: Prof. Dra. Juliana Canto Duarte.

1. Alumínio. 2. Dispersante polimérico. 3. Sistema de resfriamento.
4. Tratamento de água. I. Autor. II. Faculdade de Tecnologia de
Campinas. III. Título.

CDD 547.84

Catálogo-na-fonte: Bibliotecária: Aparecida Stradiotto Mendes – CRB8/6553

TG PQ 25.2

LUCAS FERNANDO PAZINI

Análise da eficiência dos dispersantes na atuação como inibidores de depósitos inorgânicos em águas de resfriamento sob a presença de alumínio e/ou diferentes faixas de pH

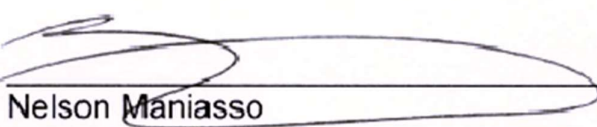
Trabalho de Graduação apresentado como exigência parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos, pelo CEETEPS / Faculdade de Tecnologia – Fatec Campinas.

Campinas, 04 de dezembro de 2025.

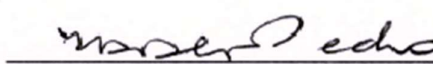
BANCA EXAMINADORA



Juliana Canto Duarte
Fatec Campinas



Nelson Mariasso
Fatec Campinas



Nilva Aparecida Rassinetti Pedro
Fatec Campinas

AGRADECIMENTOS

Agradeço, sem dúvidas, a todas as pessoas, amigos, mestres, doutores da FATEC Campinas, em especial a minha orientadora a quem teço um grande respeito e admiração. A empresa KURITA DO BRASIL LTDA na pessoa de colegas, líderes e diretores que também são grandes amigos de profissão. Sem este seletto grupo destacado neste curto parágrafo, e se não fosse toda PACIÊNCIA que tiveram comigo ao longo desta “distante” jornada, nada teria feito sentido.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho inicialmente a Deus; a minha amada esposa que suportou as dificuldades e barreiras junto de mim, sempre me motivando na direção certa e não permitindo que eu desistisse, além de em MUITAS e muitas oportunidades ter co-revisado este trabalho; aos meus pais que jamais mediram esforços para minha educação e que durante muitos anos me deram todo suporte emocional necessário para a modelagem de quem eu me tornei e continuo buscando evoluir.

RESUMO

Sistemas de resfriamento são equipamentos de extrema relevância em processos industriais. Admitindo que a maior parte desses processos geram calor e/ou precisam operar em temperaturas específicas, o arrefecimento precisa ser eficiente. Esses sistemas, em geral, utilizam água para troca de calor com o processo, sendo comum que as superfícies termicamente aquecidas sejam afetadas, entre outros, pelo surgimento de depósitos inorgânicos oriundos dos próprios minerais presentes na água. Esse fenômeno reduz a eficiência na troca de calor e diminui a vida útil dos equipamentos associados. O tratamento para prevenir a precipitação destes minerais (sais) parte da aplicação de dispersantes poliméricos solúveis em água, com a propriedade de retardar a formação desses depósitos no seio do líquido, porém as características físico-químicas da água e outras condições físicas podem alterar significativamente a eficiência desses produtos, demandando um conhecimento específico das particularidades associadas. Devido à variedade de especialidades químicas comumente disponíveis no mercado, definir a concentração ideal de polímeros dispersantes para inibir a precipitação em sistemas de resfriamento é desafiador. Este trabalho buscou entender, como diferentes moléculas de dispersantes interagem com a presença de um contaminante típico da água de resfriamento, nesse caso o alumínio, em função da sua concentração e particularidades de processo como a temperatura e o desempenho em diferentes faixas de pH.

Palavras-chave: Alumínio. Dispersante polimérico. Precipitação de sais. Sistema de resfriamento. Tratamento de água.

ABSTRACT

Cooling systems are critically important equipment in industrial processes. Given that most of these processes generate heat and/or require operation within specific temperature ranges, efficient cooling is essential. These systems typically use water as a heat exchange medium, and it is common for thermally heated surfaces to be affected by the formation of inorganic deposits originating from minerals naturally present in the water. This phenomenon reduces heat transfer efficiency and shortens the service life of associated equipment. To prevent the precipitation of these minerals (salts), water-soluble polymeric dispersants are commonly applied. These compounds have the ability to delay the formation of deposits within the liquid phase. However, water chemistry and other physical conditions can significantly influence the effectiveness of these products, requiring specialized knowledge of the specific characteristics involved. Due to the wide variety of chemical specialties available on the market, determining the optimal concentration of dispersant polymers to inhibit precipitation in cooling systems is a challenging task. This study aims to understand how different dispersant molecules interact with a typical contaminant found in cooling water—aluminum—considering its concentration, process-specific conditions such as temperature, and performance across different pH ranges.

Keywords: Aluminium. Cooling system. Polymeric dispersant. Salt precipitation. Water treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação dos sistemas de resfriamento.	15
Figura 2 – Esquema de um sistema aberto de recirculação de água de resfriamento.	16
Figura 3 – Esquema de um sistema fechado de recirculação de água de resfriamento.	17
Figura 4 – Esquema de um sistema de passagem única.	17
Figura 5 – Exemplos de torre de fluxo natural, forçado, induzida de contracorrente e de torre de fluxo cruzado.	19
Figura 6 – Torre de tiragem natural.	20
Figura 7 – Torre de resfriamento de tiragem induzida na indústria e corte com detalhes estruturais.	21
Figura 8 – Esquema de um trocador de calor tipo casco e tubos.	22
Figura 9 - Esquema de um sistema aberto de água de resfriamento.	26
Figura 10 – Esquema do processo de formação do núcleo cristalino.	34
Figura 11 – Crescimento de cristais de carbonato de cálcio na ausência de inibidor de incrustação.	35
Figura 12 - Formação cristalina (núcleo)	41
Figura 13 - Cristal de CaCO ₃ modificado após interação com dispersante	42
Figura 14 - Cristais de CaCO ₃ dispersados por ação do inibidor de incrustação	42
Figura 15 - Corpos de prova de aço carbono após limpeza e identificação	50
Figura 16 - Esquema de experimentos	52
Figura 17 - Teste com pH 9,0 (esquerda) e pH 10,0 (direita) com 20 ppm de A02 (tempo inicial).....	69
Figura 18 - Teste com pH 9,0 (esquerda) e pH 10,0 (direita) com 20 ppm de A02 (tempo + 24h).....	70
Figura 19 - Teste com pH 9,0 (acima) e pH 10,0 (abaixo) com 20 ppm de A02 (tempo + 72h)	71
Figura 20 - Cupons de aço carbono depois do teste com pH 9,0 e 20 ppm de A02 (+96horas)	72
Figura 21 - Cupons de aço carbono depois do teste com pH 10,0 e 20 ppm de A02 (+96horas)	73
Figura 22 - Esquema da formação de tubérculos, alvéolos e pites.....	76

Figura 23 - Saturação do Carbonato de Cálcio, em função do pH e temperatura sem adição do dispersante A02	77
Figura 24 - Saturação do Carbonato de Cálcio, em função do pH e temperatura com adição do dispersante A02	77
Figura 25 -Saturação do fosfato de cálcio, em função do pH e temperatura sem adição do dispersante A02	78
Figura 26 - Saturação do fosfato de cálcio, em função do pH e temperatura sem adição do dispersante A02	78

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação dos principais polímeros dispersantes segundo grupos funcionais e mecanismo de ação.....	44
Quadro 2 – Esquema prático de monitoramento analítico do teste.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condutividade térmica de alguns componentes presentes em trocadores de calor	25
Tabela 2 – Cálculo da perda por arraste em função do tipo de tiragem da torre	27
Tabela 3 – Estimativa dos valores mais prováveis de F em função da faixa de temperatura ambiente	29
Tabela 4 – Controles/análises típicas para controle em Água de Resfriamento.....	30
Tabela 5 – Interpretação dos índices de saturação.....	38
Tabela 6 - Composição e preparo da água preparada	48
Tabela 7 - Resultados analíticos obtidos da água preparada, após o ajuste de pH e com adição de 20 ppm do dispersante A02	68
Tabela 8 - Resultados das análises do teste com pH 9,0 no momento inicial e final (96 horas) com paralelo no percentual de inibição	74
Tabela 9 - Resultados das análises do teste com pH 10,0 no momento inicial e final (96 horas) com paralelo no percentual de inibição	74

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras romanas

A	vazão de arraste, m^3/h
B_v	vazão de <i>blowdown</i> de válvula, m^3/h
B_t	vazão de <i>blowdown</i> total, m^3/h
c	calor específico da água, $kcal/(kg \cdot ^\circ C)$
C	condutividade térmica do depósito do lado da água, $kcal/(m^2 \cdot h \cdot ^\circ C)$
C_m	condutividade térmica do material do tubo, $kcal/(m^2 \cdot h \cdot ^\circ C)$
C_p	condutividade térmica do depósito do lado processo, $kcal/(m^2 \cdot h \cdot ^\circ C)$
e	espessura da parede do tubo, m
E	vazão de evaporação, m^3/h
F	parcela do calor que ocorreu devido à troca de calor latente-vaporização da água, adimensional;
H	volume total de água do sistema, m^3
H_L	calor latente de evaporação da água, $578 kcal/kg$ a $40^\circ C$
h_1	coeficiente de transferência de calor no lado do fluido de processo, $kcal/(m^2 \cdot h \cdot ^\circ C)$
h_2	coeficiente de transferência de calor no lado da água, $kcal/(m^2 \cdot h \cdot ^\circ C)$
IL	índice de Langelier, adimensional
IR	índice de Ryznar, adimensional
L	espessura do depósito do lado da água, m
L_p	espessura do depósito do lado do processo, m
M	vazão de <i>make-up</i> , m^3/h
N	ciclo de concentração, adimensional
N_o	ciclo de concentração inicial, adimensional
pH	pH da água, adimensional
pH_c	pH crítico, adimensional
pH_s	pH de saturação, adimensional
q	fluxo térmico, $kcal/(m^2 \cdot h)$
r	<i>fouling factor</i> , $m^2 \cdot h \cdot ^\circ C/kcal$
R	vazão de recirculação do sistema, m^3/h
r_1	<i>fouling factor</i> do lado do fluido de processo, $m^2 \cdot h \cdot ^\circ C/kcal$
r_2	<i>fouling factor</i> do lado da água, $m^2 \cdot h \cdot ^\circ C/kcal$
S	superfície total de troca térmica, m^2

t	tempo, h
t_r	tempo de residência, h
U	coeficiente global de troca térmica, kcal/(m ² .h.°C)
U_c	coeficiente global de troca térmica do trocador de calor limpo, kcal/(m ² .h.°C)
U_d	coeficiente global de troca térmica do trocador de calor com depósitos, kcal/(m ² .h.°C)
V	vazão de água, m ³ /h

Letras gregas

ΔT diferença de temperatura entre a água na saída e entrada do trocador, °C

Símbolos adicionais

[] concentração, ppm

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.2	JUSTIFICATIVA/PROBLEMÁTICA	13
1.3	OBJETIVOS	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	SISTEMAS DE RESFRIAMENTO	14
2.1.1	Classificação dos sistemas de resfriamento	15
2.2.	TORRES DE RESFRIAMENTO	18
2.2.1.	Torres de tiragem natural	19
2.2.2.	Torres de tiragem mecânica (forçada/induzida)	20
2.3.	TROCADORES DE CALOR	22
2.4.	BALANÇO DE MASSA E ENERGIA EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO	26
2.4.1.	Balanço de massa	26
2.4.2.	Balanço de energia	28
2.5.	PRINCIPAIS PARÂMETROS DA ÁGUA EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO	29
2.5.1.	Especificações típicas na água de torre de resfriamento	29
2.6.	PROBLEMAS OPERACIONAIS TÍPICOS	31
2.6.1	Deposições por <i>fouling</i> com formação de incrustação	32
2.6.2	Corrosão	33
2.6.3	Incrustações especificamente inorgânicas (<i>scaling</i>)	34
2.7.	AVALIAÇÃO DAS TENDÊNCIAS EM ÁGUA DE RESFRIAMENTO	36
2.8	AGENTES DISPERSANTES	38
2.8.1	Mecanismos de ação dos dispersantes	39
2.8.2	Tipos de polímeros dispersantes reportados na literatura	43
2.9	OCORRÊNCIA DE METAIS NA ÁGUA	45
2.9.1	Ferro	45
2.9.2	Alumínio	46
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1.	ÁGUA PREPARADA	48
3.1.1.	Preparação dos corpos de prova de aço carbono	49
3.2	LIMPEZA DE VIDRARIAS	50
3.3	DISPERSANTES AVALIADOS	51
3.4	PROGRAMAÇÃO DE TESTES PRÁTICOS	52

3.5 MÉTODOS.....	53
3.5.1. Determinação de Fosfato Total por Espectroscopia de UV/VIS	53
3.5.1.1 Processo de filtração	54
3.5.1.2 Processo de reversão	54
3.5.1.3 Método colorimétrico do ANS	54
3.5.1.3.1 Reagentes	54
3.5.1.3.2 Equipamentos.....	55
3.5.1.3.3 Procedimento analítico	55
3.5.1.3.4 Curva de calibração.....	56
3.5.2 Determinação de Zinco	57
3.5.2.1 Reagentes	57
3.5.2.2 Equipamentos.....	58
3.5.2.3 Procedimento Analítico	58
3.5.2.4 Curva de calibração.....	59
3.5.2.5 Correção de precisão (casos especiais).....	59
3.5.3. Determinação do pH em água industrial.....	60
3.5.3.1 Medição do pH da amostra	60
3.5.4. Determinação de alumínio	60
3.5.4.1 Observações	60
3.5.4.2 Reagentes	61
3.5.4.3 Equipamentos.....	62
3.5.4.4 Procedimento analítico	62
3.5.4.5 Expressão dos resultados	62
3.5.5. Determinação de dureza cálcio.....	63
3.5.5.1 Reagentes	63
3.5.5.2 Procedimento	64
3.5.5.3 Cálculo da dureza cálcio	65
3.5.5.4 Expressão dos resultados	65
3.5.6. Determinação de ferro.....	66
3.5.6.1 Reagentes	66
3.5.6.2 Procedimento analítico	66
3.5.6.3 Expressão dos resultados	67
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1. INFLUÊNCIA DO pH NA EFICÁCIA DO DISPERSANTE A02.....	68
4.1.1 Quantificação dos parâmetros iniciais na água preparada	68

4.1.2 Montagem e desenvolvimento dos testes em bancada	69
4.2. RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS & ASPECTO FINAL NOS CORPOS DE PROVA	72
4.3. IMPACTOS ESPERADOS COM A TAXA DE CORROSÃO A PARTIR DA BAIXA EFICIÊNCIA DO DISPERSANTE EM OPERAÇÕES COM ELEVADO pH	75
4.4 PREDIÇÕES USANDO FRECH CREEK.....	76
5 CONCLUSÃO	79
5.1. INFLUÊNCIA DO pH NO EQUILÍBRIO DE SATURAÇÃO DOS ÍONS E NA PERFORMANCE DOS DISPERSANTES.....	79
5.2. PREDIÇÕES COM FRENCH CREEK COMO EXTENSÃO DOS ENSAIOS E CENÁRIO EM PH 8,5 COM POLIFOSFATOS/ZINCO.....	80
5.3. ESTIMATIVA DO IMPACTO OPERACIONAL NOS EQUIPAMENTOS DE TROCA TÉRMICA E RELAÇÃO ENTRE A TAXA DE DEPOSIÇÃO & CORROSÃO.	80
6 LIMITAÇÕES DO ESTUDO & SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.	82

1 INTRODUÇÃO

A água desempenha papel essencial em diversos processos industriais, como resfriamento, aquecimento, dissolução, limpeza e geração de energia — seja elétrica, térmica ou química. Conforme apontado por Santos (2015), cada aplicação exige padrões específicos de qualidade da água, sob pena de comprometer o funcionamento dos sistemas, provocando falhas em equipamentos e gerando impactos operacionais e financeiros significativos.

Um dos problemas recorrentes em sistemas que utilizam água industrial é a formação de incrustações em superfícies metálicas, resultado da presença de minerais na água utilizada em sistemas de resfriamento. Essas incrustações podem reduzir a vida útil de equipamentos como trocadores de calor, membranas de osmose reversa, torres de resfriamento e caldeiras, além de causar interrupções na produção. A principal causa está na presença de sais como cálcio e magnésio, que tendem a se depositar em áreas com temperaturas elevadas. Nessas condições, a solubilidade dos sais diminui, favorecendo a precipitação e a formação de depósitos sólidos. Os principais minerais envolvidos incluem cálcio, magnésio, sílica, óxidos de ferro e bário. No entanto, esses compostos não representam risco quando permanecem dissolvidos na água (Kavitha, Vasudevan e Prabu, 2011).

Para prevenir ou reduzir a formação dessas incrustações, é comum o uso de aditivos químicos, como dispersantes. Esses produtos atuam interferindo na nucleação e no crescimento dos cristais, dependendo da composição química dos sólidos formados. Diversas formulações têm sido desenvolvidas para combater incrustações, corrosão e o fenômeno conhecido como “*fouling*”. Segundo Amjad e Koutsoukos (2014), os dispersantes podem modificar a carga elétrica das soluções, influenciando a estabilidade dos cristais, cuja carga superficial depende diretamente do pH. A ionização dos grupos funcionais dos aditivos altera a distribuição de cargas nas partículas suspensas, contribuindo para sua dispersão.

Reconhecendo a importância do controle da qualidade da água em sistemas de resfriamento, a norma técnica NACE 11106 (2006) foi criada com o objetivo de padronizar práticas industriais para garantir uma operação segura e eficiente. Essa norma lista como agentes dispersantes e inibidores de incrustação compostos organofosforados, ligninas, taninos, polímeros, copolímeros, polímeros complexos e sais de polifosfatos.

1.2 JUSTIFICATIVA/PROBLEMÁTICA

Com o objetivo de reduzir a deposição de minerais em torres de resfriamento, tubulações e trocadores de calor, diversos polímeros têm sido testados como dispersantes. Al-Roomi, Hussain e Al-Rifaie (2015) estudaram diferentes tipos de polímeros obtidos por reações como homopolimerização e copolimerização por radicais livres, além de técnicas mais avançadas como polimerização por transferência atômica e por radicais nítróxido. Os autores sintetizaram 22 tipos de inibidores e avaliaram seu desempenho em sistemas de tubulação aquecidos com soluções de carbonato de cálcio, utilizando microscopia para observar a modificação dos cristais sob diferentes temperaturas.

Diante da ampla gama de produtos disponíveis, torna-se essencial estabelecer metodologias eficazes para o tratamento da água de resfriamento, visando à otimização dos processos industriais. Além dos aspectos técnicos, é fundamental considerar os fatores econômicos na escolha das melhores soluções para controle de incrustações.

1.3 OBJETIVOS

Avaliar o desempenho das moléculas dispersantes comumente empregadas na indústria, quanto a sua capacidade de manter os íons de interesse sob a forma solúvel na água sintética em diferentes condições de pH e presença de concentrações críticas de alumínio e ferro (metais contaminantes).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SISTEMAS DE RESFRIAMENTO

Nos processos produtivos industriais, normalmente existe a necessidade de que os fluidos de processo sejam resfriados. Isto é feito principalmente através de trocadores de calor usando água como líquido refrigerante. Este é o processo indireto de resfriamento. Nos processos de refino, a unidade responsável pelo resfriamento tem como função principal a dissipação de grandes quantidades de calor residual, utilizando a água como meio de troca térmica. Essa água absorve o calor dos processos e o transfere para outro fluido, permitindo o controle da temperatura operacional (Santos 2015).

Segundo Eckenfelder *et al.* (2008), esse sistema é responsável por até 90% do consumo total de água em uma refinaria, sendo, portanto, um dos principais focos quando se busca reduzir tanto a captação de água quanto a geração de efluentes.

De acordo com Viana (2010), nas indústrias petroquímicas os maiores consumidores de água são os sistemas de resfriamento de equipamentos e a geração de vapor. No primeiro caso, o tratamento da água é relativamente simples, envolvendo etapas como filtração, clarificação e ajuste da alcalinidade. Já para a produção de vapor, o tratamento é mais rigoroso, exigindo processos de abrandamento e desmineralização antes da alimentação das caldeiras de alta pressão. A ausência desse tratamento adequado pode levar ao aumento da frequência de paradas para limpeza, redução da vida útil dos equipamentos e comprometimento da segurança operacional. Os métodos mais comuns para desmineralização incluem osmose reversa e troca iônica, sendo necessário considerar tanto a qualidade da água bruta quanto os requisitos do processo.

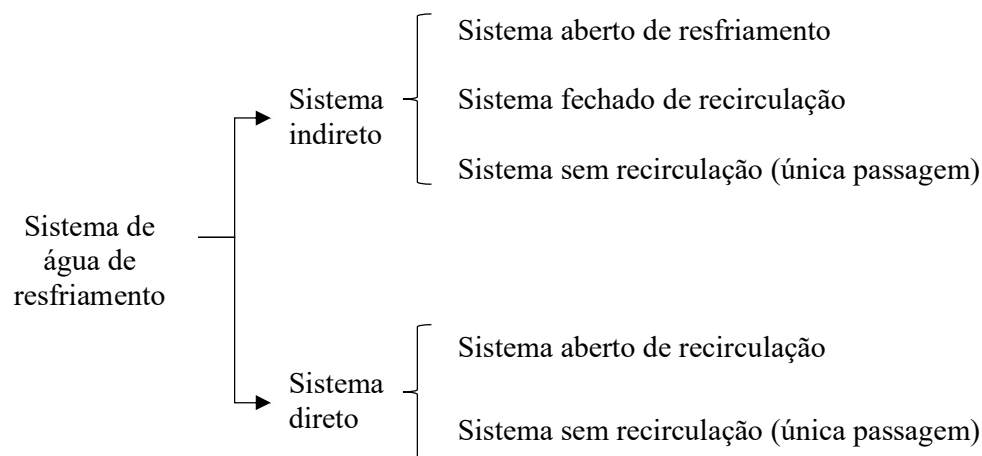
O uso intensivo de água nas torres de resfriamento também representa um desafio ambiental, devido ao elevado volume captado, às perdas por evaporação e ao descarte de efluentes. Viana (2010) destaca que, na época da construção das primeiras refinarias no Brasil, havia maior disponibilidade hídrica nas regiões onde foram instaladas. No entanto, o crescimento populacional nas proximidades dessas unidades, aliado ao endurecimento das normas ambientais sobre o uso de recursos naturais, transformou o acesso à água dos rios locais em uma questão econômica e ambiental relevante. Esse cenário impulsionou o interesse por tecnologias de tratamento de efluentes e reúso de água, com o objetivo de mitigar os impactos ambientais.

