UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

ALINE SABINO DE AQUINO

AVALIAÇÃO DE DISPERSANTES APLICADOS EM TRATAMENTO DE ÁGUA DE TORRE DE RESFRIAMENTO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

RIO DE JANEIRO

2018

AVALIAÇÃO DE DISPERSANTES APLICADOS EM TRATAMENTO DE ÁGUA DE TORRE DE RESFRIAMENTO

ALINE SABINO DE AQUINO

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores: Fabiana Valéria da Fonseca, D Sc
Andréa Azevedo Veiga, D Sc

Rio de Janeiro - RJ
Março de 2018

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.).

Rio de Janeiro, 27 de março de 2018.

_____

Profª. Fabiana Valéria da Fonseca, D. Sc. - EQ/UFRJ (Orientadora)

_____

Profª. Andréa Azevedo Veiga, D. Sc. - CENPES/PETROBRAS (Co-Orientadora)

_____

Prof. Priscilla Lopes Florido, D. Sc. - CENPES/PETROBRAS

_____

Profª. Leila Yone Reznik, D. Sc. - EQ/UFRJ

Dedico cada essa dissertação a Deus e aos grandes amores da minha vida: à minha família e aos meus queridos gatos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente...

A Deus, por me sustentar ao longo desta caminhada e não me deixar desistir, mas caminhar com perseverança. E pelos anjos que encontrei no caminho.

À minha orientadora Fabiana V. Fonseca, por ter sido, além de professora desde a Monografia, uma grande amiga, sempre dava um jeito de me atender mesmo quando eu surgia do nada na sua sala. Agradeço a paciência com meus altos e baixos. Sua generosidade como ser humano sempre me fizeram tê-la como alguém valioso.

À minha co-orientadora Andréa Veiga, super atenciosa e que abriu as portas do Cenpes para a realização de parte desse trabalho. Por sua atenção e disponibilidade, ajuda com gráficos, disponibilização das amostras, idéias e sugestões, etc.

À minha mãe Vina, pelo amor, compreensão, incentivo e subsídios dedicados. A sua paciência, as marmitas, palavras de incentivo e a fé inabalável, sobretudo. E meu pai Edmundo, por também estar sempre me apoiando.

Ao meu irmão Thomaz, que sempre me ajudou com muitas caronas nos horários mais loucos, com muito amor e paciência.

Ao meu gato Johnny Depp, por estar presente nas noites a base de RedBull e muito estudo, preparo da monografia e por toda vez que se fez presente e carinhoso. E a minha gatinha Marie Curie, bem tímida e ao mesmo tempo corajosa.

Aos amigos do LabTare: Leandro Mattosinho, Andréa, Victor, Nathalia, Luciano, Jarina, Carol e Larissa. Em super especial obrigada à Déborah Bispo, por todo ajuda, paciência e confiança no meu retorno à bancada depois de alguns anos distante. E Viviane Sá, por toda ajuda desde o primeiro dia até os “finalmente” da dissertação. Obrigada todos com contrubuíram em nossos seminários e discussões que só vieram a enriquecer este trabalho e despertar novas possibilidades (valeu Aline Marques!).

Agradeço às prezadas Thais Paiva (Coppe), Norma e Sara Dias (Cenpes) pela cooperação nas análises externas, pela paciência e receptividade.

Aos amigos da EQ, em especial à querida Sandra, por toda amizade e apoio mútuo rumo ao término das matérias. Renata Chinda, Fernanda e Fillipo, queridos demais! E aos que reencontrei na UFRJ, como Victor Souza e Aline Lima, aos que fiz nas aulas de dança (Jejê melhor professor) e de Krav Maga (Hyrllann, kidá!) na UFRJ. Tornaram minha vidinha mais feliz ao longo do processo.

Às queridas Vanessa, Rebeca, Andressa e Felipe Milepe, que mesmo mudando para São Paulo esteve sempre esteve incentivando. Graciella (também mestranda), pela amizade sincera e orações. Minhas primas Alda e Érika pelo apoio e paciência, assim como minha amada tia Fátima.

Ao amigo e novamente colega de trabalho André Gariani, por ter acreditado no meu potencial e ter me levado para a WorleyParsons, onde volto a exercer minha vocação, superando novos desafios na Engenharia de Processos e Segurança.