Domingos (2015) explica que o tratamento de efluentes em refinarias geralmente ocorre em duas etapas principais: a primeira envolve processos físicos e físico-químicos para remoção de contaminantes, enquanto a segunda utiliza métodos biológicos para tratar compostos orgânicos e nitrogenados. Em alguns casos, uma terceira etapa — o tratamento terciário — é necessária para que o efluente atenda aos padrões exigidos para descarte ou reuso.

2.1.1 Classificação dos sistemas de resfriamento

Os sistemas de resfriamento podem ser classificados em sistemas de contato direto ou indireto, sendo que cada um difere quanto as suas particularidades e aplicações, conforme é exposto pela figura 1:

Figura 1 – Classificação dos sistemas de resfriamento.



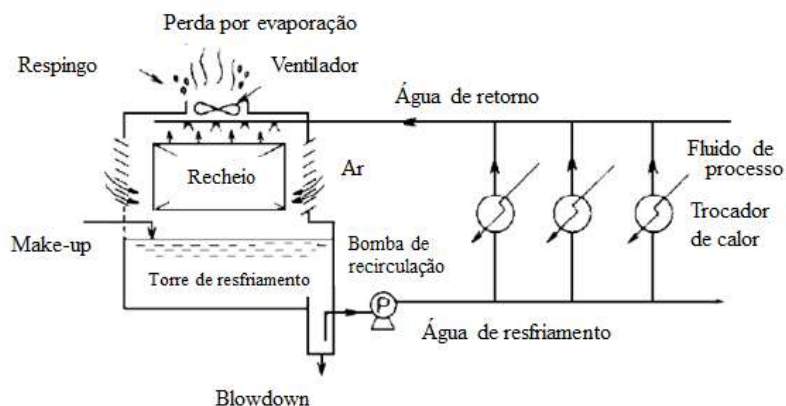
Fonte: Kurita Handbook of Water Treatment, Second Edition 1999, pag. 133.

O sistema aberto de recirculação de água de resfriamento, segundo Kurita Water Industries LTD. (1999) tem sua água aquecida nos trocadores de calor, a qual retorna na parte superior do (sistema), sendo canalizada por distribuidores (chamados de aspersores) que tem o objetivo de reduzir a superfície de contato, facilitando a dissipação do calor. O fluxo a jusante dos aspersores atravessa so recheio da torre e entram em contato com o fluxo de ar ascendente, promovendo a evaporação de parte da água. Esse fenômeno resulta na redução da temperatura da água, que então é coletada na bacia inferior da torre, conhecida como bacia de água fria (BAF). A partir daí, ela é novamente bombeada para os trocadores de calor, reiniciando o ciclo. No entanto, esse processo também gera perdas adicionais, causadas pelo arraste de gotículas junto ao fluxo de ar, o que pode comprometer a eficiência hídrica do sistema.

Como a água evaporada durante o processo de resfriamento (dissipação de calor) que ocorre na torre, a corrente não carrega os sólidos dissolvidos presentes, e com isso a concentração desses compostos na água recirculante tende a aumentar progressivamente. Para evitar esse acúmulo, é realizada uma purga contínua, conhecida como *blowdown*, que tem como objetivo controlar os níveis de concentração e manter o equilíbrio químico do sistema. Para compensar as perdas de água causadas pela evaporação, pelo arraste de gotículas no fluxo de ar e pela própria purga, o sistema é abastecido com água de reposição, chamada de *make-up*. Essa água pode ser bruta, sem tratamento, ou clarificada, quando passa por processos para remoção de partículas e sólidos em suspensão (KURITA WATER INDUSTRIES LTD., 1999).

A Figura 2 ilustra, de forma esquemática, o funcionamento de um sistema de resfriamento aberto.

Figura 2 – Esquema de um sistema aberto de recirculação de água de resfriamento.

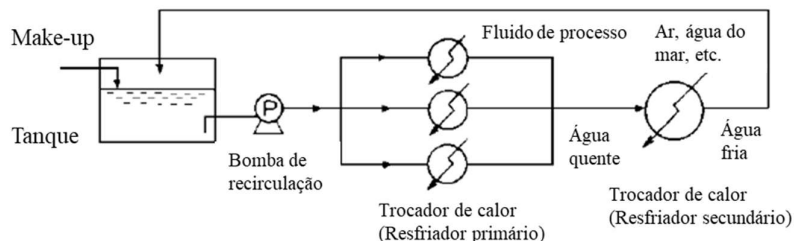


Fonte adapta de Kurita Handbook of Water Treatment, Second Edition 1999, pag. 134.

O sistema fechado de recirculação de água de resfriamento, segundo Kurita Water Industries LTD. (1999) é utilizado quando se requer que a água de resfriamento não seja incrustante e/ou corrosiva, ou quando se necessita de temperaturas superiores à de ebulição da água ou inferiores à de sua solidificação. Como não há torre de resfriamento nesse tipo de sistemas, não existe evaporação. Nesse tipo de sistema, a água é aquecida em um primeiro conjunto de trocadores de calor, os quais resfriam os fluidos de processo. Em seguida, essa água é resfriada em um segundo conjunto de trocadores de calor, que usam, por exemplo, água de um sistema aberto de resfriamento. A água resfriada é recolhida em um tanque de água fria, de onde é novamente bombeada para os trocadores de calor. A **Figura 3** mostra esquematicamente um sistema fechado de água de resfriamento. Como neste tipo de sistema não existe evaporação

e nem arraste, a água de *make-up* objetiva apenas repor as pequenas perdas que normalmente ocorrem. Logo, a água não se contamina pelo ar e nem se concentra.

Figura 3 – Esquema de um sistema fechado de recirculação de água de resfriamento.

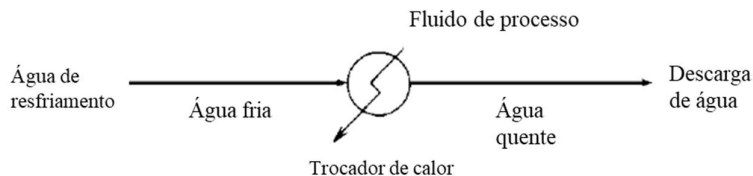


Fonte adaptado de Kurita Handbook of Water Treatment, Second Edition 1999, pag 134

E, por fim, os sistemas de passagem única são utilizados em usinas termoeletricas para resfriarem água de sistemas fechados. Normalmente água de mar ou água bruta são usadas, já que há necessidade de grande quantidade de água nesses processos. Essa água passa por trocadores de calor, que resfriam o fluido de processo, e então é descarregada. A figura 4 **Figura 4** mostra esquematicamente um sistema sem recirculação (KURITA WATER INDUSTRIES LTD., 1999)..

Cabe ressaltar que, em razão da atual preocupação com a economia de recursos hídricos, este tipo de sistema é raramente utilizado.

Figura 4 – Esquema de um sistema de passagem única.



Fonte adaptado de Kurita Handbook of Water Treatment, Second Edition 1999, pag 134

2.2.TORRES DE RESFRIAMENTO

Sistemas de resfriamento são equipamentos de extrema relevância em processos industriais. Admitindo que a maior parte desses processos geram calor e/ou precisam operar em temperaturas específicas, o arrefecimento precisa ser eficiente. Esses sistemas, em geral, utilizam água para troca de calor com o processo, sendo que a forma mais comum empregada na indústria envolve utilizar água como fluido refrigerante. Geralmente, o fluido frio (água) absorve parte do calor do fluido quente, promovendo seu resfriamento. A água aquecida agora precisa dissipar o calor adquirido, se mantendo na temperatura idealmente projetada para que o processo se mantenha contínuo e eficiente. A dissipação do calor do fluido frio (água) é preferencialmente realizada por meio das torres de resfriamento, onde ocorre a troca de calor entre a água aquecida e o ar ambiente, geralmente em fluxo oposto. Após esse processo, a água é redistribuída para os equipamentos industriais, retomando o ciclo de trabalho (KURITA WATER INDUSTRIES LTD., 1999).

Kurita Water Industries, 1999 ainda destaca que como a dissipação de calor (energia) ocorre na forma de evaporação, parte da água circulante é perdida, concentrando os minerais e contaminantes que não são dissipados com a evaporação, requerendo, portanto, a realização constante de purgas (*blowdown*), para manter o equilíbrio salino dentro dos limites estabelecidos. Por fim, para manter o balanço hídrico do sistema, essas perdas devem ser compensadas com a adição de água de reposição (*make-up*), garantindo a continuidade e a eficiência do processo. Os sistemas de torres de resfriamento são desenvolvidos em diferentes configurações, adaptadas às necessidades específicas de cada tipo de processo industrial.

Conforme Vanelli (2004), essas torres podem ser classificadas com base em suas características construtivas em dois grupos principais: tiragem natural e tiragem mecânica. Na tiragem natural, o fluxo de ar é gerado espontaneamente pelas condições do ambiente, aproveitando a diferença de densidade entre o ar quente e úmido no interior da torre e o ar externo mais frio. Já na tiragem mecânica, o movimento do ar é promovido por ventiladores, que podem ser posicionados de duas formas distintas:

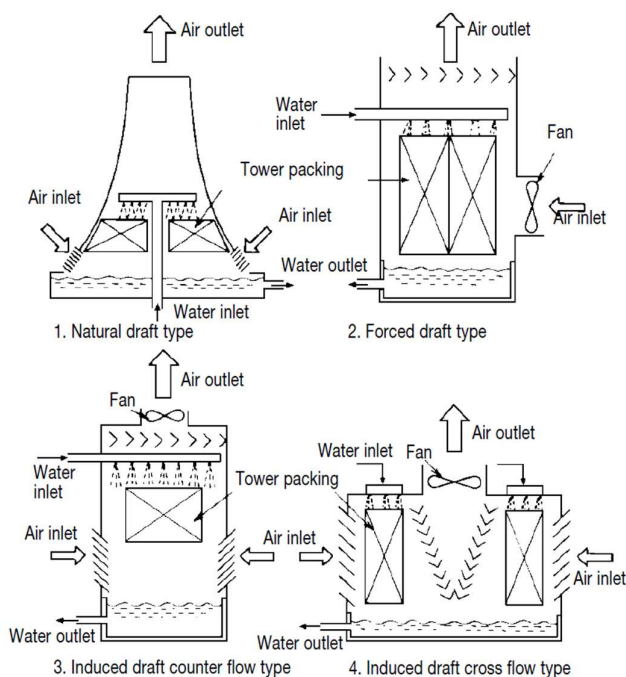
- **Forçada**, quando os ventiladores estão localizados na parte inferior da torre, impulsionando o ar para dentro;
- **Induzida**, quando os ventiladores são instalados na parte superior, criando uma sucção que atrai o ar para o interior da estrutura.

As torres de tiragem induzida podem ainda ser subdivididas em dois tipos, conforme o padrão de escoamento do ar:

- **Contra-corrente**, em que o ar entra pela base da torre e sobe em direção ao topo, enquanto a água é distribuída de cima para baixo;
- **Corrente cruzada**, onde o ar penetra lateralmente, cruzando o fluxo descendente da água.

A figura 5 abaixo relacionada, esquematiza os tipos de torres de resfriamento mais comuns na indústria.

Figura 5 – Exemplos de torre de fluxo natural, forçado, induzida de contracorrente e de torre de fluxo cruzado.



Air outlet: Saída de ar

Air inlet: Entrada de ar

Water inlet: Entrada de água

Water outlet: Saída de água

Tower packing: Recheio

Fan: Ventilador

Natural draft type: Torre de tiragem natural

Forced draft type: Torre de tiragem forçada

Induced draft counter flow type: Torre de tiragem induzida contracorrente

Induced draft cross flow type: Torre de tiragem induzida corrente cruzada

Fonte adaptado de Kurita Handbook of Water Treatment, Second Edition 1999, pág 134

2.2.1. Torres de tiragem natural

São estruturas de alto custo, porém altamente eficientes em termos térmicos. Sua performance é estável e elas são amplamente utilizadas em plantas de grande porte, como usinas de energia eletronuclear, onde há necessidade de resfriar volumes extremamente elevados de água (IAEA).

Segundo a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) 2012, essas torres podem operar com vazões superiores a 100.000 m³/h, dependendo da capacidade da planta e do número de unidades geradoras. A Figura 6 exemplifica esse tipo de sistema.

Figura 6 – Torre de tiragem natural.



Fonte: <https://savree-storage.s3.amazonaws.com/Articles/optimised/coal-fired-power-plant-P6HEQPP-min.jpg> - acesso em 21/09/2025

O princípio de funcionamento baseia-se na diferença de densidade entre o ar quente e úmido presente no interior da torre e o ar atmosférico mais frio. Essa diferença promove a circulação natural do ar com o ar quente ascendendo e o ar frio, mais denso, descendo para substituí-lo. No fundo da torre, *sprays* de água pulverizam o líquido sobre os trocadores de calor, promovendo a evaporação parcial da água e, com isso, a remoção do calor do sistema para garantir esse movimento ascendente do ar, essas torres são projetadas com grande altura e seção transversal elevada (Nunn, 1997).

2.2.2. Torres de tiragem mecânica (forçada/induzida)

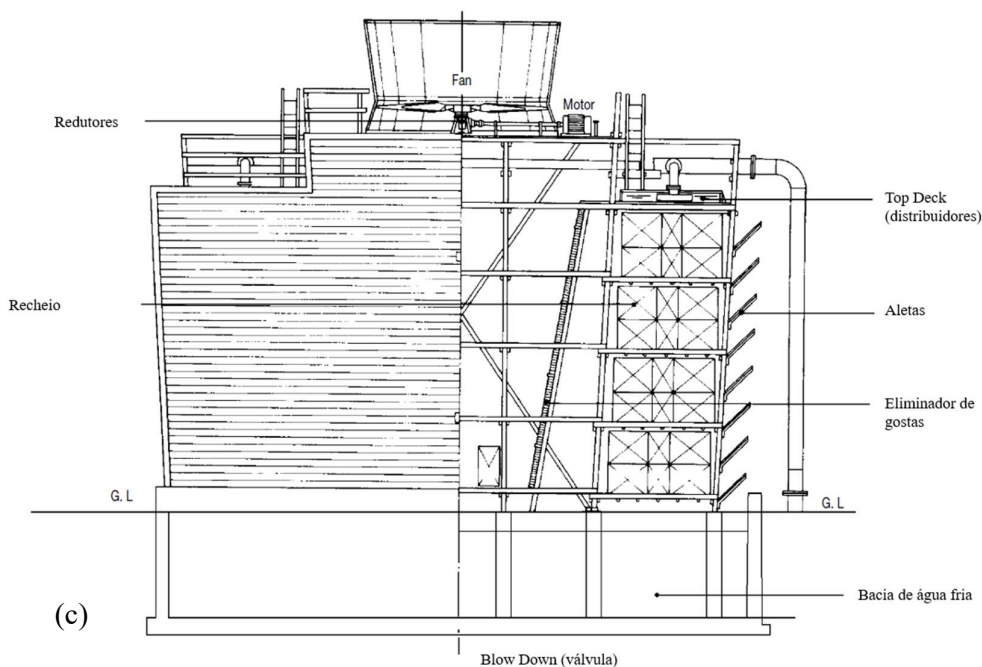
A torre de tiragem mecânica se diferencia das outras por possuir ventiladores para aumentar a vazão de ar. Quando estes se situam no topo da torre, na saída de ar, denomina-se o tipo de tiragem induzida, como ilustra a Figura 7 (a) e (b). Quando os ventiladores se localizam na base da torre, na entrada de ar, é denominada torre de tiragem forçada, como pôde ser visto

nos detalhes da figura 5. Essa estrutura aumenta a eficiência na dissipação do calor, sendo esse sistema o mais empregado na indústria geral (Veiga, 2010).

Figura 7 – Torre de resfriamento de tiragem induzida na indústria e corte com detalhes estruturais.



Fonte: <http://www.quimica.com.br/agua-clientes-exigem-resfriamento-de-baixo-custo/>



Legenda: (a) e (b): Torres de grande porte de tiragem induzida. (c) refere-se a um corte transversal esquematizando esse tipo de sistema:

Fonte adaptado de Kurita Handbook of Water Treatment, Second Edition 1999, pag 136

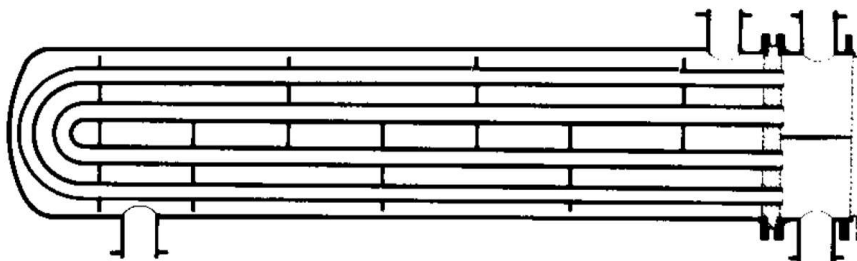
Diante das exigências ambientais, como a necessidade de reduzir o consumo de água, evitar o uso de produtos tóxicos e atender às especificações de qualidade da água de

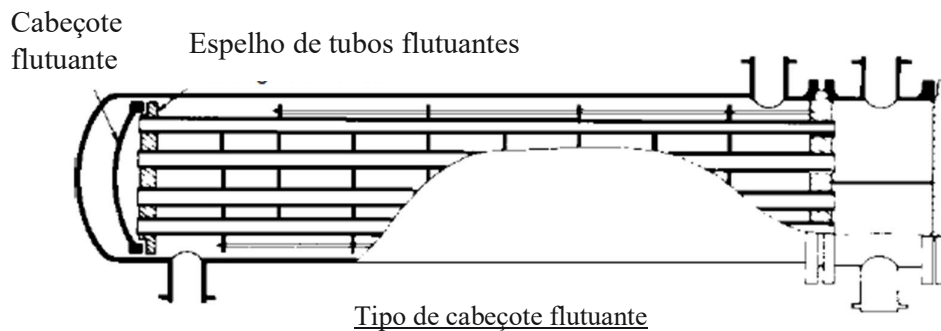
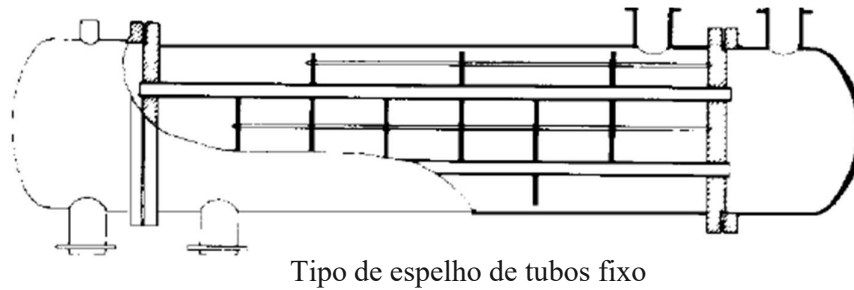
resfriamento estabelecidas para cada unidade industrial, busca-se continuamente aprimorar os processos de tratamento. O objetivo é viabilizar o reaproveitamento e até mesmo o reuso da água, desde que sejam mantidas as condições adequadas para o funcionamento eficiente do sistema de resfriamento. Para isso, é essencial monitorar e controlar parâmetros relacionados à corrosão e à formação de incrustações. Ao longo das últimas décadas, os métodos de controle químico e biológico passaram por diversas evoluções, acompanhando as mudanças nas regulamentações governamentais e nas práticas de segurança. Essas atualizações resultaram, por exemplo, na limitação das concentrações de biocidas tóxicos à base de cloro e de agentes não oxidativos, além da definição de outros parâmetros operacionais, conforme estabelecido na norma NACE 11106 (2006).

2.3. TROCADORES DE CALOR

Conforme Kurita Water Industries LTD. (1999), os trocadores de calor podem desempenhar diferentes funções, atuando como resfriadores, aquecedores, condensadores ou evaporadores, de acordo com a necessidade do processo. Estruturalmente, eles são classificados em diversas categorias, como trocadores tubulares, de tubo duplo, de tubo espiral, resfriadores por irrigação, trocadores de placas e resfriadores com aletas de ar. Entre esses, o modelo tubular do tipo casco e tubo é o mais amplamente utilizado, podendo ser encontrado nas versões horizontal e vertical. A Figura 8 apresenta as principais características e a configuração típica dos trocadores de calor tubulares horizontais.

Figura 8 – Esquema de um trocador de calor tipo casco e tubos.





Fonte adaptado de Kurita Handbook of Water Treatment, Second Edition 1999, pag 136

Os cálculos normalmente realizados nesses tipos de trocadores, são:

- Fluxo térmico;
- Coeficiente global de troca térmica;
- *Fouling factor*;
- Espessura máxima de depósitos

(a) Fluxo térmico

Segundo Coelho (2019), o fluxo térmico corresponde à quantidade de calor removido pela água de resfriamento por unidade de tempo e de área. Em geral, quanto maior for o fluxo térmico, maior a possibilidade de ocorrer problemas de corrosão e incrustação. O seu cálculo é feito pela Equação (1).

$$q = \frac{V \cdot c \cdot \Delta T \cdot 10^3}{S} \quad (1)$$

Onde:

q : fluxo térmico, kcal/(m².h);

V : vazão de água, m³/h;

c : calor específico da água, kcal/(kg.°C);

ΔT : diferença de temperatura entre a água na saída e entrada do trocador, °C;

S : superfície total de troca térmica, m²

(b) Coeficiente global de troca térmica

O coeficiente global de troca térmica é um parâmetro que mede a eficiência de troca térmica do trocador de calor. Ele tende a decair à medida que há aumento da espessura da camada de depósitos e seu valor é calculado pela Equação (2) (Coelho, 2019).

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_1} + \frac{L_p}{C_p} + \frac{e}{C_m} + \frac{1}{h_2} + \frac{L}{C}} \quad (2)$$

Onde:

U : coeficiente global de troca térmica, kcal/(m².h.°C)

h_1 : coeficiente de transferência de calor no lado do fluido de processo, kcal/(m². h. °C)

h_2 : coeficiente de transferência de calor no lado da água, kcal/(m². h. °C)

e : espessura da parede do tubo, m

C_m : condutividade térmica do material do tubo, kcal/(m². h. °C)

L_p : espessura do depósito do lado do processo, m

C_p : condutividade térmica do depósito do lado processo, kcal/(m². h. °C)

L : espessura do depósito do lado da água, m

C : condutividade térmica do depósito do lado da água, kcal/(m². h. °C)

A **Tabela 1**, apresenta alguns valores de condutividade térmica de materiais presentes em trocadores de calor.

Tabela 1 – Condutividade térmica de alguns componentes presentes em trocadores de calor

Componente principal do material	Condutividade (kcal/(m. h. °C))
SO_4^{2-}	0,5 a 2,0
SiO_2	0,2 a 0,4
CO_3^{2-}	0,4 a 0,6
PO_4^{3-}	0,5 a 0,7
Fe_3O_4	1,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5
<i>Slime</i>	0,3 a 0,4
Aço Carbono	40 a 60
Cobre	320 a 360

Fonte: Energia e fluidos – Volume 3: Transferência de Calor" (Coelho, 2019), pág 280 e 290.

(c) *Fouling factor*

De acordo com Coelho (2019), o *fouling factor* é a medida da resistência térmica máxima devido a depósitos que podem existir no trocador de calor. Normalmente, trocadores de calor são projetados com o valor de *fouling factor* na faixa de $2 \cdot 10^{-4}$ a $6 \cdot 10^{-4}$ $\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}/\text{kcal}$. Seu valor é calculado pela Equação (3).

$$r = r_1 + r_2 = \frac{1}{U_d} + \frac{1}{U_c} \quad (3)$$

Onde:

r : *fouling factor*, $\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}/\text{kcal}$.

r_1 : *fouling factor* do lado do fluido de processo, $\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}/\text{kcal}$;

r_2 : *fouling factor* do lado da água, $\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}/\text{kcal}$;

U_d : coeficiente global de troca térmica do trocador de calor com depósitos, $\text{kcal}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$;

U_c : coeficiente global de troca térmica do trocador de calor limpo, $\text{kcal}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$

(d) **Espessura máxima de depósitos**

O *fouling factor* está relacionado com a espessura e natureza dos depósitos. De posse do seu valor para o lado da água e da condutividade do depósito, é possível calcular a espessura máxima permitida da camada de depósito pela Equação (5). O mesmo raciocínio é válido para o lado do processo usando a Equação (4) (Coelho, 2019).

$$(4) \quad r_1 = \frac{L_p}{c_p} \quad r_2 = \frac{L}{c} \quad (5)$$

2.4. BALANÇO DE MASSA E ENERGIA EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO

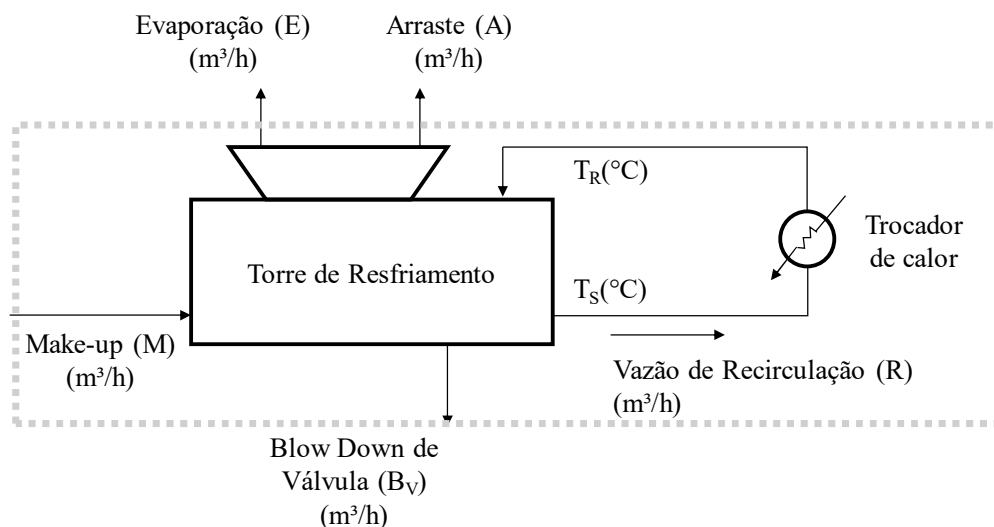
2.4.1. Balanço de massa

Como mencionado anteriormente, durante o funcionamento de uma torre de resfriamento, parte da água circulante evapora e precisa ser repostada regularmente por meio da chamada água de reposição (*make-up*). Se essa água de reposição tiver a mesma concentração de sais dissolvidos que a água original, haverá um aumento progressivo na concentração desses sais no sistema. Esse fenômeno é conhecido como ciclos de concentração, e seu controle é essencial para definir a dosagem adequada de produtos químicos utilizados no tratamento da água (KURITA WATER INDUSTRIES LTD., 1999).

Entre os sais minerais que tendem a se acumular estão compostos como sulfato de cálcio e bário, carbonatos, fosfatos, cloretos de sódio e ferro, entre outros. Caso esses componentes não sejam devidamente monitorados, podem provocar sérios problemas de incrustação e corrosão nos equipamentos.

Para evitar esses efeitos indesejados, parte da água do sistema é continuamente descartada por meio da purga, também chamada de *blowdown*. Esse processo ajuda a manter o equilíbrio químico da água. A Figura 9 ilustra o balanço de massa em uma torre de resfriamento de circuito aberto, destacando as entradas, saídas e perdas por evaporação.

Figura 9 - Esquema de um sistema aberto de água de resfriamento.



Fonte: Adaptado de NACE 11106, (2006) Correntes de operação de Torre de Resfriamento.

Fazendo um balanço global no volume de controle do sistema apresentado na **Figura 79** pela linha pontilhada, tem-se

(6)

Onde:

M : vazão de *make-up*, m³/h;

E : vazão de evaporação, m³/h;

A : vazão de arraste, m³/h;

B_v : vazão de *blowdown* de válvula, m³/h

A quantidade de água perdida por arraste pode ser estimada pelo modelo de tiragem da torre de resfriamento. Essa relação está resumida na **Tabela 2**.

Tabela 2 – Cálculo da perda por arraste em função do tipo de tiragem da torre

Tiragem da Torre	Arraste (% da vazão de recirculação)
Natural	0,05 a 0,10
Induzida	0,10 a 0,15
Forçada	0,15 a 0,20

Fonte adaptado de Kurita Handbook of Water Treatment, Second Edition 1999

Sendo o *blowdown* total a soma da perda por arraste com o *blowdown* de válvula, tem-se:

$$B_t = B_v + A \quad (7)$$

Onde:

B_t : vazão de *blowdown* total, m³/h

Substituindo (7) em (6), chega-se em

$$M = E + B_t \quad (8)$$

Fazendo um balanço por componente no sistema, obtém-se

$$M \cdot x_M = E \cdot x_E + B_t \cdot x_{B_t} \quad (9)$$

Onde:

x_M : concentração de um componente no *make-up*, ppm;

x_E : concentração de um componente na evaporação, ppm;

x_{B_t} : concentração de um componente no *blowdown* total, ppm

Como a concentração do componente na corrente de evaporação é igual a zero, tem-se

$$\frac{x_{B_t}}{x_M} = \frac{M}{B_t} \quad (10)$$

O lado esquerdo da equação (10) representa o número de vezes em que a concentração do componente na água em recirculação é superior à concentração do mesmo no *make-up*, ou seja, quantas vezes o sistema se concentrou. Este valor é chamado de ciclo de concentração.

$$N = \frac{x_{B_t}}{x_M} = \frac{M}{B_t} \quad (11)$$

Onde:

N : ciclo de concentração, adimensional

Outra relação utilizada é entre o *blowdown* total com a evaporação, aplicando a Equação (8) na (11), gerando a equação (12)

$$B_t = \frac{E}{N - 1} \quad (12)$$

Essa equação permite estimar qual a purga total do sistema conhecendo a vazão, o ΔT na torre e o ciclo de concentração.

2.4.2. Balanço de energia

A energia absorvida pela água de resfriamento nos trocadores de calor deve ser completamente liberada na torre de resfriamento, de maneira que a água retorne à sua temperatura original e possa ser novamente utilizada para o resfriamento de fluidos de processo. Como o calor recebido pela água nos trocadores é igual ao calor cedido pela torre, tem-se a Equação 13.

$$V \cdot \Delta T \cdot c \cdot F = E \cdot H_L \quad (13)$$

Onde:

F : parcela do calor que ocorreu devido à troca de calor latente-vaporização da água, adimensional;

H_L : calor latente de evaporação da água, 579 kcal/kg a 40 °C

Logo, como o calor específico da água é 1 kcal/(kg.°C),

$$E = \frac{V \cdot \Delta T \cdot F}{579} \quad (14)$$

O valor de F varia conforme à temperatura ambiente. O seu valor está resumido na **Tabela 3**.

Tabela 3 – Estimativa dos valores mais prováveis de F em função da faixa de temperatura ambiente

Estação climática	Faixa de provável temperatura ambiente (°C)	Faixa de F (%)	F provável (%)
Inverno	5 a 15	62 a 88	82
Outono/Primavera	15 a 22	75 a 95	87
Verão	25 a 40	84 a 98	89

Fonte adaptado de Kurita Handbook of Water Treatment, Second Edition 1999

2.5. PRINCIPAIS PARÂMETROS DA ÁGUA EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO

De acordo com Richter (2009), uma água considerada estável é aquela que não apresenta tendência significativa à formação de incrustações e corrosão. O autor ressalta que a deposição de uma fina película de carbonato de cálcio pode ser benéfica, atuando como uma barreira protetora contra a corrosão das superfícies metálicas. Entretanto, a precipitação excessiva de carbonatos pode comprometer a eficiência operacional do sistema, ocasionando redução da troca térmica e da vazão.

Além disso, a corrosão sob depósitos também representa um risco relevante. Neves *et al.* (2002) observaram que depósitos porosos formados após lavagens com soluções cáusticas podem favorecer esse tipo de corrosão, em virtude do acúmulo de resíduos alcalinos que alteram o microambiente superficial das tubulações.

Dessa forma, o controle dos parâmetros de qualidade da água de resfriamento é essencial para o desempenho e longevidade do sistema. A seguir, são apresentados os principais parâmetros de controle empregados na qualidade da água de resfriamento.

2.5.1. Especificações típicas na água de torre de resfriamento

Diversos parâmetros operacionais simples, além dos índices de estabilidade já mencionados, foram desenvolvidos para o controle de sistemas de resfriamento.

Segundo Kurita (1999), tais parâmetros referenciais são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Controles/análises típicas para controle em Água de Resfriamento

Item	Unidade	Significado
pH	25°C	O pH é medido para confirmar o potencial do meio (incrustante, corrosivo, neutro)
Condutividade elétrica	µs/cm ²	Determina a concentração de sólidos dissolvidos na água.
Turbidez	NTU	Relaciona a quantidade de sólidos suspensos na água. A adesão e o acúmulo desses sólidos podem aumentar a formação de biofilme diminuindo a eficiência térmica do processo.
M-alcalinidade	ppm CaCO ₃	A M-alcalinidade ou alcalinidade total tem correlação com o pH da água, prevendo a tendência de formação de incrustações
Dureza cálcica	ppm CaCO ₃	Importante para prever a formação de incrustações de carbonato de cálcio e verificar os ciclos de concentração da água de resfriamento.
Dureza magnésica	ppm CaCO ₃	Íons magnésio formam incrustações de silicato de magnésio (talco) ao se combinar com íons silicato em água com pH elevado.
Íon cloreto	ppm Cl ⁻	Água com alta concentração de íons cloreto apresenta forte corrosividade.
Íon sulfato	ppm SO ₄ ⁻	Água com alta concentração de íons sulfato apresenta forte corrosividade.
Sílica	ppm SiO ₂ ⁻	A sílica é um agente potencialmente incrustante, e requer controle estreito. Também usada para analisar os ciclos de concentração do sistema.
Íon amônio	ppm NH ₄ ⁺	Excesso do íon amônio na água acelera a formação de biofilme. O íon amônio também acelera a corrosão em ligas amarelas formando complexos.
DQO _{mn}	ppm O	A formação de biofilme geralmente é acelerada em água com maior DQO _{mn}
População Bacteriana	UFC/ml	Análise que prevê a tendência de formação do biofilme. Geralmente é medido para avaliar a eficácia do biocida.
Ferro total	ppm Fe	Além de ser um mineral incrustante, é um indicador do controle da corrosão em sistemas com predominância de aço carbono como metalurgia.
Concentração de inibidor de corrosão e incrustação	PO ₄ ³⁻ Zn ²⁺	Geralmente controlada pela adição de polifosfatos, sais de zinco e dispersantes, a concentração desses inibidores deve ser mantida nos níveis especificados para cada tipo de tratamento.

Fonte: adaptado Kurita water industries Ltd 1999, página 190

A partir dos dados apresentados pela KURITA WATER INDUSTRIES LTD 1999, verifica-se que os sais mais comuns associados à formação de incrustações são o carbonato de cálcio, o sulfato de cálcio, o fosfato de cálcio, carbonatos e bicarbonatos, além de compostos contendo sílica e silicatos. Esses constituintes são frequentemente encontrados em concentrações elevadas e, portanto, representam risco de deposição e corrosão localizada.

Adicionalmente, outros parâmetros devem ser monitorados em função da corrosividade da água, como a presença de amônia, enxofre, ferro, manganês, cobre, alumínio, além de indicadores orgânicos como DQO.

O programa de tratamento químico deve ser definido com base na qualidade da água de reposição (*make-up*) e na qualidade final desejada, de modo a minimizar a formação de incrustações e depósitos e embora existam referências sobre a especificação da qualidade da água de resfriamento até relacionando cada material construtivo (Baltimore Aircoil Company, 2017), é importante que a definição dos parâmetros de controle sejam sempre ajustados de acordo com um contexto operacional completo, levando em conta não apenas a construção do sistema aberto, mas principalmente seus equipamentos térmicos associados.

2.6. PROBLEMAS OPERACIONAIS TÍPICOS

A operação segura e eficiente de um sistema de resfriamento requer uma rotina contínua de monitoramento de parâmetros químicos, físicos e microbiológicos. Independentemente do tipo de sistema (aberto, fechado ou semiaberto), os desafios operacionais são semelhantes e geralmente associados à qualidade da água de reposição (*make-up*), à temperatura de operação, ao pH do sistema e aos materiais construtivos das torres e trocadores de calor (KURITA WATER INDUSTRIES LTD., 1999).

De maneira geral, os problemas mais frequentes em sistemas de resfriamento se apresentam em três pilares centrais:

- Desenvolvimento de deposições inorgânicas (*fouling* e incrustações);
- Processo Corrosivo;
- Formação de Slime (lama microbiológica).

As normativas da *Association for Materials Protection and Performance* (AMPP, 2023), discorre sobre monitorar dois aspectos de maior relevância sendo que a primeira consiste

em monitorar parâmetros físico-químicos na água de resfriamento, definindo especificações técnicas e operacionais, controle do desempenho da taxa de corrosão, incrustação e contaminação microbiológica, a partir das condições da qualidade da água de reposição (make-up).

A segunda abordagem envolve avaliar a severidade e evolução desses fenômenos durante a operação, fornecendo dados estatísticos que permitam avaliar continuamente a estratégia de tratamento adotada. Os fenômenos de *fouling* e corrosão são frequentemente inter-relacionados e podem gerar efeitos adversos e cumulativos na perda de eficiência do sistema. A corrosão, por exemplo, pode originar depósitos sólidos aderentes (produtos de corrosão) que reduzem a capacidade de transferência de calor, comprometendo o desempenho térmico do sistema (AMPP, 1023).

2.6.1 Deposições por *fouling* com formação de incrustação

De acordo com Nunn (1997), deposição (ou *fouling*) é o termo que corresponde à formação e acúmulo de sólidos insolúveis sobre as superfícies de contato do sistema, como tubulações e trocadores de calor. Esses depósitos podem ser naturais (originados da própria água) ou induzidos por contaminantes externos. Os sólidos suspensos podem ter diversas origens, tais como partículas de areia, poeira atmosférica, bactérias, coágulos contendo alumínio provenientes de processos de clarificação, óxidos metálicos gerados pela corrosão e até hidrocarbonetos pesados ou leves, caso o processo esteja associado a uma refinaria de petróleo, o que seria oriundo de vazamentos nas unidades industriais.

As incrustações (oriundas do acúmulo de *fouling*) geralmente ocorrem de forma simultânea, provocando redução da eficiência térmica pois ocorre o aumento da resistência a troca térmica nos trocadores e torres de resfriamento. Em sistemas que operam por longos períodos sem interrupção para limpeza, a formação de *fouling* pode se tornar crítica, especialmente em condições de alta temperatura e taxas elevadas de troca térmica (Nunn, 1997).

Gondim (2014) ressalta que empregar a aplicação de produtos inibidores de corrosão com ação integrada de biocidas pode minimizar o excesso de deposição de material particulado nas superfícies metálicas. Entre outras técnicas, Entre as medidas recomendadas para o controle do *fouling* destacam-se:

- Filtração lateral da água de resfriamento;
- Aumento da velocidade de escoamento;

- Adição de dispersantes de sais inorgânicos, selecionados de acordo com a qualidade da água a ser tratada.
- Redistribuição da carga hidráulica, permitindo eliminar pontos de estagnação

Em estudos sistemáticos, Shen *et al.* (2015) estabelece seis causas principais para origem do *fouling*:

- Incrustação (deposição cristalina);
- *Fouling* particulado;
- *Fouling* por reação química;
- *Fouling* associado à corrosão;
- *Fouling* biológico (*biofouling*);
- *Fouling* por congelamento (*frozen fouling*).

Devido à complexidade das interações entre esses mecanismos, muitos estudos tratam de forma isolada cada tipo de *fouling*, com o intuito de modelar e prever seu comportamento em diferentes condições de operação (Shen *et al.*, 2015).

2.6.2 Corrosão

A corrosão é um processo de degradação de materiais geralmente metálicos que ocorre por reações químicas ou eletroquímicas com o meio operacional, podendo ser potencializada por tensões mecânicas. O fenômeno resulta em perda de espessura (desgaste), alteração das propriedades mecânicas do material, propiciando diminuição da vida útil e ou falhas prematuras desse sistema industrial e até paradas não previstas, impactando a produtividade (Gentil, 2011).

Sob o ponto de vista eletroquímico, a corrosão pode gerar precipitação simultânea de íons da água, levando à formação de depósitos compostos por produtos de corrosão, sais de dureza e materiais suspensos como argila, lama ou limo microbiano (Godim, 2014).

Em sistemas de resfriamento com equipamentos construídos em aço carbono, Gondim (2014) observa que a corrosão é mais intensa nas etapas iniciais de operação (equipamento novo), quando ainda não se formou uma película protetora. Com o tempo, a camada de óxidos e os próprios produtos de corrosão podem reduzir a taxa de ataque metálico, embora o grau de proteção dependa fortemente da velocidade do fluido, oxigenação, da estrutura geométrica do equipamento, da temperatura e certamente do programa de tratamento químico aplicado para inibição desses processos.

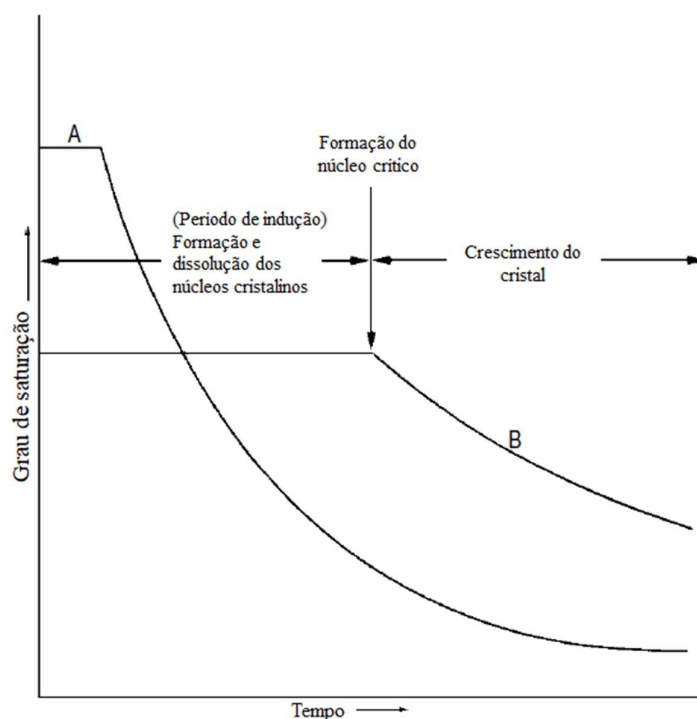
2.6.3 Incrustações especificamente inorgânicas (*scaling*)

As incrustações — também chamadas de *scaling* — são precipitações inorgânicas formadas a partir da cristalização de sais em soluções supersaturadas. O carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, fosfato de cálcio, sílica, óxidos de ferro e manganês, fosfato de ferro e silicatos de magnésio em condições de pH elevado, acabam sendo as ocorrências mais comuns em água de resfriamento (Nunn, 1997).

De acordo com Spinelli (2005), a formação dos depósitos ocorre em três etapas interdependentes: supersaturação, formação do núcleo cristalino, e agregação (crescimento) dos cristais. O grau de supersaturação é o fator determinante para o início da precipitação, enquanto a presença de inibidores químicos pode atuar significativamente em cada uma dessas etapas, modificando a estrutura, tamanho e a aderência.

A Figura 10 mostra esquematicamente o processo de formação do núcleo cristalino. A linha “A” representa uma solução com um grau de saturação superior a solução representada pela linha “B”.

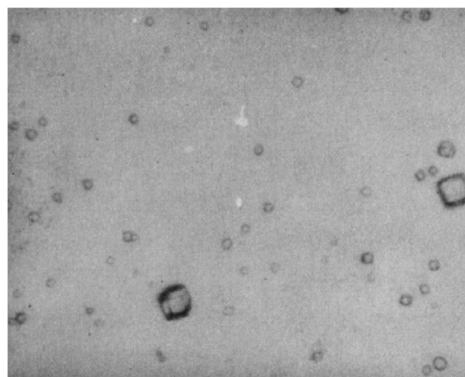
Figura 10 – Esquema do processo de formação do núcleo cristalino.



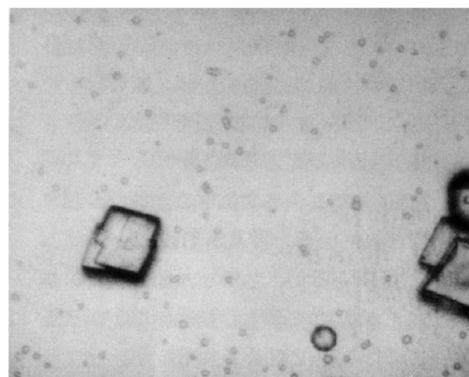
Fonte adaptado de Kurita Handbook of Water Treatment, Second Edition 1999, pag 161.

A figura 11 é uma foto ao microscópio que mostra a velocidade com que crescem os cristais de carbonato de cálcio.