Ao meu amado Bruno Góes, pelo amor e incentivo na reta final. Por me lembrar que não existem condições ideais nem na vida, nem na química. E que é preciso ter garra para conquistar os sonhos.

À Capes pelo apoio financeiro concedido e à PETROBRAS pelo suporte profissional e amostras cedidas para os experimentos.

E a todos que de alguma forma me deram força, oraram e que de alguma forma mandaram vibrações positivas para que esta vitória fosse alcançada!

RESUMO

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.

Sistemas de resfriamento industriais são frequentemente afetados, entre outros, pelo surgimento de depósitos inorgânicos de sais alcalinos e tendem a formar incrustações. O tratamento para retardar ou prevenir a precipitação destes sais é conduzido com uso de aditivos químicos solúveis em água. Mediante vasta gama de dispersantes poliméricos disponíveis no mercado, torna-se uma tarefa desafiadora definir a concentração ótima e o tipo de dispersante mais recomendado de acordo com as características da água de reposição a ser utilizada na torre de resfriamento.

Na primeira etapa do presente trabalho foram avaliados, os efeitos de cinco dispersantes comerciais (D01 a D05) quanto à eficiência para inibir precipitação de sais de fosfato e de cálcio em amostras sintéticas de água contendo diferentes íons. A técnica analítica empregada para avaliação dos íons presentes na água foi a Cromatografia Iônica. A presença de fosfato solúvel, bem como análise de turbidez possibilitaram uma melhor compreensão da ação do dispersante. Foram testadas diferentes concentrações de dispersantes na faixa de 5-30mg/L, bem como o efeito da presença de ferro e manganês na ação dos mesmos. Os resultados da primeira etapa mostraram que os dispersantes D02, D04 e D05 apresentaram as melhores performances, com percentuais de inibição superiores a 80% nas concentrações de no mínimo 11 mg/L.

Na sequência, dois dispersantes comerciais (D03 e D04) com diferentes estruturas poliméricas foram selecionados para a segunda etapa deste estudo. Através da elaboração de planejamento estatístico fatorial 2^3, visando avaliar o efeito da concentração de ferro, manganês e alumínio no sistema foi possível identificar os fatores que afetaram intensamente a eficiência do dispersante. A presença de 4mg/L de alumínio na água ocasionou redução de dispersão de 77% para 20% para o D03 e de 83% para 53% da dispersão dos D04, ambos utilizados com concentração de 15 mg/L. Outras metodologias analíticas tais como, distribuição do tamanho de partículas e microscopia eletrônica de varredura, foram realizadas para estudar a ação do dispersante na solução aquosa. Para amostras contendo 2 mg/L de ferro verificou-se uma redução de diâmetro médio de 2800 nm para 215 nm utilizando concentração de 15 mg/L de dispersante.

As metodologias aplicadas permitiram avaliar e comparar dispersantes em termos de inibição de precipitação, crescimento de cristais e redução de tamanho de partícula.

ABSTRACT

AQUINO, Aline Sabino. **Evaluation of Dispersants Applied in Cooling Tower Water Treatment.** Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Industrial cooling systems are usually affected by apearing of inorganic alkalyne salts and tend to form scaling. The treatment to retard or prevent precipitation of these salts is conducted by use of water-soluble chemical aditives. However due to many types of polymeric dispersants available in the marketing, it became a tough task to define the optimum concentration of aplication and the most recomended type, according to the characteristic of make-up water to be used in the cooling tower.

In the first stage of present work, the effects of five commercial dispersants (D01 to D05) were evaluated in terms of efficience to inhibit precipitation of phosphate and calcium salts in synthetic samples of water containg different ions. The analytical technique employed for evaluation of ions present in the water was the Ionic Chromatography. The presence of soluble phosphate, as well as the turbidity analysis provided a better comprehension of dispersant action. Different concentrations were tested in a range of 5-30mg/L, as well as the effect of iron and manganese in their action. Results of first stage showed that dispersants D02, D04 and D05 presented better performances, with percentual of inhibition above 80% in concentrations around 11mg/L.