Figura 11 – Crescimento de cristais de carbonato de cálcio na ausência de inibidor de incrustação.



2 minutos após a deposição



12 minutos após a deposição

Fonte adaptado de Kurita Handbook of Water Treatment, Second Edition 1999, pag 161.

Segundo a Kurita Water Industries 1999, diante do fenômeno observado, para que seja evitada a formação da incrustação, é essencial observar as seguintes condições:

1. Impedir a formação do núcleo cristalino.
2. Caso formado, evitar o crescimento desse núcleo.
3. Se estiver em crescimento, impedir que se aglutine com outros núcleos.

Os inibidores de incrustação têm a capacidade de se adsorver à parede do cristal, mesmo em concentrações muito baixas. Essa adsorção provoca uma distorção na estrutura cristalina, o que retarda seu crescimento. Como resultado, o período de indução é prolongado, mesmo quando a solução apresenta alto grau de saturação. Isso contribui diretamente para a prevenção da formação do núcleo cristalino. Quando núcleos conseguem se formar, sua taxa de crescimento é significativamente reduzida devido à interferência na estrutura do cristal. Esse mecanismo é o que permite manter o filme protetor — composto por fosfato de zinco e fosfato de cálcio — com espessura controlada (KURITA WATER INDUSTRIES LTD., 1999).

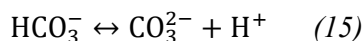
A norma NACE 11106 (2006) recomenda que, para o tratamento de corrosão e inibição de incrustações, sejam utilizados aditivos químicos específicos, como fosfonatos, polímeros dispersantes e modificadores de cristal, em concentrações controladas (geralmente de 0,5 a 10 mg/L), de modo a manter as superfícies metálicas limpas e a eficiência térmica do sistema.

2.7. AVALIAÇÃO DAS TENDÊNCIAS EM ÁGUA DE RESFRIAMENTO

A avaliação da qualidade da água em sistemas de resfriamento é uma etapa essencial para a prevenção de incrustações e corrosão. Diversos métodos analíticos e índices empíricos permitem estimar a tendência da água em formar depósitos ou provocar corrosão, auxiliando no ajuste químico da água em circulação e na definição de estratégias de tratamento.

O cálculo de índices de saturação fornece uma indicação quantitativa da estabilidade química da água frente ao equilíbrio do sistema carbonato. O pH da água de resfriamento e a alcalinidade total são parâmetros fundamentais para determinar o potencial incrustante, sendo o objetivo principal desses índices identificar condições de supersaturação ou agressividade do meio aquoso (KURITA WATER INDUSTRIES LTD., 1999).

A alcalinidade do sistema carbonato é definida pela soma íons carbonato e bicarbonato, conforme a equação (15):



O pH junto à superfície metálica é mais elevado do que o pH da água circulante devido à liberação de hidroxilas na região catódica. Portanto, nessa região, o equilíbrio da reação anterior é deslocado para a direita, com o conseqüente aumento da concentração de CO_3^{2-} , que, por sua vez, se combina com os íons de cálcio dando origem a depósitos de CaCO_3 . A temperatura favorece de duas maneiras a formação de carbonato de cálcio. Primeiramente, a solubilidade do carbonato é inversamente proporcional ao aumento da temperatura, fazendo com que haja maior taxa de incrustação nos pontos com maior troca térmica, e depois a decomposição térmica do HCO_3^- , desloca o equilíbrio da reação para a direita, elevando a concentração de CO_3^{2-} (KURITA, 1999).

Ainda de acordo com KURITA WATER INDUSTRIES LTD 1999, A concentração de dureza-cálcio, alcalinidade (HCO_3^- e CO_3^{2-}) e a variação da temperatura e pH determinam se há ou não precipitação de carbonato de cálcio, o que ocorre quando o seu produto de solubilidade é atingido. Dessa forma, uma vez fixadas todas essas variáveis, pode-se dizer que existe um pH crítico no qual se inicia o processo de precipitação de carbonato de cálcio, o qual é chamado de pH de saturação. Relacionando o pH de saturação, pHs, com o pH da água, é possível saber se existe ou não tendência de precipitação de carbonato de cálcio. Esta relação foi desenvolvida por Wilfred F. Langelier em 1936 e seu resultado pode ser avaliado de acordo com a quação 16.

$$IL = pH - pHs. \quad (16)$$

A interpretação do IL baseia-se em seu sinal:

- $IL > 0 \rightarrow$ a água está supersaturada em carbonato, apresentando tendência incrustante;
- $IL < 0 \rightarrow$ a água está sub-saturada, indicando comportamento corrosivo;
- $IL = 0 \rightarrow$ a água está em equilíbrio químico com o $CaCO_3$.

O pHs pode ser estimado empiricamente pela relação proposta por Cirone *et al.* (2015), adaptada para águas de resfriamento industriais:

$$pHs = 12,18 - 0,1 \log (SDT) - 0,0084(T \times \frac{9}{5} + 32) - \log (Ca) - \log (Alc) \quad (17)$$

onde:

SDT = sólidos dissolvidos totais (mg/L),

T = temperatura máxima ($^{\circ}C$),

Ca = dureza de cálcio (como $CaCO_3$),

Alc = alcalinidade total (como $CaCO_3$).

Assim, para o cálculo do ISL, é indispensável determinar experimentalmente dureza cálcica, alcalinidade total, sólidos dissolvidos totais (SDT) e temperatura do sistema.

Além do IL, KURITA WATER INDUSTRIES 1999, também descreve o Índice de Saturação de Ryznar (IR), que propõe avaliar se a tendência natural da água se deslocará para uma água potencialmente incrustante ou corrosiva, em função da precipitação ou não de carbonato de cálcio. O IR é calculado pela Equação (18):

$$RSI = 2 \times pHs - pH. \quad (18)$$

Para o cálculo prático do RSI, são utilizadas tabelas de correlação que incorporam fatores de ajuste relacionados aos seguintes parâmetros:

- Sólidos dissolvidos totais (SDT);
- Temperatura máxima da água;

- Dureza de cálcio;
- Alcalinidade total;
- Produto de solubilidade (Kps) e variações da alcalinidade.

A interpretação dos índices de saturação é apresentada na Tabela 5, que correlaciona as faixas de ISL e ISR com o comportamento esperado da água em relação à incrustação e corrosão.

Tabela 5 – Interpretação dos índices de saturação

ISL	ISR	Condição de Severidade (formação de incrustação)
-	>6,0	Tendência à corrosão
-	<6,0	Tendência à incrustação
-	=6,0	Tendência ao equilíbrio
> 0	-	Tendência de precipitação de CaCO ₃
< 0	-	Sem Tendência de precipitação de CaCO ₃

Fonte: Adaptado de KURITA WATER INDUSTRIES LTD, 1999

2.8 AGENTES DISPERSANTES

Os agentes dispersantes são amplamente utilizados no tratamento de águas de sistemas de resfriamento industrial para prevenir incrustações, corrosão e *fouling*. Com o avanço das tecnologias químicas, inúmeras formulações têm sido desenvolvidas com esse propósito, variando quanto à composição polimérica, mecanismos de ação e interação com os sais minerais presentes na água.

De acordo com Kavitha, Vasudevan e Prabu (2011), a diversidade de formulações comerciais e o sigilo industrial associado às patentes resultam em uma escassez de informações científicas detalhadas sobre os mecanismos exatos de atuação desses produtos.

Em estudo conduzido por Fu *et al.* (2010), o termo *dispersância* é definido como a capacidade de um aditivo polimérico em formar complexos solúveis com íons metálicos, evitando processos como a hidrólise do ferro e a precipitação de hidróxidos metálicos. Além disso, os dispersantes podem atuar na desaglomeração de partículas já formadas, como óxidos de ferro, argilas ou hidróxidos metálicos, mantendo-as suspensas na água e permitindo sua remoção por purga (*blowdown*) ou filtração.

Conforme Nunn (1997), a principal função dos dispersantes é fragmentar e suspender partículas insolúveis — sejam elas de natureza orgânica (biofilmes) ou inorgânica (incrustações minerais) —, reduzindo sua aderência às superfícies de troca térmica.

O maior desafio na escolha de um dispersante adequado está na compreensão incompleta dos mecanismos de inibição da cristalização, que envolvem fenômenos físico-químicos complexos. Entretanto, segundo Spinelli (2005), sabe-se que os polímeros eficazes devem possuir capacidade de manter materiais insolúveis em suspensão e interferir no processo de nucleação e crescimento cristalino, modificando o formato e a aderência dos cristais.

2.8.1 Mecanismos de ação dos dispersantes

Os dispersantes e aditivos poliméricos podem atuar segundo diferentes mecanismos simultâneos ou complementares. A seguir, são descritos os principais mecanismos de atuação relatados na literatura científica.

a) Efeito limiar de inibição (*Threshold Inhibition*)

O efeito limiar de inibição é um dos conceitos fundamentais para o controle de incrustações. Ele consiste na ampliação da solubilidade de sais levemente insolúveis, permitindo que se mantenham dissolvidos mesmo além do ponto de saturação, por meio da adição de pequenas quantidades de aditivo (níveis subestequiométricos). Esse comportamento diferencia os polímeros dispersantes e fosfonatos de agentes quelantes como o EDTA, que atuam de forma estritamente estequiométrica (Standish, 2014).

Standish (2014) destaca que o efeito limiar é dependente do tempo e das condições do sistema. Por exemplo, em uma água sem aditivo, o carbonato de cálcio pode começar a precipitar em cerca de 60 segundos sob determinadas condições de pH, temperatura e concentração. Já na presença de dispersante, esse tempo pode se estender para até uma hora, evidenciando a ação inibitória do produto.

Os fatores que influenciam o efeito limiar de inibição incluem:

- Força motriz de precipitação;
- Eficiência do dispersante selecionado;
- Presença de impurezas na água;
- Taxa de evaporação;

- Frequência e método de dosagem do aditivo.

b) Sequestro

O sequestro refere-se à formação de complexos solúveis entre o aditivo e íons metálicos, reduzindo a reatividade desses íons e, conseqüentemente, sua capacidade de formar precipitados.

Diferentemente do efeito limiar, o sequestro não segue uma relação estequiométrica direta, sendo determinado pela afinidade entre o ligante e o metal. Os fosfonatos e polímeros carboxilados são amplamente utilizados por sua habilidade em sequestrar íons de cálcio, magnésio e bário, prevenindo a formação de sulfatos e carbonatos insolúveis (Nunn, 1997).

c) Estabilização

A estabilização coloidal é um mecanismo que impede a aglomeração de partículas suspensas na água, mantendo-as em dispersão. Nesse processo, o polímero cria repulsão eletrostática entre as partículas, evitando que se unam e formem precipitados visíveis (Standish, 2014).

d) Quelação

O termo quelação deriva do grego *khele* (“garra”), referindo-se à capacidade do agente quelante de ligar-se a um íon metálico em múltiplos pontos, formando uma estrutura estável. Segundo Rebeschini (2010), polímeros como policarboxilatos e copolímeros sulfonados atuam como agentes quelantes, interagindo com íons multivalentes ao longo de sua cadeia molecular. Contudo, diferentemente dos complexos quelatos clássicos, as ligações entre o polímero e o metal são geralmente temporárias e reversíveis, resultando em uma funcionalidade sub-estequiométrica.

De acordo com Standish (2014), a eficiência desse mecanismo pode ser afetada por variações físicas e químicas do sistema, como pH, força iônica e temperatura. Em casos específicos, como o do ferro trivalente (Fe^{3+}), as partículas estabilizadas podem ser visíveis devido à coloração marrom-avermelhada característica dos complexos formados.

Além da estabilização coloidal, o termo pode também referir-se à estabilização por complexação, quando o aditivo mantém íons solúveis temporariamente associados à sua estrutura, evitando a formação de cristais ou precipitados. Exemplos incluem a estabilização de ferro, fosfato de cálcio e compostos de zinco (Standish, 2014).

e) Dispersão de particulados

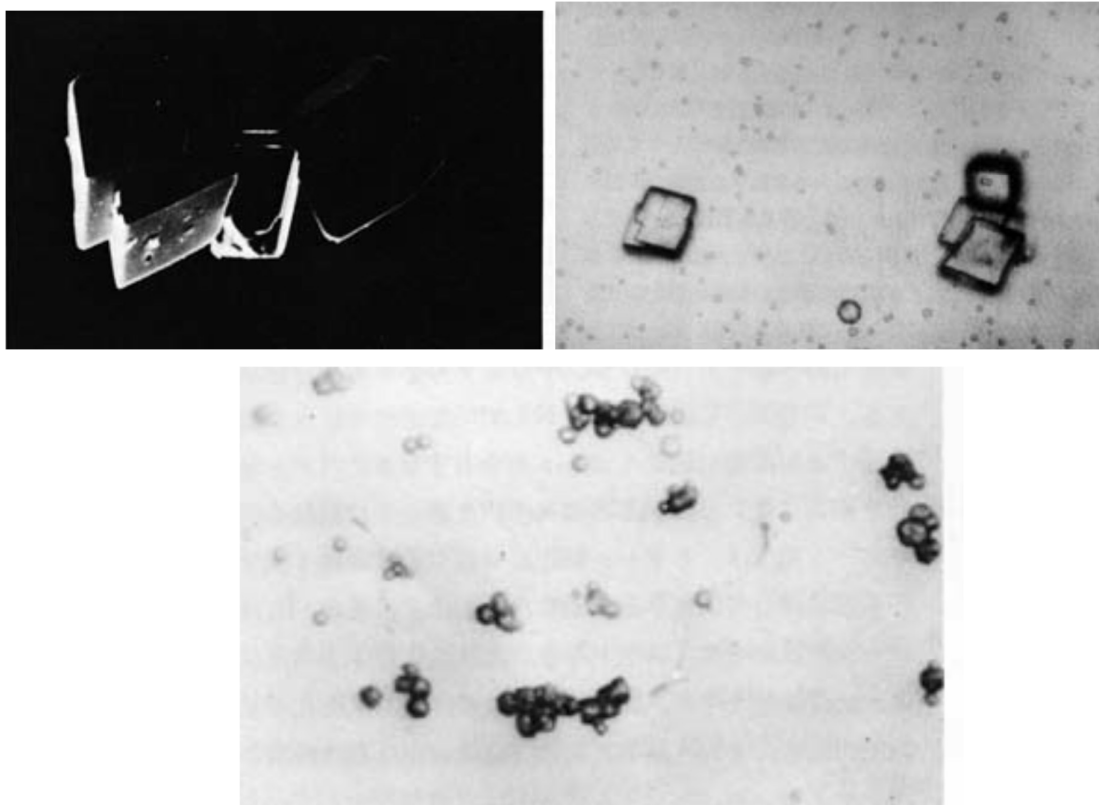
A dispersão de particulados é o mecanismo mais direto de controle de incrustações, envolvendo a suspensão estável de partículas sólidas finamente divididas (fase interna) em um meio líquido (fase externa). Essas partículas podem ter origem inorgânica, como o carbonato de cálcio, orgânica, como biomassa e biofilmes, ou ainda ser mistas.

A composição química e a massa molar do polímero são fatores determinantes para sua eficiência na dispersão de sólidos suspensos, evitando o acúmulo em superfícies de troca térmica (Nunn, 1997).

f) Modificação do hábito cristalino

O controle do hábito dos cristais é um dos mecanismos mais eficazes na prevenção de incrustações minerais, especialmente as formadas por carbonato de cálcio. Segundo Callister Jr. (2002), a formação cristalina ocorre em etapas: inicia-se com a nucleação de pequenos cristalitos, seguida pelo crescimento e coalescimento dos grãos até a formação de uma estrutura sólida contínua.

Figura 12 - Formação cristalina (núcleo)



(a) Cristal normal de Carbonato de Cálcio (b) Formação do núcleo cristalino; (c) Estrutura granular observada ao microscópio. Fonte: Kurita Water Industries LTD (1999) (adaptado).

Durante a formação dos cristais em meio aquoso, o polímero ou fosfonato pode interferir na estrutura cristalina em crescimento, provocando um “envenenamento do cristal” (*crystal poisoning*) (Standish, 2011).

Esse fenômeno ocorre quando o polímero se adsorve nas faces do cristal, interrompendo o crescimento ordenado e gerando cristais de morfologia irregular, menos aderentes entre si e às superfícies metálicas. A figura 13 mostra a estrutura cristalina do carbonato de cálcio, modificada após interação com um agente dispersante

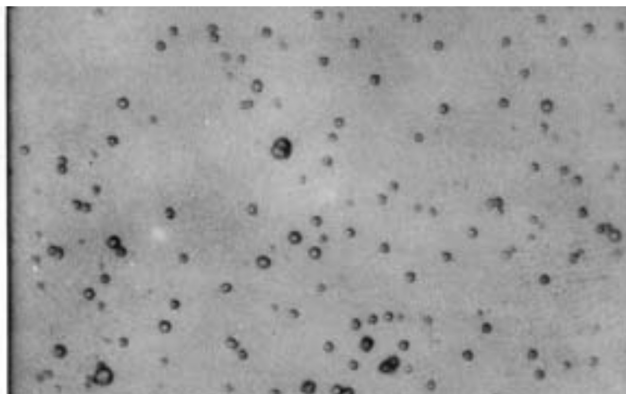
Figura 13 - Cristal de CaCO_3 modificado após interação com dispersante



Fonte: Kurita Water Industries LTD (1999) (adaptado).

O resultado é uma redução da coesão dos cristais e aumento da sua dispersão na água, no seio do líquido evitando deposição nas superfícies termicamente aquecidas, o que ocasionaria perdas de eficiência nesses equipamentos. A figura 14 mostra a estrutura cristalina do carbonato de cálcio, modificada após interação com um agente dispersante

Figura 14 - Cristais de CaCO_3 dispersados por ação do inibidor de incrustação



Fonte: Kurita Water Industries LTD (1999) (adaptado).

2.8.2 Tipos de polímeros dispersantes reportados na literatura

Diversos estudos têm investigado o desempenho de polímeros sintéticos na prevenção de incrustações minerais e na dispersão de partículas metálicas em sistemas aquosos. De acordo com Amjad e Koutsoukos (2014), a eficiência desses materiais está diretamente relacionada à estrutura química, à massa molar e à natureza dos grupos funcionais presentes na cadeia polimérica.

Em seu estudo, os autores avaliaram o comportamento de diferentes polímeros utilizados como inibidores de incrustação em soluções supersaturadas de sulfato de cálcio (CaSO_4) e carbonato de cálcio (CaCO_3), bem como sua capacidade de dispersar óxidos férricos (Fe^{3+}) em água.

Os polímeros analisados foram classificados em três grupos principais:

- **Homopolímeros:** ácido maleico, vinilpirrolidona, acrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico e ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico;
- **Copolímeros:** combinações de ácido maleico com n-vinilpirrolidona (em formulações com Na e Na/Zn), ácido maleico com estireno sulfonado e ácido acrílico com acrilamida;
- **Copolímeros ternários:** sistemas contendo ácido maleico, n-vinilpirrolidona e acetato de vinila.

Amjad e Koutsoukos (2014) observou dentre os materiais testados, que os homopolímeros à base de ácido acrílico (AA) e ácido maleico (AM) apresentaram o melhor desempenho como inibidores de incrustações, especialmente na formação de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e de carbonato de cálcio (CaCO_3). O estudo demonstrou que tanto a disponibilidade de grupos carboxílicos ionizáveis quanto o baixo impedimento estérico são fatores determinantes para a eficiência inibitória, pois facilitam a interação entre o polímero e as superfícies cristalinas em crescimento.

Além disso, verificou-se que polímeros de menor massa molar apresentaram maior eficácia, atribuída a uma adsorção mais intensa nas superfícies dos depósitos minerais. No caso específico da dispersão de óxidos de ferro (Fe_2O_3), tanto os homopolímeros quanto os copolímeros demonstraram resultados satisfatórios, exceto aqueles com deficiência de grupos funcionais ionizáveis.

Amjad e Koutsoukos (2014) também observaram que a eficiência da dispersão de ferro aumenta proporcionalmente à concentração do polímero e ao tempo de contato, até atingir um ponto de equilíbrio, a partir do qual a eficiência se mantém constante.

A capacidade dos polímeros em modificar a formação de incrustações minerais é conhecida há décadas. Contudo, avanços recentes na síntese de polímeros têm possibilitado a criação de moléculas projetadas especificamente para o tratamento de águas industriais, como os policarboxilatos (ácidos poliacrílicos e polimaleicos), copolímeros sulfonados e outros polímeros funcionais.

De acordo com Standish (2011), o desempenho desses aditivos depende de fatores como composição química, peso molecular médio, distribuição de massa molar, presença de grupos funcionais ativos e processo de polimerização utilizado. Esses parâmetros influenciam diretamente o tipo de mecanismo predominante (efeito limiar, dispersão, modificação cristalina, entre outros), bem como a estabilidade térmica e química do polímero sob condições operacionais severas.

Assim, os polímeros dispersantes podem ser agrupados segundo os grupos funcionais predominantes, o que permite relacionar sua estrutura química ao mecanismo de atuação e à eficácia esperada no controle de incrustações e dispersão de partículas, conforme demonstrado no Quadro 1.

Quadro 1 - Classificação dos principais polímeros dispersantes segundo grupos funcionais e mecanismo de ação

Tipo	Função / Vantagem	Efeito esperado	Desvantagem
Não iônicos	<ul style="list-style-type: none"> - Atuam como espaçadores na etapa de polimerização, facilitando a reação. - Aumentam a estabilidade do polímero diante de íons de ferro e ambientes com elevada dureza. - Contribuem significativamente para a biodispersão. 	<ul style="list-style-type: none"> - Interferem na modificação da cristalização do carbonato de cálcio (CaCO₃). - Desempenham efeito limiar na inibição de depósitos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Têm desempenho reduzido na estabilização de compostos contendo zinco ou sulfato de cálcio (CaSO₄).
Ácidos carboxílicos	<ul style="list-style-type: none"> - Atuam como base estrutural da cadeia polimérica. - Em polímeros maleicos, a presença de grupos di-carboxílicos e a repulsão eletrostática conferem alta estabilidade. 	<ul style="list-style-type: none"> - Promovem efeito limiar na inibição de incrustações. - Capazes de quelar íons metálicos. - Auxiliam na dispersão e manutenção de sólidos em suspensão. 	<ul style="list-style-type: none"> - Possuem baixa capacidade de estabilização de metais de transição. - Apresentam estabilidade limitada na presença de íons Ca²⁺ e Ba²⁺.

Ácidos sulfônicos	- Contribuem para aumentar a salinidade e a resistência do polímero em ambientes de alta dureza.	- Necessários para estabilização de compostos contendo cálcio e fosfato ($\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y$), além de metais como Fe, Zn, Mn, Cu e Ag. - Sua performance depende diretamente da concentração aplicada.	- Elevam o custo final da formulação. - Demonstram menor eficiência quando utilizados contra incrustações de CaCO_3 .
-------------------	--	---	---

Fonte: STANDISH 2011 (adaptado)

2.9 OCORRÊNCIA DE METAIS NA ÁGUA

Os metais dissolvidos em águas naturais e industriais podem desempenhar papel significativo nos processos de incrustação, corrosão e dispersão de partículas, afetando o desempenho global de sistemas de resfriamento. Elementos como ferro, alumínio e manganês são frequentemente encontrados em concentrações variáveis, seja pela origem da água de reposição (como águas subterrâneas ou superficiais) ou pela liberação interna decorrente de processos corrosivos (Di Filippo, 2006).

2.9.1 Ferro

O ferro é um dos metais mais comumente encontrados na água e pode estar presente em níveis elevados, especialmente em águas subterrâneas (como as de poços artesianos), que frequentemente também contêm manganês. Sob determinadas condições físico-químicas, ambos os elementos podem precipitar e formar depósitos nas superfícies metálicas de trocadores de calor e tubulações, reduzindo a eficiência térmica do sistema (Di Filippo, 2006).

Segundo Di Filippo (2006), quando as concentrações de ferro e manganês são elevadas, é necessário remover esses metais da água de reposição antes de sua introdução no circuito de resfriamento, a fim de evitar incrustações e colmatagem dos equipamentos.

Além da contaminação externa, o ferro pode também ser gerado internamente no sistema de resfriamento como subproduto da corrosão, especialmente em situações de controle inadequado de pH ou de uso incorreto de inibidores de corrosão. Outros metais, como cobre e alumínio, podem igualmente ser liberados dessa forma, intensificando o processo corrosivo.

Em águas superficiais, o ferro é geralmente encontrado associado à matéria orgânica, o que reduz sua reatividade com o oxigênio dissolvido. Segundo Richter (2009), nesse caso, o metal não é facilmente oxidado por simples aeração, e sua remoção é mais efetiva por coagulação, processo no qual ocorre simultaneamente a redução de cor e turbidez.

No contexto brasileiro, Richter (2009) destaca que o uso disseminado de cloreto férrico nos processos de clarificação de águas brutas pode contribuir para o aumento da concentração de ferro residual na água de reposição utilizada em sistemas industriais de resfriamento, representando um fator de atenção no controle de qualidade da água de make-up.

2.9.2 Alumínio

O alumínio é amplamente utilizado no tratamento de água, principalmente na etapa de coagulação, por meio de compostos como o sulfato de alumínio e o aluminato de sódio. A solubilidade do sulfato de alumínio é fortemente dependente do pH, sendo mínima na faixa entre 5 e 7, faixa na qual o processo de coagulação apresenta melhor eficiência (Richter, 2009). Fora desses limites, a coagulação se torna ineficaz devido à precipitação incompleta do hidróxido de alumínio. Em relação às incrustações de sílica, há evidências de que o alumínio atua como sítio ativo para a polimerização do ácido silícico na superfície sólida, favorecendo a formação de depósitos de sílica e aluminossilicatos. A remoção ou complexação do alumínio tem sido proposta como estratégia para minimizar esses efeitos, principalmente através do uso de agentes sequestrantes.

Suffet *et al.* (2008) investigaram o uso de ácido cítrico e EDTA como reagentes quelantes do alumínio em solução, mas relataram que a aplicação prática desses métodos é limitada, devido à baixa taxa de reação e à ausência de informações completas sobre a especiação química do alumínio em diferentes condições de pH.

Mais recentemente, Nishida, Okaue e Yokoyama (2011) propuseram um mecanismo alternativo para a formação de incrustações de sílica, baseado em interações eletrostáticas entre partículas de hidróxido de alumínio (positivamente carregadas) e espécies aniônicas de sílica e aluminossilicatos presentes no sistema. Segundo os autores, no pH neutro, o alumínio pode assumir coordenação tetraédrica (AlO_4^-) ao substituir o silício na rede cristalina, resultando em cargas negativas permanentes.

A presença de alumínio em sistemas industriais está geralmente associada à utilização de coagulantes à base de cloreto de polialumínio (PAC), empregados na clarificação de águas turvas. Embora eficientes na remoção de partículas e coloides, esses coagulantes podem

introduzir alumínio residual na água de alimentação de sistemas de resfriamento, influenciando na formação de incrustações e na estabilidade química do circuito.

Embora não seja objeto de estudo deste trabalho abordar o manganês, esse se trata de um metal com características de impacto, similares ao alumínio e ferro, com projeção de seu comportamento químico se dando de forma semelhante em águas naturais.

Nas estações de tratamento de água (ETAs), os limites de qualidade comumente adotados são de 0,3 mg/L para ferro e 0,05 mg/L para manganês, valores baseados principalmente em critérios estéticos e econômicos, e não em toxicidade (Richter, 2009).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os experimentos foram conduzidos com água preparada, utilizando instalações privadas de empresa do segmento, a qual gentilmente permitiu a colaboração acadêmica para o desenvolvimento deste trabalho, seja com indicação de artigos e literaturas aplicadas, como no apoio acadêmico para realização de todos os experimentos práticos. Nesse sentido, os ensaios foram validados em laboratório de águas, a partir de equipamentos específicos para quantificação de metais por espectroscopia de absorção atômica, espectrofotometria de UV visível, métodos de gravimetria, técnicas potenciométricas e condutimétricas.

3.1. ÁGUA PREPARADA

Neste estudo, visando à avaliação dos dispersantes, produziu-se um volume de água preparada a partir de água desmineralizada e com composição salina conhecida, formulada a partir de mistura de soluções individuais e diluídas com compostos comumente presentes na água de torres de resfriamento de refinarias, como é descrito por AMJAD (2001). A tabela 6 detalhará a composição final da água preparada, a partir dos produtos escolhidos para formar sua composição.

Iniciou-se o procedimento com o preparo da solução base Tabela 6, inserindo 800mL de água desmineralizada no erlemeyer e adicionando as concentrações indicadas na coluna da direita (Tabela 6). Os dispersantes foram adicionados inicialmente em concentração padronizada de 20 ppm. Em cada rodada de testes, produziu-se um branco composto da água preparada, porém sem adição do dispersante.

Tabela 6 - Composição e preparo da água preparada

Íon adicionado	Concentração Esperada na Água preparada	Produto	Quantidade de cada produto
Ca ²⁺	50,0 mg/L	CaCl ₂ ·2H ₂ O	183,89 mg/l
PO ₄ ³⁻	15,0 ±1,5 ppm	Na(PO ₃) ₆ (32% m/v)	47 mg/L
Zn ²⁺	5 a 10 ±2,0 ppm	ZnCl ₂ (24% m/v)	14,58 mg/L

Dispersante	0 a 20 ppm	Amostras A01/A02	20,0 mg/L
pH	8,5 / 9,0 / 10,0	NaOH 0,1 M	ajuste
Fe ³⁺ (opcional)	2,0 ppm	FeCl ₃ ·6H ₂ O	5,8 mg/L
Al ³⁺ (opcional)	2,0 ppm	AlCl ₃ ·6H ₂ O	9,88 mg/L

Após o preparo, o pH da água sintética foi ajustado para 8,5 no branco, 9,0 e 10,0 para os testes de variação, com precisão de $\pm 0,2$ através da adição de hidróxido de sódio 0,1 M, controlado com o auxílio de um pHmetro digital da marca Digimed. A escolha das faixas de pH visou garantir a ação dos dispersantes sempre em faixa de pH conhecida, tendo em vista que a função dos experimentos foi justamente avaliar a eficiências de cada molécula dispersante, em condições de diferentes pH. Após essa etapa, a água simulada foi fracionada em bequer com 1 litro, e condicionadas para as fases de testes, os quais serão exemplificados ao longo deste tópico.

Os produtos dispersantes foram cedidos por empresa do setor de tratamento de água, com atuação direta em diversos contratos de tratamento de sistema de resfriamento, com atuação nacional. A água preparada foi produzida no dia de cada experimento, mantendo assim sua estabilidade, sendo que a composição salina foi preparada utilizando reagentes P.A.

3.1.1. Preparação dos corpos de prova de aço carbono

Conforme especifica a NACE RP0775 (atualizada para SP0775 em 2023), os cupons (ou corpos de prova) metálicos destinados a ensaios de corrosão e devem ser cuidadosamente limpos, identificados, pesados com precisão, expostos em duplicata sob condições controladas, removidos com métodos mecânicos e/ou químicos que não afetem a massa metálica, e pesados após a exposição para cálculo da taxa de corrosão, acompanhados de análises morfológicas conforme recomendações normativas (AMPP, 2023).

No caso deste trabalho, não será avaliada a taxa de corrosão, mas sim a deposição qualitativa (presença ou não) de minerais ou tubérculos de origem mineral, provenientes da baixa capacidade dos dispersantes avaliados em manter, principalmente, os sais de Cálcio,

fosfato e zinco em condição estável de saturação nas condições em que os mesmos foram testados. Mesmo diante desse cenário, caso fosse apropriado calcular a taxa de deposição, segundo aponta a Oracle Chemical Laboratories, após exposto os cupons metálicos, deve-se remover os depósitos, pesar novamente e calcular a taxa de deposição que será expressa em $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{dia}$. Essa abordagem deve seguir cuidados semelhantes aos da norma NACE SP0775 na limpeza e identificação das amostras.

Para o desenvolvimento prático foram preparados cupons de aço carbono em triplicata, que foram preparados segundo especifica a NACE (AMPP, 2023). A figura 15 registra os corpos de prova após a etapa de preparo.

Figura 15- Corpos de prova de aço carbono após limpeza e identificação



Numeração: ACE 9954; ACE 9952; ACE 9890; ACE 9984; ACE 9974 ACE 9962

3.2 LIMPEZA DE VIDRARIAS

Todo preparo das vidrarias envolvendo sua limpeza e condicionamento para os ensaios foram supervisionadas segundo procedimento operacional padrão (POP) vigente no referido laboratório. As etapas são resumidas, conforme explicitado abaixo:

- Lavagem com água e detergente neutro
- Enxague com água desmineralizada.
- Enxague com ácido clorídrico 1:3
- Enxague final com água desmineralizada

3.3 DISPERSANTES AVALIADOS

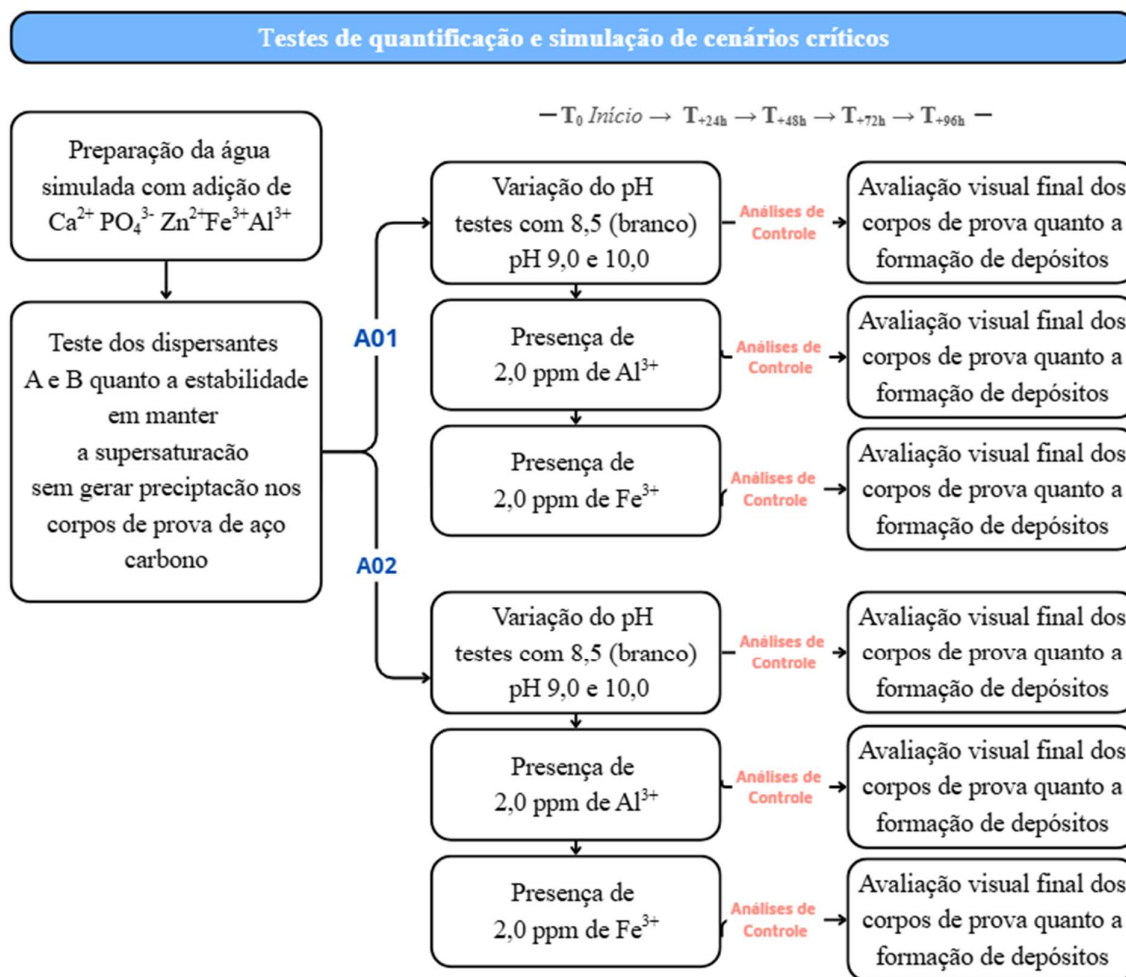
Foram selecionados inicialmente dois dispersantes comuns, porém com bases químicas distintas, para que fosse possível mensurar a capacidade da precipitação dos sais em condições de pH elevado e presença de perturbações por sais de Ferro e Alumínio. A seguir é feita a caracterização química destes:

- Amostra A01: Polímero de ácido acrílico (homopolímero) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ com 30% de teor de sólidos.
- Amostra A02: Polímero de ácido acrílico e Sulfônico (copolímero sulfônico) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}-\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ com 30% de teor de sólidos.

3.4 PROGRAMAÇÃO DE TESTES PRÁTICOS

A figura 16 registra a sequência de testes que foram programados para os dispersantes A01 e A02, considerando a avaliação da capacidade destes em impedir a geração de depósitos em corpos de Prova de Aço Carbono em condições diferentes de pH e presença de perturbações com íons bi e tri valentes.

Figura 16 - Esquema de experimentos



O quadro 2 representado a seguir, registra as análises químicas que foram realizadas na água preparada, durante a execução do plano de testes.

Quadro 2 – Esquema prático de monitoramento analítico do teste

Etapa	Análises de Controle	Amostra	Inspeção dos corpos de prova
T ₀ Início	pH, Condutividade, Dureza Cálcio, orto-fosfato, fosfato total e zinco total	Analisado na água preparada com pH 8,5	Visual + registro fotográfico
T _{+24h}	pH, fosfato e zinco total	Analisado nos testes em andamento com pH 9,0 e pH 10,0	Visual + registro fotográfico
T _{+48h}	pH, fosfato e zinco total	Analisado nos testes em andamento com pH 9,0 e pH 10,0	Visual + registro fotográfico
T _{+72h}	pH, fosfato e zinco total	Analisado nos testes em andamento com pH 9,0 e pH 10,0	Visual + registro fotográfico
T _{+96h}	pH, Condutividade, Dureza Cálcio, orto-fosfato, fosfato total e zinco total	Analisado nos testes finalizados com pH 9,0 e pH 10,0	Visual + registro fotográfico

3.5 MÉTODOS

3.5.1. Determinação de Fosfato Total por Espectroscopia de UV/VIS

A determinação da concentração de fosfato total em amostras de água foi realizada a partir de métodos colorimétricos baseados na reação do ortofosfato com molibdato de amônia. Os procedimentos empregados têm como princípio a detecção exclusiva do ortofosfato, uma vez que as amostras podem conter também fosfatos condensados (polifosfatos) e fosfatos orgânicos (fosfonatos), em estado dissolvido ou particulado (JIS K 0101, 1966).

Para se obter a concentração total de fósforo, é necessária a reversão dos polifosfatos e fosfonatos a ortofosfatos. Dessa forma, as diferentes combinações entre os processos de filtração e reversão permitem a determinação das diversas frações de fosfato presentes nas amostras.

Para amostras de sistemas de resfriamento, adotaram-se os métodos do ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfônico (ANS) que é adequado para faixas de concentração médias e pode ser aplicado à determinação de fosfato em águas de caldeira.

3.5.1.1 Processo de filtração

A etapa de filtração visa à separação das formas particuladas de fosfato presentes na amostra. Empregaram-se papéis de filtro ou membranas com porosidade entre 0,1 e 2,5 μm , embora esse procedimento não garanta a remoção completa de espécies não iônicas.

Considerando os objetivos deste estudo, que envolvem o tratamento de água em sistemas de resfriamento, foram utilizados:

- Papel de filtro Whatman nº 5 (ou equivalente), com porosidade de 2,5 μm ;
- Membrana Millipore VCW04700 (ou equivalente), com porosidade de 0,1 μm .

3.5.1.2 Processo de reversão

Para a conversão dos fosfatos condensados e orgânicos em ortofosfatos, foi adotado o seguinte procedimento:

Uma alíquota da amostra (V_1 mL) foi filtrada ou não, conforme o tipo de fosfato a ser determinado (vide Tabela 1). Em seguida, adicionaram-se 0,1 g de persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) e 2 mL de solução de ácido sulfúrico diluído (H_2SO_4 1+9). A amostra foi então aquecida em banho-maria a 100 °C por aproximadamente 2 horas, ou até que o volume fosse reduzido à metade.

Após o resfriamento, o volume foi completado com água destilada até V mL, e a amostra foi analisada pelo método colorimétrico selecionado.

3.5.1.3 Método colorimétrico do ANS

O método do ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfônico (ANS) baseia-se na reação do ortofosfato com molibdato de amônia, formando o ácido molibdofosfórico, o qual é reduzido pelo ANS a um complexo azul de molibdênio (ácido heteropólico). A intensidade da coloração é proporcional à concentração de fosfato, sendo determinada por espectrofotometria.

Esse método é aplicável a amostras com concentrações entre 1 e 17 ppm, apresentando precisão de até 10% (JIS K 0101).

3.5.1.3.1 Reagentes

a) Solução de indicador fenolftaleína – 0,5 g de fenolftaleína ($C_{20}H_{14}O_4$) foi dissolvida em 50 mL de álcool etílico e o volume foi completado para 100 mL com água destilada.

b) Solução de molibdato ácido de amônia – 31,4 g de molibdato de amônia $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ foi dissolvido em 200 mL de água. Essa solução foi misturada com 400 mL de H_2SO_4 (252 + 148), foi resfriada, 3,4 mL de HNO_3 concentrado foi adicionado e o volume foi completado para 1 L com água destilada.

Observação: a solução não foi apresentada com coloração nem turbidez.

c) Solução de ácido sulfúrico (1+9) – 100 mL de H_2SO_4 concentrado foi diluído em 300 mL de água, foi transferido para um balão volumétrico de 1 L e o volume foi completado com água destilada.

d) Solução de ANS – 0,5 g de ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfônico e 2 g de sulfito de sódio (Na_2SO_3) foi dissolvido em 50 mL de água. Uma segunda solução contendo 20 g de bissulfito de sódio ($NaHSO_3$) em 120 mL de água foi preparada. As duas soluções foram misturadas e o volume foi completado para 200 mL com água destilada. A solução foi armazenada em frasco âmbar, bem vedado e protegido da luz. Caso apresentasse turbidez, foi filtrada antes do uso.

e) Solução padrão de fosfato – 7,165 g de fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4), previamente seco a aproximadamente $110^\circ C$ por 1 hora e resfriado em dessecador por 1 hora, foi dissolvido em pequena quantidade de água, em balão volumétrico, e o volume foi completado para 1 L com água destilada (solução de 5000 ppm de PO_4^{3-} para estocagem). Exatamente 10 mL dessa solução foi transferido para outro balão volumétrico e o volume foi completado para 1 L com água destilada. Essa solução foi contida com 0,05 mg de PO_4^{3-} por mL (equivalente a 50 ppm de PO_4^{3-}).

3.5.1.3.2 Equipamentos

- Fotômetro ou espectrofotômetro, com comprimento de onda ajustado a 660 nm;
- Tubos de comparação de 50 mL, com tampa e graduação.

3.5.1.3.3 Procedimento analítico

Transferiram-se 40 mL da amostra para um tubo de comparação de 50 mL. A amostra foi neutralizada com uma gota de indicador de fenolftaleína e solução de H₂SO₄ ou NaOH, conforme necessário.

Adicionaram-se 2 mL da solução de molibdato de amônia, homogeneizando-se a mistura. Em seguida, adicionaram-se 2 mL da solução de ANS, completando o volume para 50 mL com água destilada. Após homogeneização, a amostra permaneceu em repouso por 5 minutos.

A leitura da absorbância foi realizada em 660 nm, utilizando célula de 10 mm, e a amostra branco (água destilada) foi usada como referência.

A concentração de fosfato foi obtida a partir de curva de calibração construída previamente com soluções padrão na faixa de 1 a 17 ppm.

3.5.1.3.4 Curva de calibração

A curva de calibração foi elaborada a partir de uma solução padrão de fosfato 50 ppm, da qual se prepararam padrões intermediários entre 1 e 17 ppm. As amostras padrão foram analisadas conforme o procedimento descrito, e os valores de absorbância foram utilizados para o ajuste linear e determinação da equação de calibração ($y = a + bx$).

3.5.2 Determinação de Zinco

Segundo Standard Methods 14th ed. – Parte 323D, a determinação da concentração de zinco nas amostras foi realizada pelo método do zincon, que se baseia na formação de um complexo colorido entre o íon Zn^{2+} e o reagente zincon. Em meio alcalino (pH 9,0), ocorre o desenvolvimento de um complexo azul, cuja coloração é parcialmente mascarada pelo tom castanho característico do reagente.

O método é aplicável para amostras com concentrações de 0,25 a 7,0 ppm de zinco, apresentando precisão média de 10%.

3.5.2.1 Reagentes

a) Água isenta de zinco – Utilizou-se água bidestilada ou desmineralizada, garantindo ausência de contaminantes metálicos.

b) Solução padrão de zinco (100 ppm) – Dissolveu-se 0,100 g de zinco metálico em pó previamente limpo com acetona P.A., seco a 100 °C por 10 minutos e resfriado em dessecador. A dissolução foi feita em pequena quantidade de água contendo 2 mL de HCl concentrado, e o volume foi completado para 1 L com água destilada, em balão volumétrico.

Esta solução de estoque contém 100 ppm de Zn. Para preparo da solução intermediária, transferiram-se 10 mL da solução de estoque para um balão volumétrico de 100 mL, completando-se o volume com água destilada. Essa solução contém 10 ppm de Zn.

c) Ascobato de sódio ($C_6H_7NaO_6$) – Utilizado na forma de grãos finos, como agente redutor.

d) Solução de cianeto de potássio (KCN) – Dissolveu-se 1,00 g de KCN em 50 mL de água destilada e completou-se o volume para 100 mL com água.

e) Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 N – Dissolveu-se 40 g de NaOH em aproximadamente 500 mL de água destilada e completou-se o volume para 1 L.

f) Solução tampão pH 9,0 – Dissolveu-se 8,4 g de NaOH em 500 mL de água desmineralizada. Adicionou-se 31,0 g de ácido bórico (H_3BO_3) à solução e completou-se o volume para 1 L com água desmineralizada.

g) Reagente zincon (*ácido 2-([2-hidroxi-5-sulfofenilazo benzilideno]hidrazino)benzóico, sal monossódico*) – Dissolveu-se 0,100 g do reagente em 100 mL de álcool metílico. Deixou-se a solução em repouso por 12 horas antes do uso.

h) Cicloexanona P.A. – Utilizada como solvente orgânico auxiliar.

i) Solução de ácido clorídrico (2 + 1) – Misturou-se 100 mL de HCl concentrado com 50 mL de água destilada.

3.5.2.2 Equipamentos

- Fotômetro ou espectrofotômetro, ajustado para leitura no comprimento de onda de 620 nm;
- Tubos de comparação de 50 mL, de vidro graduado e com tampa;
- Balões volumétricos de 100 mL e 1 L;
- Béqueres, pipetas e buretas devidamente calibrados;
- Capela de exaustão, para manipulação de reagentes tóxicos.

3.5.2.3 Procedimento Analítico

Foram transferidos 100 mL da amostra para um tubo de comparação de 100 mL. Adicionou-se 2 mL da solução de HCl (2 + 1), agitando-se por 1 a 2 minutos. A amostra foi então filtrada, e o filtrado coletado em um béquer. O pH foi ajustado para $7,0 \pm 0,2$ mediante adição de soluções de NaOH ou HCl.

A seguir, 20 mL do filtrado foram transferidos para um tubo de comparação de 50 mL. Adicionou-se 0,5 g de ascorbato de sódio, com posterior agitação até dissolução completa. Em sequência, foram adicionados 5 mL da solução tampão pH 9,0, 2 mL da solução de KCN, 3 mL da solução de zincon e, por fim, 1 mL de cicloexanona.

A mistura foi homogeneizada por 10 segundos, aguardando-se 1 minuto antes da leitura da absorbância a 620 nm, em célula de 10 mm. O branco foi preparado substituindo-se a amostra por água destilada.

A concentração de zinco foi determinada por interpolação na curva de calibração, construída previamente conforme descrito no item 3.2.4.

Notas experimentais:

- a) Para análise de zinco solúvel, omitiu-se a adição de HCl, realizando-se a filtração com papel Whatman nº 5 (ou equivalente).
- b) Durante a neutralização do pH, empregou-se a menor quantidade possível de NaOH ou HCl para evitar diluição excessiva. Recomenda-se iniciar a neutralização com soluções 25% p/V, e, próximo ao ponto de viragem, utilizar soluções 5% p/V.
- c) A adição de ascorbato de sódio foi opcional, sendo indicada apenas quando a amostra continha altos teores de manganês.

3.5.2.4 Curva de calibração

A curva de calibração foi construída a partir da solução padrão de zinco 10 ppm, preparando-se padrões de 0,25 a 7,0 ppm. As análises seguiram o procedimento descrito no item 3.2.3, omitindo-se as etapas de adição de HCl, filtração e neutralização.

A relação entre absorvância e concentração foi determinada por ajuste linear, e a equação obtida foi utilizada para o cálculo das concentrações de zinco nas amostras desconhecidas.

3.5.2.5 Correção de precisão (casos especiais)

Para determinações que requerem maior exatidão, a concentração de zinco deve ser corrigida segundo a Equação 19:

$$Zn(ppm) = E \times \frac{AC + AD + BC + BD}{AC} \quad (19)$$

em que:

A – Volume inicial da amostra (100 mL);

B – Volume de HCl concentrado (2 mL);

C – Volume a ser neutralizado (aproximadamente 75 mL);

D – Volume total das soluções de NaOH utilizadas na neutralização (mL);

E – Concentração de Zn obtida experimentalmente (ppm).

3.5.3. Determinação do pH em água industrial

A determinação do potencial hidrogeniônico (pH) da água clarificada foi realizada pelo método eletrométrico, conforme o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA, WEF, Método 4500-H⁺ B).

O método baseia-se na medição do potencial elétrico gerado entre um eletrodo sensível ao íon hidrogênio (eletrodo de vidro) e um eletrodo de referência estável (geralmente de calomelano saturado ou de prata/cloreto de prata). Essa diferença de potencial é convertida em unidades de pH por meio do circuito eletrônico do equipamento, permitindo avaliar o grau de acidez ou alcalinidade da amostra.

3.5.3.1 Medição do pH da amostra

Foram transferidos aproximadamente 100 mL da amostra de água clarificada para um béquer limpo e identificado. A temperatura da amostra foi medida e registrada.

O eletrodo combinado foi imerso na amostra, garantindo contato total da membrana de vidro com o líquido. A leitura foi realizada após a estabilização do sinal elétrico (variação inferior a 0,02 unidade de pH por 30 segundos).

O valor final foi registrado com uma casa decimal, sendo este o pH da amostra.

3.5.4. Determinação de alumínio

A determinação de alumínio (Al³⁺) em amostras de água clarificada foi realizada por espectrofotometria, empregando o equipamento FEMTO, conforme metodologia baseada no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA, WEF, 23^a edição). O método é aplicável para concentrações de alumínio entre 0,04 e 0,28 mg·L⁻¹, apresentando precisão estimada em ±10%.

3.5.4.1 Observações

a) A concentração máxima recomendada da amostra é de 0,16 mg·L⁻¹ de Al³⁺; valores superiores devem ser ajustados por diluição.

b) Não se deve empregar papel de filtro, algodão ou malha de vidro na filtração. Caso seja necessária, deve-se utilizar membrana filtrante de poliéster, polietileno ou PTFE.

c) O branco de água desmineralizada deve apresentar absorvância inferior a 0,190 em relação à água pura; valores maiores indicam contaminação por alumínio nos reagentes ou na água utilizada, invalidando a análise.

d) Concentrações de ortofosfato superiores a $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ interferem na leitura e devem ser eliminadas.

e) A presença de fluoretos também interfere e deve ser quantificada e compensada conforme *Standard Methods*, 14ª edição, p.172.

f) Amostras com cor ou turbidez devem ser analisadas com branco correspondente.

g) Sulfatos acima de $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ interferem na determinação (*Standard Methods*, 14ª edição, p.173).

h) Alcalinidade excessiva deve ser neutralizada pela acidificação da amostra, utilizando-se *metilorange* como indicador.

i) Para o preparo da curva de calibração, toda a vidraria deve ser lavada com solução de HCl 1:1 aquecida e enxaguada com água desmineralizada isenta de alumínio.

3.5.4.2 Reagentes

a) Solução padrão de alumínio (Al^{3+}) - A solução padrão de alumínio foi preparada em três etapas, conforme descrito a seguir:

A massa de 8,792 g de sulfato de alumínio e potássio $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvida em água desmineralizada, e o volume foi completado para 1 L, originando a Solução 1.

Um volume de 10,00 mL da Solução 1 foi diluído para 1 L, resultando em concentração de $5,00 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, denominada Solução 2.

Em seguida, 50,00 mL da Solução 2 foi diluído para 250 mL, obtendo-se concentração de $1,00 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, denominada Solução 3.

b) Ácido sulfúrico (H_2SO_4) – As soluções de 0,02 N e 6 N foram preparadas a partir do ácido sulfúrico concentrado, seguindo as recomendações de segurança e diluição apropriadas.

c) Solução de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) – A massa de 0,1 g de ácido ascórbico foi dissolvida em água desmineralizada, e o volume foi completado para 100 mL.

A solução foi preparada diariamente, devido à instabilidade do reagente.

- d) Solução tampão Al^{3+} – A solução tampão específica para alumínio foi preparada de acordo com as instruções do fabricante, assegurando a estabilidade do pH durante a leitura espectrofotométrica.

3.5.4.3 Equipamentos

- Espectrofotômetro FEMTO, calibrado no comprimento de onda de luz visível adequado à reação colorimétrica empregada;
- Balões volumétricos, pipetas, béqueres e cubetas ópticas de quartzo devidamente calibradas;
- Termômetro, capela de exaustão e vidrarias limpas com HCl 1:1.

3.5.4.4 Procedimento analítico

Foram transferidos 100 mL das amostras para béqueres identificados. Foram adicionados os reagentes conforme o protocolo descrito, aguardando-se o desenvolvimento das colorações características. As absorbâncias foram lidas no espectrofotômetro FEMTO após estabilização dos sinais, utilizando células de 10 mm.

As amostras branco e padrão foram preparadas nas mesmas condições, substituindo-se as amostras por água desmineralizada.

As concentrações de alumínio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) foram determinadas por interpolação nas curvas de calibração, construídas a partir das soluções padrão (Soluções 1, 2 e 3).

3.5.4.5 Expressão dos resultados

Os resultados foram expressos em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Al^{3+} , correspondendo à concentração de alumínio dissolvido na amostra. Valores fora da faixa de 0,04–0,28 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foram ajustados por diluição conforme necessidade analítica.

3.5.5. Determinação de dureza cálcio

A determinação da dureza cálcio foi realizada por meio de titulação complexométrica com solução de EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), após a remoção da dureza magnésio presente na amostra. A precipitação do magnésio foi obtida pela adição de hidróxido de potássio (KOH), possibilitando a titulação seletiva do cálcio.

O método é aplicável para amostras com dureza cálcio na faixa de 2 a 1000 mg·L⁻¹, expressa como carbonato de cálcio (CaCO₃), apresentando precisão estimada de ±10%. (APHA – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater).

3.5.5.1 Reagentes

a) Solução de cianeto de potássio a 0,5% – Foi dissolvido 0,5 g de KCN em pequena quantidade de água e o volume foi completado para 100 mL.

b) Solução tampão pH 12 (KOH a 45%) – Foi dissolvido 90 g de hidróxido de potássio (KOH) em 200 mL de água destilada. Essa solução manteve o pH adequado para a precipitação do magnésio e complexação do cálcio durante a titulação.

c) Solução de cloridrato de hidroxilamina (NH₂OH·HCl) a 10% – Foi dissolvido 10 g do reagente em 100 mL de água destilada.

d) Indicador NN-Dotite diluído – Foi misturado 5 g de NN-Dotite bruto em 95 g de sulfato de potássio (K₂SO₄) P.A., ou, alternativamente, 5 g de ácido calconcarboxílico em 95 g de K₂SO₄.

e) Solução padrão de EDTA 0,01 M – O sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético [Na₂H₂C₁₀H₁₂O₈N₂·2H₂O] foi seco a 80 °C por aproximadamente 5 horas, foi resfriado em dessecador e foi pesada a massa de 33,498 g. Em seguida, foi dissolvido o material em pequena quantidade de água e o volume foi completado para 1 L.

A essa solução foi adicionado 8 L de água destilada, e a solução foi armazenada em frasco de polietileno.

Fatoração da solução de EDTA 0,01 M:

- Foram retiradas três alíquotas de 25 mL da solução padrão de cálcio;
- Foram adicionados 2 mL de solução tampão amoniacal, 25 gotas (≈1,3 mL) de KCN 0,5% e 2 gotas do indicador Eriocromo Black T (EBT);

- Foi titulada a solução com EDTA 0,01 M até a mudança de coloração de violeta para azul.

O fator (f) da solução de EDTA foi calculado segundo a Equação 20:

$$f = \frac{V}{a} \quad (20)$$

onde:

V = volume da solução padrão de cálcio (mL);

a = volume da solução de EDTA 0,01 M gasto na titulação (mL).

O valor final do fator corresponde à média aritmética dos três resultados obtidos.

3.5.5.2 Procedimento

Foram transferidos 50 mL da amostra para um erlenmeyer limpo. Em seguida, foram adicionados 5 mL da solução tampão pH 12 (KOH a 45%), e foi aguardado o período de 3 a 5 minutos para a precipitação do magnésio.

Após esse período, foram adicionadas 25 gotas ($\approx 1,3$ mL) da solução de KCN 0,5%, foram adicionadas 3 gotas de hidroxilamina a 10% e foi adicionada aproximadamente 0,1 g do indicador NN-Dotite (ou do ácido calconcarboxílico).

A solução, inicialmente avermelhada, foi titulada com EDTA 0,01 M, sob agitação constante, até que fosse observada a viragem da coloração para azul, indicando o ponto final da titulação.

Para amostras com baixa concentração de cálcio, foi utilizada solução de EDTA 0,0025 M (obtida por diluição 1:4 da solução 0,01 M). O fator da solução diluída foi considerado o mesmo da solução original.

Nota:

O processo de complexação entre o EDTA e o cálcio é lento; portanto, o titulante deve ser adicionado gota a gota, com agitação vigorosa após cada adição, até a completa mudança de coloração. Adições contínuas e rápidas podem gerar leituras incorretas do ponto final.

3.5.5.3 Cálculo da dureza cálcio

A dureza cálcio, expressa em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CaCO_3 , foi determinada conforme a Equação 21:

$$\text{Dureza cálcio} = \frac{a \times f \times 1000}{V} \quad (21)$$

onde:

a = volume de EDTA gasto na titulação (mL);

f = fator da solução de EDTA;

V = volume da amostra (mL).

Quando utilizada a solução EDTA 0,0025 M, o cálculo é ajustado conforme a Equação 22:

$$\text{Dureza cálcio} = \frac{a \times f \times 1000}{V \times 4} \quad (22)$$

3.5.5.4 Expressão dos resultados

Os resultados foram expressos em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CaCO_3 , representando a concentração de cálcio dissolvido na amostra analisada. O método é válido para concentrações entre 2 e 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e os valores obtidos foram utilizados para avaliar a qualidade da água clarificada e o comportamento dos parâmetros físico-químicos durante os ensaios.

3.5.6. Determinação de ferro

Baseado pela APHA – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, método 3111B, realizamos a determinação do Ferro por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), técnica que permite a quantificação de metais dissolvidos em solução aquosa por meio da absorção de radiação em comprimentos de onda específicos. A concentração de ferro foi obtida pela comparação das leituras das amostras com soluções padrão previamente preparadas e calibradas.

O método é aplicável a amostras com teor de ferro na faixa de 0,05 a 10 mg·L⁻¹, expressa em mg·L⁻¹ de Fe, apresentando precisão estimada de ±10%.

3.5.6.1 Reagentes

a) Ácido nítrico (HNO₃) P.A.

Foi utilizado para a dissolução do ferro metálico durante a preparação da solução padrão e para a acidificação das amostras, evitando a precipitação de hidróxidos.

b) Ácido clorídrico (HCl) P.A.

Foi empregado na digestão ácida das amostras, com a finalidade de solubilizar o ferro associado à matéria particulada.

c) Solução padrão de ferro (1000 mg·L⁻¹ Fe²⁺)

Foi preparada pela dissolução de 1,000 g de ferro metálico P.A. (pureza > 99,9%) em 50 mL de HNO₃ 1:1 sob leve aquecimento, até completa dissolução. Após o resfriamento, o volume foi completado para 1 L com água destilada.

A solução obtida contém 1000 mg·L⁻¹ de Fe²⁺ e deve ser armazenada em frasco de polietileno ou vidro âmbar, devidamente identificado.

3.5.6.2 Procedimento analítico

Foi transferido 20 mL da amostra para um tubo graduado de 50 mL, ao qual foi adicionado 3 mL de HCl (2:1).

A amostra foi submetida a banho-maria (≈100 °C) até que o volume fosse reduzido para aproximadamente 20 mL. Após o resfriamento, o volume foi completado para 23 mL com água destilada.

A leitura foi realizada no espectrofotômetro de absorção atômica (AA).

A concentração de ferro total (Fe-T) foi calculada conforme a Equação 23:

$$\text{Fe (mg.L}^{-1}\text{)} = \text{Leitura} \times 1,15 \quad (23)$$

3.5.6.3 Expressão dos resultados

Os resultados foram expressos em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe, correspondendo à concentração total de ferro presente nas amostras após digestão ácida.

O método apresentou boa precisão e reprodutibilidade, sendo adequado para o monitoramento da qualidade da água em sistemas de resfriamento industrial e avaliação de metais dissolvidos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. INFLUÊNCIA DO pH NA EFICÊNCIA DO DISPERSANTE A02

Por questões de programação de trabalho do laboratório da empresa do setor privado que cedeu as instalações para execução da parte prática desta referida dissertação, o cronograma de testes foi iniciado pelo dispersante A02. Pela mesma questão operacional, não foi possível evoluir com o programa de testes no dispersante A01, bem como com as variações previstas quanto aos testes de adição dos metais bi e tri valentes (Al^{2+} e Fe^{3+}), sendo a depuração deste trabalho exclusiva a amostra A02, e a variação do pH nos níveis de 9,0 e 10,0, que mediu a capacidade deste produto em manter os íons de interesse em condição de supersaturação, sem gerar aparente deposição nos corpos de prova. A condição usual que seria caracterizada como “branco”, envolvendo o teste com pH em 8,5 também não pôde ser realizado, porém nesse caso conseguimos trabalhar com dados de processo reais de um sistema de resfriamento de grande porte, cedidos pelo setor privado, além de informações técnicas adicionais, que permitirão explorarmos cenários típicos e críticos. Ademais, ao final desta monografia, serão abordadas linhas de pesquisa alternativas, para a quem interessar a continuidade deste relevante trabalho.

4.1.1 Quantificação dos parâmetros iniciais na água preparada

A tabela 7 apresenta os resultados de caracterização físico-química da água preparada utilizada nos testes para pH 9,0 e para pH 10,0. As análises químicas se referem ao momento inicial do teste T_0 (tempo zero), após referidos ajustes de pH e antes da instalação dos cupons de prova.

Tabela 7 - Resultados analíticos obtidos da água preparada, após o ajuste de pH e com adição de 20 ppm do dispersante A02

Análise	Unidade	Teste pH 9,0	Teste pH 10,0
pH	25°C	9,0	10,0
Condutividade	uS/cm	700,0	780,0
Dureza-Calcio	ppm $CaCO_3$	50,0	50,0
O-Fosfato	ppm PO_4^{-3}	1,4	1,4
Fosfato-T	ppm PO_4^{-3}	16,6	16,6
Zinco-T	ppm Zn^{2+}	7,3	7,3
Dispersante A02	ppm A02	20,0	20,0

4.1.2 Montagem e desenvolvimento dos testes em bancada

A água preparada, acondicionada em um béquer com um litro, recebeu os corpos de prova de aço carbono, que foram suspensos em triplicata no centro do béquer por fios metálicos. A solução ficou sobre um agitador magnético com agitação constante. Como explica KURITA WATER INDUSTRIES 1999, cada tipo de dispersante apresenta um **tempo crítico de retenção** na água de resfriamento em circulação, necessário para manter sua eficácia na prevenção de incrustações. Esse tempo crítico, também chamado de tempo de retenção ou residência, varia conforme a qualidade da água, temperatura e outras condições operacionais, mas, em sistemas abertos de recirculação, situa-se normalmente entre **150 e 300 horas**.

Em função da rotina do laboratório o teste pôde ter seu tempo máximo prolongado para 96h, praticamente simulando um tempo de retenção padrão em sistemas de resfriamento. A figura 17 apresenta as condições iniciais do teste para pH 9,0 e a figura 18 para pH 10,0

Figura 17 - Teste com pH 9,0 (esquerda) e pH 10,0 (direita) com 20 ppm de A02 (tempo inicial)

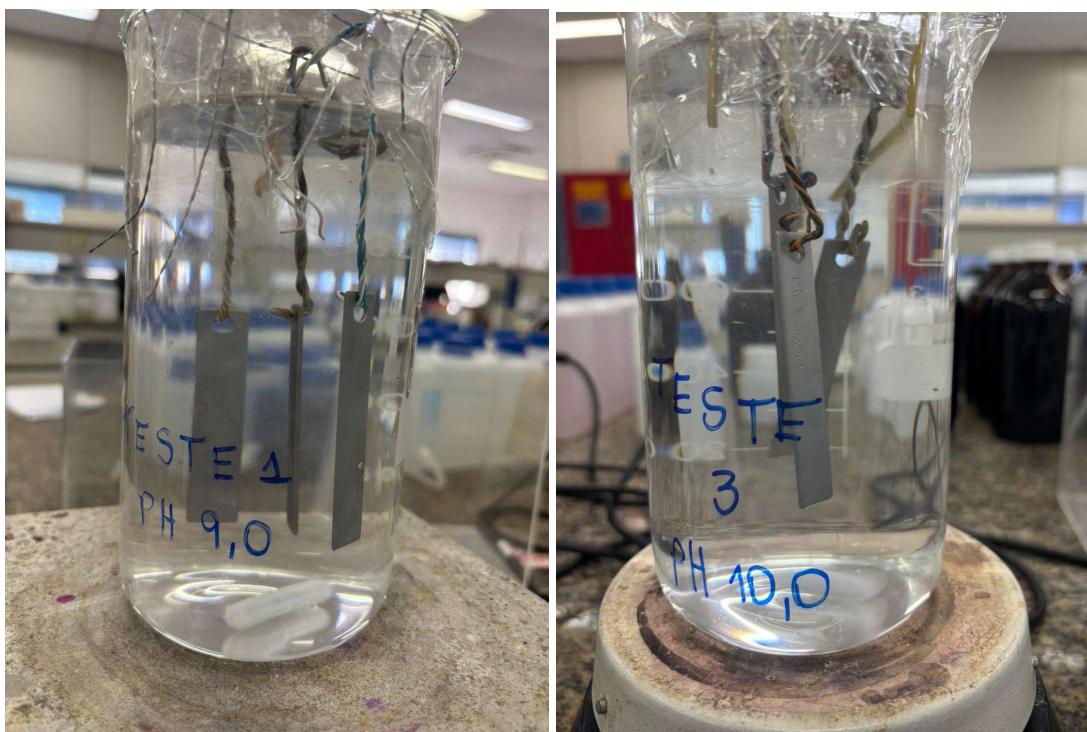
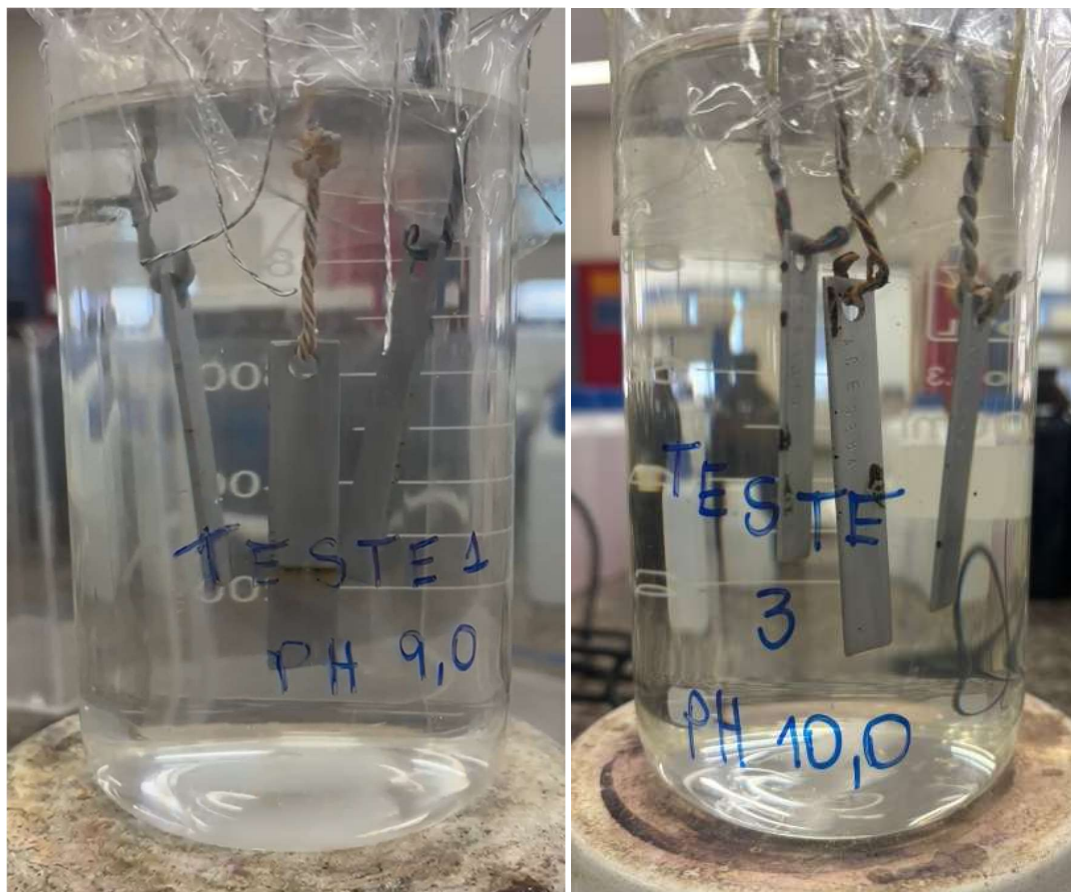


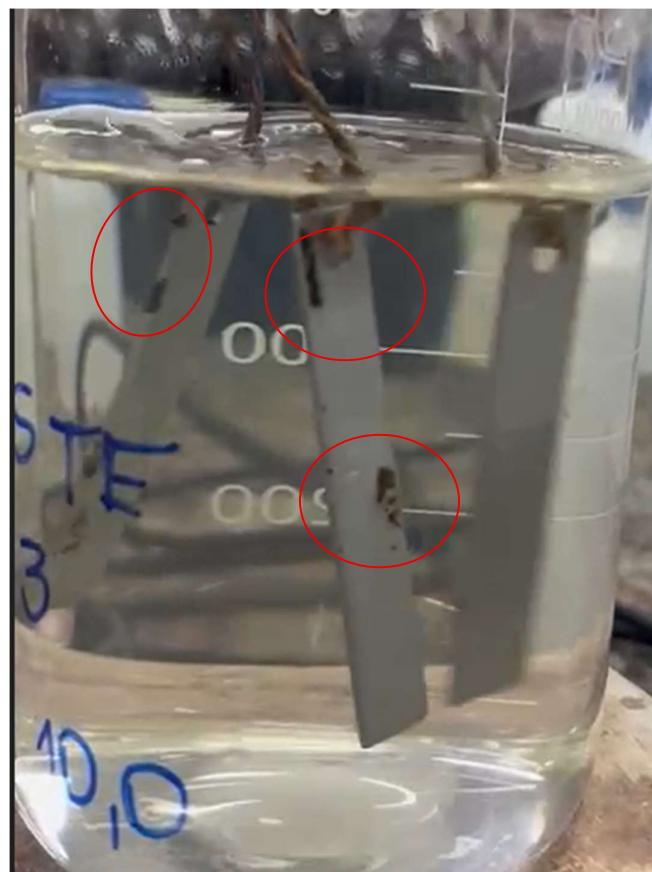
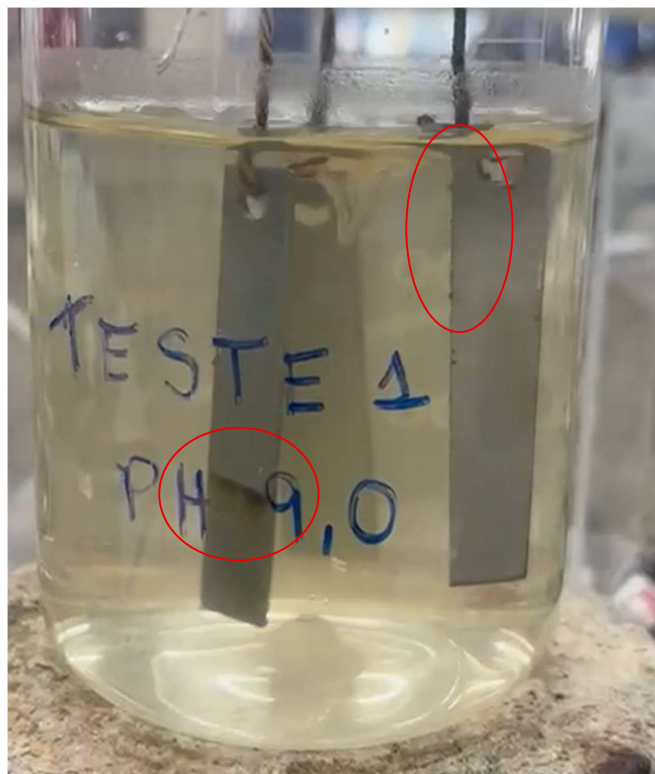
Figura 18 - Teste com pH 9,0 (esquerda) e pH 10,0 (direita) com 20 ppm de A02 (tempo + 24h)



Após 24 horas já foi possível notar o aparecimento de depósitos significativos nos três corpos de prova de aço carbono submetidos a pH 10,0. A amostra com pH 9,0 aparentou formação sutil de deposições preferencialmente na lateral dos três corpos de prova e no terço final do cupom central.

A partir da figura 19 será possível ver a maior deterioração dos corpos de prova em pH 10, com a também evolução na faixa de pH 9,0. A figura 20 por fim, irá apresentar a comparação final do aspecto dos corpos de prova ao final das 96h de exposição.

Figura 19 - Teste com pH 9,0 (acima) e pH 10,0 (abaixo) com 20 ppm de A02 (tempo + 72h)



A partir de 72 horas foi possível ver ampliação da condição de formação de depósitos, principalmente no teste submetido a pH 10. Ambas as amostras também apresentaram aparente elevação da turbidez, o que corrobora na condição estudada, envolvendo a diminuta capacidade do dispersante A02 de manter os minerais em condição de supersaturação, sem nucleação dos cristais.

4.2. RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS & ASPECTO FINAL NOS CORPOS DE PROVA

A partir do que pôde ser observado nos ensaios com as primeiras 24h de exposição dos corpos de prova na água preparada, mais adição de 20 ppm do dispersante A02, as figuras 20 e 21 a seguir, apresentarão a condição final dos corpos de prova de aço carbono, após 96h de exposição.

Figura 20 - Cupons de aço carbono depois do teste com pH 9,0 e 20 ppm de A02 (+96horas)

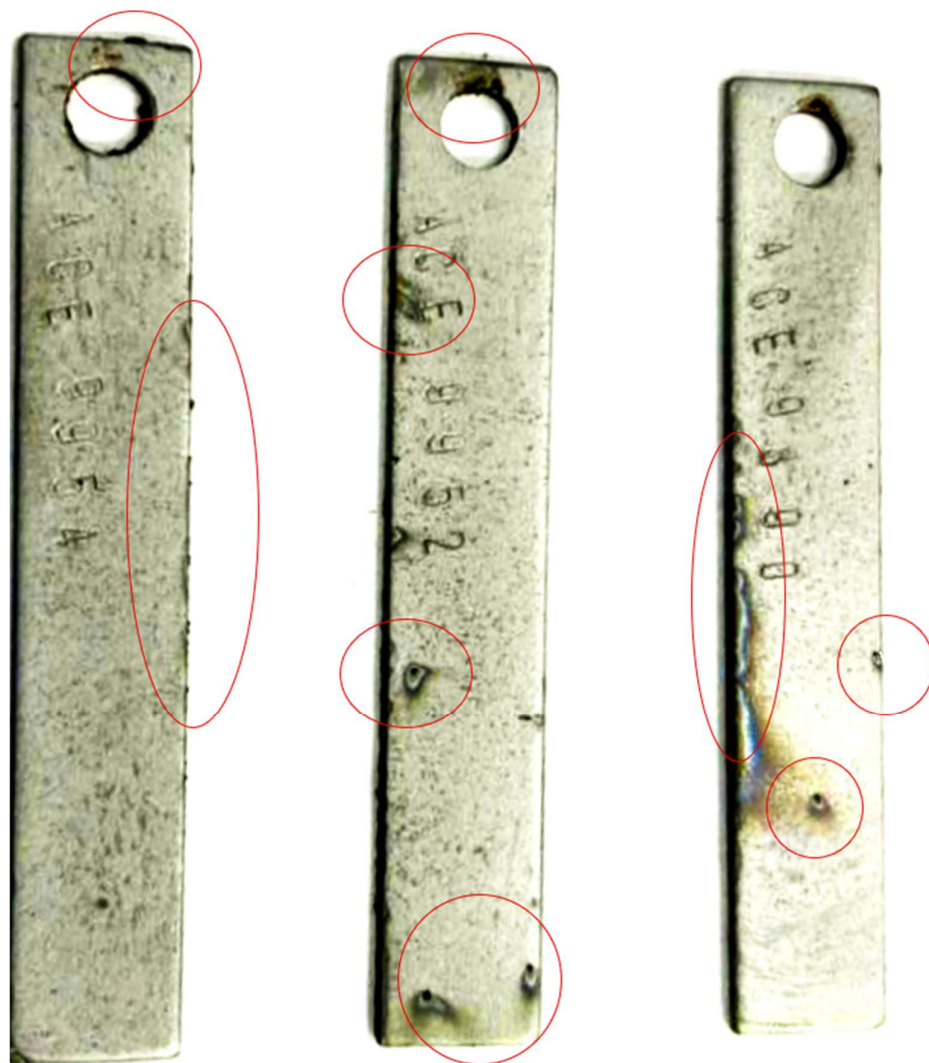
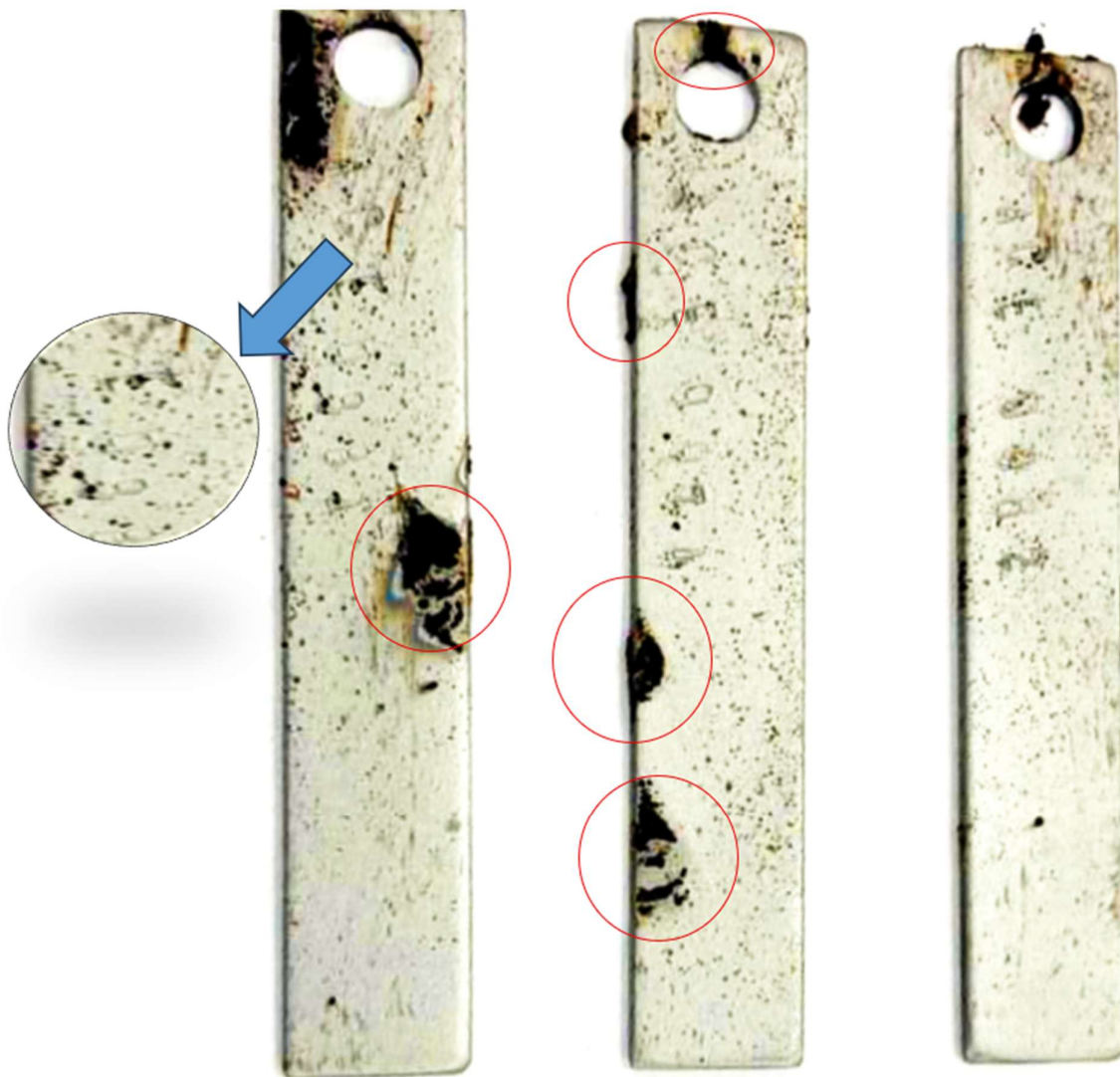


Figura 21- Cupons de aço carbono depois do teste com **pH 10,0** e 20 ppm de A02 (+96horas)



Como era esperado, ambos ensaios geraram deposições nos corpos de prova em escala proporcional a faixa de pH. Vale destaque para os corpos de prova submetidos ao pH 10,0. Observa-se em praticamente toda área do cupom, além da formação dos “macro” depósitos (destacados com círculo vermelho) que são observados quase sempre nas laterais e extremidades superior e inferior, que há formação massiva de “micro” depósitos que se seguem por toda extensão do cupom, vide maximização destacada com zoom no primeiro corpo de prova do ensaio com pH 10,0.

Considerando as sessões de análises químicas da água preparada, após as 96 horas, conseguimos compreender e estimar a origem das precipitações observadas. As tabelas 8 e 9 nos mostram os resultados físico-químicos tanto nos testes com pH 9,0 quanto com pH 10,0, também relacionando na sua última coluna o percentual de inibição alcançado pelo dispersante

A02 do momento T_0 até o momento T_{+96h} , envolvendo os parâmetros de interesse, Ca^{2+} , PO_4^{-3} , e Zn^{+2} . Em tempo a equação 24 para se calcular o percentual de inibição, é abaixo ilustrada.

$$\%inb = \frac{[ion\ no\ T\ final]}{[ion\ no\ tempo\ inicial]} * 100 \quad (24)$$

Tabela 8 - Resultados das análises do teste com pH 9,0 no momento inicial e final (96 horas) com paralelo no percentual de inibição

Análise	Unidade	Teste pH 9,0 T_0	Teste pH 9,0 T_{+96h}	% inibição
Turbidez	NTU	<1,0	15,0	-
pH	25°C	9	9	-
Condutividade	uS/cm ²	703	710	-
Dureza-Calcio	ppm CaCO ⁻³	50	34	68,0%
Fosfato-T	ppm PO ⁻³	16,6	9,8	59,0%
Zinco-T	ppm Zn ²⁺	7,3	5,3	72,6%

Tabela 9 - Resultados das análises do teste com pH 10,0 no momento inicial e final (96 horas) com paralelo no percentual de inibição

Análise	Unidade	Teste pH 10,0 T_0	Teste pH 10,0 T_{+96h}	% inibição
Turbidez	NTU	<1,0	9,0	-
pH	25°C	10	10	-
Condutividade	uS/cm ²	778	780	-
Dureza-Calcio	ppm CaCO ⁻³	50	35	70,0%
Fosfato-T	ppm PO ⁻³	16,6	8,5	51,2%
Zinco-T	ppm Zn ²⁺	7,3	(*)	(*)

(*) Problemas com a disponibilidade do laboratório, não permitiram conclusão quanto ao Zinco-T, no momento final do teste.

A diminuição dos residuais de Ca^{2+} , PO_4^{-3} , e Zn^{+2} no momento final (T_{+96h}), indica probabilidade da precipitação destes sais na superfície do cupom de prova, tal qual sugere as figuras 20 e 21. A despeito da expectativa, podemos considerar que a atuação do dispersante A02, de fato teve sua performance comprometida quanto a sua capacidade de manter referidos íons em condição de supersaturação.

Visualmente, a figura 21 que demonstrou o resultado dos cupons de prova submetidos ao pH 10, teve sua área mais afetada pela formação de deposições, quando comparado a figura 20 (cupons submetidos ao pH 9,0). Logo, avaliando a composição final de cada água preparada,

conforme apresenta as tabelas 9 e 10, fica evidente o impacto do pH na eficiência do dispersante A02, em manter os complexos do íon PO_4^{-3} totalmente estáveis no seio do líquido. Comparativamente, o teste com pH 10,0 teve 13,22% menos eficiência na dispersão do íon PO_4^{-3} que o teste com pH 9,0.

Embora tenha sido possível a confirmação da tendência mencionada no parágrafo anterior, a impossibilidade de agenda do laboratório (setor privado) na colaboração das etapas que nos permitiriam avaliar as condições da amostra “Branco” (teste com pH na faixa de 8,5), e aquelas amostras com a interferência simulada do Ferro e Alumínio, além da mesma abordagem com o dispersante A01, não nos permitiu, experimentalmente, compilar os dados necessários para validação efetiva desta monografia, sendo que dedicaremos um capítulo final específico a sugestões de trabalhos futuros que possam continuar este relevante estudo.

Entretanto, e tendo como objetivo ilustrar e registrar condições operacionais críticas em sistemas de resfriamento, alinhadas aos objetivos deste estudo, o item a seguir buscará apresentar argumentos complementares alinhados as práticas e experimentos que não foram concluídos, permitindo ao futuro leitor vislumbrar linhas de estudo alternativas e complementares.

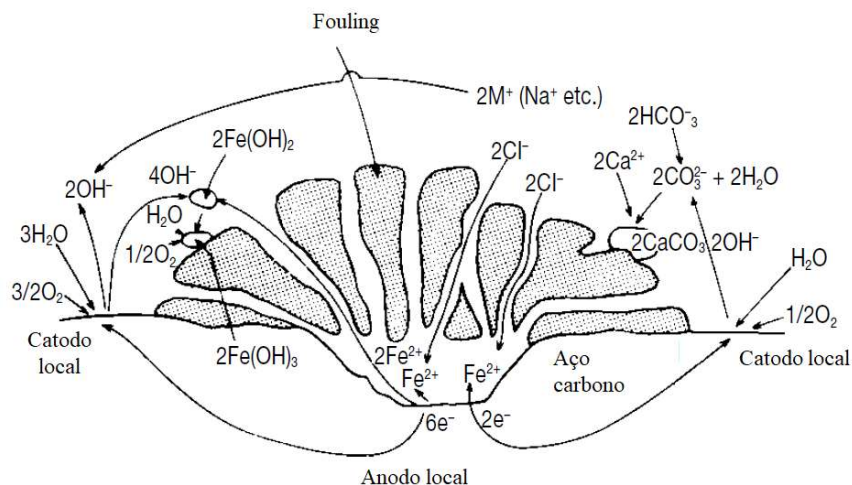
4.3. IMPACTOS ESPERADOS COM A TAXA DE CORROSÃO A PARTIR DA BAIXA EFICIÊNCIA DO DISPERSANTE EM OPERAÇÕES COM ELEVADO pH

Considerando as exposições da KURITA WATER INDUSTRIES na segunda edição de seu Handbook (1999), a presença de depósitos sobre superfícies metálicas, é um fenômeno crítico em sistemas de água de resfriamento, pois cria microambientes com características químicas distintas dos presentes na água de resfriamento, tornando essas regiões anódicas.

Nesses pontos, ocorre a oxidação do aço carbono com liberação de íons ferro (Fe^{2+}) e elétrons, enquanto áreas adjacentes mais expostas funcionam como catodos, favorecendo a redução do oxigênio dissolvido e a formação de íons hidróxido (OH^-). Essa condição promove a precipitação de compostos como hidróxidos de ferro e carbonatos, intensificando o depósito e agravando a corrosão localizada. Esse mecanismo, caracterizado por células de corrosão diferencial, compromete a eficácia dos inibidores e aumenta a complexidade do controle da corrosão em sistemas industriais (SHREIR et al., 2010).

A figura 22 explora de forma mais ampla a influência dos depósitos na estabilidade da taxa de corrosão.

Figura 22- Esquema da formação de tubérculos, alvéolos e pites



Fonte: Kurita Water Industries LTD (1999) (adaptado).

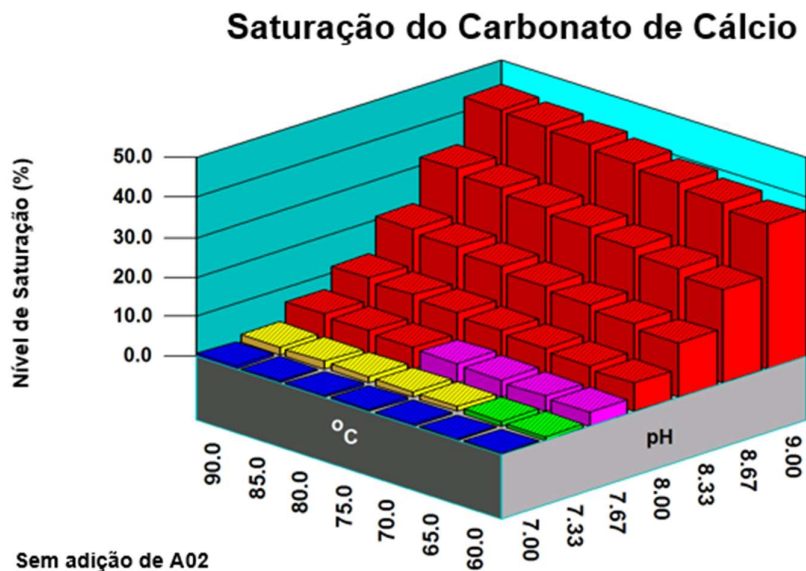
4.4 PREDIÇÕES USANDO FRECH CREEK

A modelagem química de sistemas de água de resfriamento é essencial para prever fenômenos como incrustação, corrosão e estabilidade de aditivos. Nesse contexto, softwares especializados como o French Creek WaterCycle® oferecem recursos avançados para simulação de equilíbrio iônico, cálculo de índices de saturação (como em Langelier e Rysnar apresentados neste trabalho) e avaliação da eficácia de inibidores de incrustação sob diferentes condições operacionais. A ferramenta permite incorporar parâmetros como temperatura, pH, ciclos de concentração e composição química, fornecendo relatórios gráficos e numéricos que auxiliam na tomada de decisão para controle de incrustações e otimização da dosagem química. Além disso, sua abordagem baseada em modelos termodinâmicos supera métodos simplificados, como índices de Langelier, garantindo maior precisão na previsão de riscos e na definição de estratégias preventivas (FRENCH CREEK SOFTWARE, 2024).

Com o objetivo de ilustrar as condições não testadas na prática por este trabalho, usamos a simulação de previsão com o Software French Creek, a partir dos dados de qualidade de água da tabela 8, porém ajustando a dureza cálcio para o patamar de 150,0 ppm, condição que se apresenta mais realista com a realidade usual em sistemas de resfriamento. As Figuras 23, 24 e 25, apresentam as previsões de comportamento dos complexos de cálcio e fosfato, pois foram estes que apresentaram disposição de precipitação conforme ensaios referenciados nas tabelas

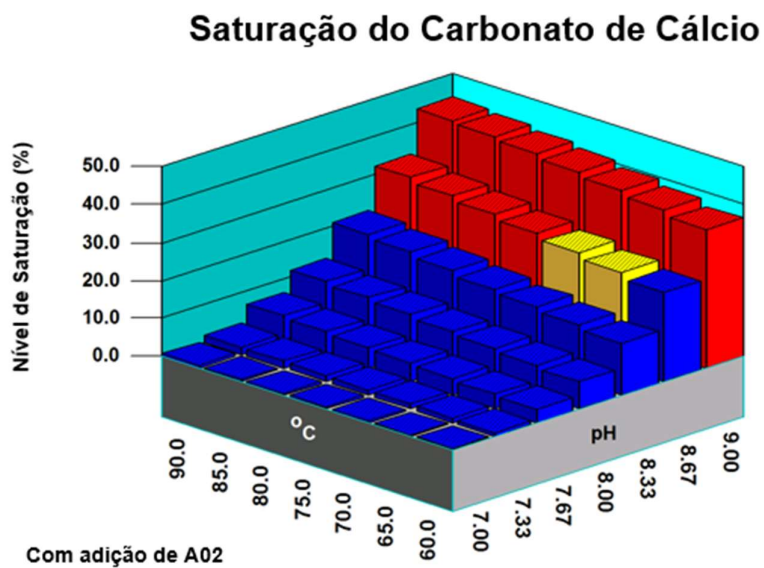
9 e 10. As predições com French Creek são dispostas em função do pH e temperatura, considerando a aplicação e não aplicação do dispersante A02.

Figura 23 - Saturação do Carbonato de Cálcio, em função do pH e temperatura sem adição do dispersante A02



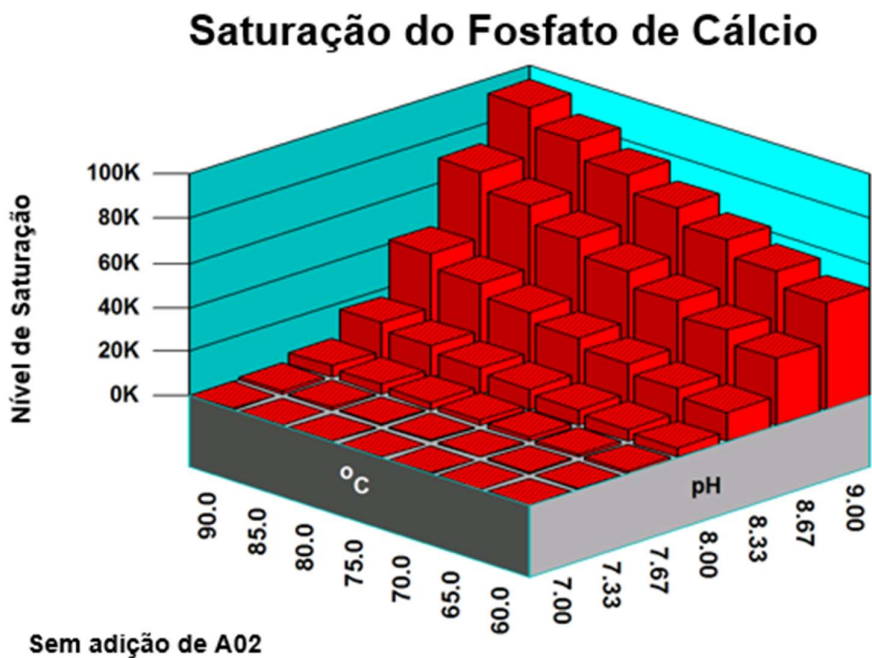
Fonte: Gerado pelo Software French Creek

Figura 24 - Saturação do Carbonato de Cálcio, em função do pH e temperatura com adição do dispersante A02



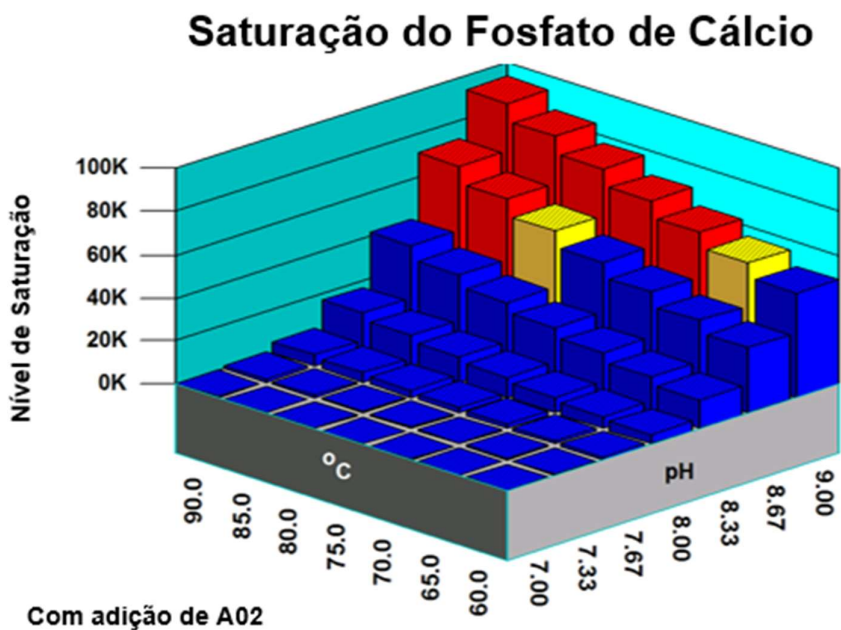
Fonte: Gerado pelo Software French Creek

Figura 25 - Saturação do fosfato de cálcio, em função do pH e temperatura sem adição do dispersante A02



Fonte: Gerado pelo Software Frenck Creek

Figura 26 - Saturação do fosfato de cálcio, em função do pH e temperatura sem adição do dispersante A02



Fonte: Gerado pelo Software Frenck Creek.

5 CONCLUSÃO

Este estudo avaliou a eficiência de dispersantes poliméricos na prevenção da formação de depósitos inorgânicos em água de resfriamento, com foco no comportamento do copolímero acrílico-sulfônico (A02) sob diferentes faixas de pH. A partir dos ensaios de bancada e das análises físico-químicas, observou-se que o A02 apresentou redução de desempenho em pH mais elevado (pH 10), com formação visível de depósitos nos corpos de prova e redução dos residuais de Ca^{2+} e PO_4^{3-} ao final de 96 horas, indicando maior tendência à precipitação e menor capacidade de manter os íons em supersaturação nessas condições.

Em pH 9,0, embora também tenha ocorrido deposição, a severidade foi menor. Quantitativamente, a eficiência de manutenção de PO_4^{3-} foi aproximadamente 13,22% inferior ao pH 10,0, em comparação a pH 9,0, o que permitiu constatar a maior severidade do impacto em condições de maior alcalinidade do meio.

5.1. INFLUÊNCIA DO pH NO EQUILÍBRIO DE SATURAÇÃO DOS ÍONS E NA PERFORMANCE DOS DISPERSANTES.

Os resultados experimentais foram consistentes com a teoria de equilíbrio do carbonato e com os índices de saturação empregados na prática industrial. Em pH mais elevado, CaCO_3 e fosfatos de cálcio tornam-se mais propensos à supersaturação e nucleação (Nunn, 1997; Spinelli, 2005).

Do ponto de vista de diagnóstico, o ISL/LSI (Langelier) e o RSI (Ryznar) sabidamente variam com pH, SDT, alcalinidade e dureza cálcio, logo ao fazermos uma estimativa empírica de pHs (equação 18) observou-se que, ao elevar o pH, o sistema se desloca para ISL positivo e RSI menor, reforçando tendência incrustante, conforme disserta Cirone *et al.* (2015), exigindo, portanto, maior robustez do produto dispersante A02.

O pH afeta a ionização dos grupos funcionais dos aditivos e a carga superficial dos sólidos, modulando mecanismos como o efeito limiar (*threshold*), e estabilização coloidal. Em particular, para copolímeros acrílico-sulfônicos, a eficácia em modificar o núcleo cristalino e dispersar particulados pode decair em condições em que a força motriz de precipitação aumenta, como foi claramente observado na condição de pH 10,0 (Standish, 2011; Nunn, 1997).

Tais fundamentos permitiu explicar o achado experimental desta monografia: menor retenção de fosfatos e cálcio em solução e maior depósito nos cupons conforme se elevou o pH.

5.2. PREDIÇÕES COM FRENCH CREEK COMO EXTENSÃO DOS ENSAIOS E CENÁRIO EM PH 8,5 COM POLIFOSFATOS/ZINCO.

As predições realizadas com o French Creek WaterCycle® permitiram vislumbrar aspectos dos cenários não testados. Os mapas de saturação sugeriram que, limitando-se o pH em 8,5 e mantendo dosagens adequadas de inibidores base polifosfatos + zinco (programas clássicos de controle de filme fosfatado com Zn^{2+} como estabilizante), a taxa de deposição tenderia a permanecer estável (isto é, sem crescimento acelerado de depósitos), diminuindo a força motriz para nucleação e precipitação dos cristais (EPRI, 1998; NACE, 2006; Richter, 2009).

Isto foi coerente com a literatura que indica pH moderado como apropriado entre a estabilidade do filme protetivo fosfatado e o risco de incrustação de carbonatos, desde que se controle o pH, SDT e dureza e se otimize a dosagem/distribuição dos inibidores (Cirone et al., 2015; Standish, 2014).

Portanto, as predições complementaram os achados de bancada, oferecendo base técnica para continuidade deste trabalho em oportunidades futuras.

5.3. ESTIMATIVA DO IMPACTO OPERACIONAL NOS EQUIPAMENTOS DE TROCA TÉRMICA E RELAÇÃO ENTRE A TAXA DE DEPOSIÇÃO & CORROSÃO.

A perda de eficiência do dispersante traduz-se, operacionalmente, em incremento do *fouling factor* (r) e queda do coeficiente global de troca térmica (U) dos trocadores de calor, conforme as relações clássicas (Equações 2 e 3); isto é, o U decai à medida que aumenta a resistência térmica por depósito (Coelho, 2019).

Além disso, os ensaios evidenciaram que a deposição superficial não se limitou a macrodepósitos periféricos; observaram-se microdepósitos distribuídos por toda a área dos cupons em pH 10,0, padrão típico de início de incrustação disseminada (Figuras 20–21). Sob o ponto de vista de integridade, esses depósitos criam células de aeração diferencial e microambientes com pH e concentração iônica diferentes do seio do líquido, favorecendo a corrosão por pites, alvéolos e tubérculo (KURITA, 1999).

Assim, a maior taxa de deposição observada em pH 10,0 implicou, por consequência, maior propensão à corrosão localizada (pitting/corrosão sob depósito), o que certamente poderia aumentar a formação de produtos de corrosão (óxidos/hidróxidos de ferro) e

realimentação do *fouling* por deposição mista, caso o ensaio pudesse ter sido concluído (NACE, 2006; Gondim, 2014).

Em síntese, a monografia demonstrou que a eficiência dos dispersantes em água de resfriamento depende fortemente do pH e das condições físico-químicas do sistema. Em pH elevado, a performance do A02 foi insuficiente para inibir a precipitação de carbonatos e fosfatos de cálcio, acarretando perdas térmicas e maior risco de corrosão sob depósito. Por outro lado, a operação em pH limitado a ~8,5, associada a programas fosfato + zinco e dispersão polimérica bem ajustada, tendeu, pelas predições e referências, a sustentar taxas de deposição estáveis, reduzindo o impacto causal sobre eficiência térmica e integridade. Tais evidências reforçaram a necessidade de integração entre ensaio, modelagem e monitoramento para uma gestão química eficaz de sistemas de resfriamento industriais.

6 LIMITAÇÕES DO ESTUDO & SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Infelizmente devido a restrições operacionais no laboratório do setor privado onde as práticas foram desenvolvidas, não foram concluídos os ensaios com o dispersante A01, nem os ensaios com alumínio e ferro e o “branco” em pH 8,5, o que limitou a validação comparativa entre moléculas e cenários metálicos. Ainda assim, os padrões observados em pH 9,0 e 10,0, associados às predições e à literatura técnica, sustentaram conclusões robustas acerca do impacto do pH na eficácia do dispersante e nas consequências operacionais.

Entretanto, a seguir foram elencados uma série de linhas de pesquisa com recomendações técnicas para a continuidade deste relevante trabalho, onde se buscou nortear o leitor que desenvolver este interesse.

- Estudar operações em pH moderado e limitado a 8,5 quando compatível com os programas associados a esta monografia, e em que haja associação com o programa de aplicação de fosfato + zinco + polímeros dispersantes de massa molar adequada, com dosagem contínua e mistura eficiente;
- Monitoramento integrado das variáveis: pH, alcalinidade, dureza cálcica, SDT, ISL/RSI, estabilidade dos residuais de fosfato e zinco, com indicadores de desempenho térmico (U , r) e inspeções periódicas de depósito/corrosão em trocadores, linhas de retorno da água de resfriamento e naturalmente os cupons de prova (NACE, AMPP 2023).
- Desenvolvimento de um estudo sobre a estabilidade da dissolução de polifosfatos e sua reversão a orto-fosfatos em função do tempo de residência, temperatura e pH.
- Modelagem termodinâmica (French Creek) para antecipar riscos sob variações de carga térmica, ciclos de concentração e composição iônica, especialmente quando houver metais como Al^{3+} e Fe^{3+} , que podem nuclear sílica/fosfatos e desestabilizar o tratamento.
- Ensaios com A01 e com interferentes metálicos (Al^{3+}/Fe^{3+}), avaliando combinações poliméricas (carboxílicos/sulfônicos/não-iônicos) e estratégias de dosagem para maximizar o efeito limiar e a estabilização coloidal, base programação da figura 16
- Conclusão dos ensaios em A02, envolvendo estudo com interferentes metálicos e desempenho com pH 8,5.

- Integrar ensaios estatísticos de reprodutibilidades a partir da geração de dados em triplicata, integrando relações com histograma, Pareto a partir da matriz de dados obtida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

KURITA WATER INDUSTRIES LTD. *Kurita Handbook of Water Treatment*. 2. ed. Tokyo: Kurita, 1999.

AQUINO, Aline Sabino. *Avaliação de Dispersantes Aplicados em Tratamento de Água de Torre de Resfriamento*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

KAVITHA, A. L.; VASUDEVAN, T.; PRABU, H. G. *Evaluation of synthesized antiscalants for cooling water system application*. *Desalination*, v. 268, n. 1–3, p. 38–45, 2011. DOI: 10.1016/j.desal.2010.09.047.

AL-ROOMI, Y. M.; HUSSAIN, K.; AL-RIFAIE, J. Prevention of scale formation in copper heat exchangers using chemical inhibitors: a microscopic approach. *Desalination and Water Treatment*, v. 55, n. 2, p. 391–398, 2015.

AMJAD, Z.; KOUTSOUKOS, P. G. Evaluation of polymers as scale inhibitors and dispersants for industrial water systems. *Desalination*, v. 335, p. 55–63, 2014.

APHA; AWWA; WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 23rd ed. Washington, D.C.: American Public Health Association, 2017. Método 4500-H⁺ B — Electrometric Method.

BALTIMORE AIRCOIL COMPANY. Baltimore Aircoil Company – Cooling Systems & Solutions. Jessup, MD: BAC, [2024]. Disponível em: <https://www.baltimoreaircoil.com>. Acesso em: 08 ago. 2025.

CALLISTER JR., W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CIRONE, A. M.; REIS, M. C.; FRANCO, M. A. Avaliação de índices de saturação aplicados ao controle de incrustações em sistemas de resfriamento industrial. *Revista DAE*, São Paulo, v. 63, n. 202, p. 48–57, 2015.

DI FILIPPO, Rodrigo. *Water Quality Guidelines for Cooling Towers in Power Plants*. Sacramento: California Energy Commission, CEC-500-2006-XXX, 2006.

EPRI – Electric Power Research Institute. *Water Chemistry Guidelines for Cooling Towers and Cooling Water Systems in Power Plants*. Palo Alto, CA: EPRI, 1998. (Report TR-106098).

FU, Y.; LI, J.; YANG, Y.; ZHANG, L. Dispersing properties of polycarboxylate inhibitors in cooling water systems. *Journal of Water Chemistry and Technology*, v. 32, n. 4, p. 253–259, 2010.

GONDIM, L. F. A. *Tratamento químico de sistemas de resfriamento industrial*. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2014. (Relatório técnico).

KAVITHA, M.; VASUDEVAN, T.; PRABU, V. Study of polymeric dispersants for industrial cooling water treatment. *Indian Journal of Chemical Technology*, v. 18, p. 451–459, 2011.

NACE INTERNATIONAL. *Standard Practice 11106: Monitoring Cooling Water Systems*. Houston, TX: NACE, 2006.

AMPP (antiga NACE). *Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Hydrocarbon Operations*. SP0775-2023. Houston: AMPP, 2023.

NEVES, C. A. R.; SOUZA, J. R.; MORAES, M. P. Corrosão sob depósitos em sistemas de resfriamento industrial: mecanismos e efeitos do uso de soluções cáusticas em lavagens químicas. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 7, n. 3, p. 45–53, 2002.

NISHIDA, K.; OKAUE, Y.; YOKOYAMA, T. Mechanisms of silica scale formation involving aluminum species in cooling water systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 364, n. 1, p. 55–62, 2011.

NUNN, R. C. *Cooling Water Treatment: Principles and Practice*. 2. ed. Houston: Gulf Publishing Company, 1997.

REBESCHINI, F. J. *Polímeros dispersantes e sua aplicação em sistemas aquosos industriais*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2010.

RICHTER, Carlos Alberto. *Tratamento de águas industriais: princípios e aplicações*. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2009.

SHEN, X.; WANG, Z.; YU, J.; WU, Y. Mechanisms of fouling in heat exchangers: classification and control strategies. *Applied Thermal Engineering*, v. 75, p. 1–11, 2015.

SILVA, R. M. *Corrosão e proteção de metais em sistemas industriais de resfriamento*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

SPINELLI, L. R. *Cristalização e crescimento de depósitos inorgânicos em sistemas aquosos*. São Paulo: IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 2005.

STANDISH, M. Crystallization control by polymer adsorption: principles and applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, p. 1550–1558, 2011.

STANDISH, M. Mechanisms of polymer performance in cooling water treatment: inhibition, dispersion and stabilization. *Corrosion Reviews*, v. 29, n. 3–4, p. 247–263, 2011.

STANDISH, M. Threshold inhibition and stabilization mechanisms in cooling water treatment. *Corrosion Reviews*, v. 32, n. 1–2, p. 67–78, 2014.

SUFFET, I. H.; RASHID, A.; CASSIDY, R. M.; COHEN, Y. Chelating agents for aluminum control in industrial water treatment. *Water Research*, v. 42, n. 12, p. 3215–3223, 2008.

RUBIO-CASTRO, E.; SERNA-GONZÁLEZ, M.; PONCE-ORTEGA, J. M.; JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ, A. Optimal Design of Cooling Towers. In: Cooling Towers. Intech Open, 2010.

BAKER, D. R.; SHRYOCK, H. A. A Comprehensive Approach to the Analysis of Cooling Tower Performance. ASME Thermal Science, 1960.

MARRA JUNIOR, W. D. Conservação da Massa e da Energia em Processos Físicos e Químicos: Balanços Materiais e Energéticos. São Carlos: EESC-USP, 2023.

FRENCH CREEK SOFTWARE. *WaterCycle® Cooling Water Modeling Software.* Disponível em: <<https://www.frenchcreeksoftware.com>>. Acesso em: 10 nov. 2025.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6022: Artigo em publicação periódica técnica e/ou científica.** Disponível em: [file:///C:/Users/haydee/Downloads/Norma_da_ABNT_6022-_2018%20\(13\).pdf](file:///C:/Users/haydee/Downloads/Norma_da_ABNT_6022-_2018%20(13).pdf) . Acesso em 27/1/2025