Aditionally, two commercial dispersants (D03 and D04) with different polymeric structures were selected for the second stage of this study. Beyond elaboration of statistic factorial planning 2^3, aiming to evaluate the effect of iron, manganese and aluminium concentration at the system it was possible identify the factors, which have strongly affected the efficiency of dispersant. The presence of 4mg/L aluminium in the water ocasionate reduction of dispersion of 77% to 20% for D03 and 83% to 53% of D04 dispersion, both tested with 15mg/L. Other analitycal methodologies as particle size distribution and scanning electronic microscopy were performed to study the action of dispersant in aqueous solution. For a samples containing 2mg/L iron, it was verified a reduction of medium diameter of 2800nm to 215nm, using dispersant concentration of 15mg/L.

Applied methodologies allowed to evaluating and comparing dispersants in terms of inhibition of precipitate, crystal growing and reduction of size particle.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 17
1.1 Objetivos 19
1.2 Objetivos Específicos 19
2 Revisão Bibliográfica 20
2.1 Sistema de Tratamento de Água de Refinaria 20
2.2 Torres de Resfriamento 23
2.2.1 Torres de Tiragem Natural 24
2.2.2 Torres de Tiragem Mecânica (Forçada/Induzida) 25
2.3 Balanço de massa na Torre 27
2.4 Principais Parâmetros da Água dos Sistema de Resfriamento 30
2.4.1 Especificações de Água de Torre 30
2.5 Problemas Operacionais Típicos 34
2.5.1 Fouling por deposição 34
2.5.2 Corrosão 35
2.5.3 Incrustações (*Scaling*) 37
2.6 Diagnóstico de Torres: 38
2.7 Agentes dispersantes 40
2.7.1 Mecanismos de ação dos dispersantes 40
2.7.2 Tipos de polímeros dispersantes reportados na literatura 47
2.8 Ocorrência de Metais na Água 49
2.8.1 Ferro 49
2.8.2 Alumínio 49
2.8.3 Manganês 50
2.9 Dispersantes reportados na literatura 50
3 Materiais e Métodos 53
3.1 Agua Sintética 53

3.2 Procedimentos de Limpeza 54
3.3 Dispersantes avaliados.....54
3.4 Matrizes de Testes (Etapas I e II) 55
3.5 Métodos Analíticos 57
3.5.1 Cromatografia Iônica.....57
3.5.2 Determinação de Inibição (%I) em termos de Fosfato e Cálcio.....59
3.5.3 Turbidez 59
3.6 Planejamento de Experimentos (Etapa II) 59
3.6.1 Planejamento Experimental – Metais 61
3.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura 62
3.6.3 Distribuição de Tamanho de Partícula.....63
4 Resultados e Discussão 64
4.1 Influência do Ferro na eficiência dos Dispersantes.....64
4.1.1 Cromatografia de Troca Iônica 64
4.1.2 Turbidez 70
4.2 Influência do Ferro e Manganês na Eficiência dos Dispersantes.....71
4.2.1 Cromatografia de Troca Iônica 73
4.2.2 Turbidez 74
4.3 Estudo Preliminar com Ferro, Alumínio e Manganês.....75
4.4 Planejamento Experimental (Ferro, Alumínio e Manganês) e Statistica 77
4.4.1 Planejamento Experimental com o produto D03 78
4.4.2 Planejamento Experimental com o produto D04 85
4.5 Morfologia dos cristais.....91
4.5.1 Caso do Dispersante D03 91
4.5.2 Caso do Dispersante D04 96
4.6 Tamanho das partículas 100
4.6.1 Caso do Dispersante D03 100
4.6.2 Caso do Dispersante D04 104

4.7 Matriz de desempenho e recomendações 107
5 Conclusões 108
6 Sugestões para Trabalhos Futuros 110
Referências 111
7 ANEXO A 115
8 ANEXO B 121
9 ANEXO C 124

Ìndice de Figuras

Figura 1 - Utilização típica de água em Refinarias.....20
Figura 2 - Tipos de Torre de Resfriamento - Adaptada da NFPA 214 24
Figura 3 - Torre de Tiragem Natural 25
Figura 4 (a) e (b) Torre de Resfriamento e detalhe. 26
Figura 5 - Torre de Resfriamento de Tiragem Forçada - Fonte NFPA 214 26
Figura 6 - Torre de Resfriamento de Tiragem Induzida 27
Figura 7 - Correntes de operação de Torre de Resfriamento, baseado na NACE 11106, (2006). 28
Figura 8 – Tubulação de cobre com e sem inibidor 37
Figura 9 (a) a (d) - Formação de Cristais - Adaptado de CALLISTER JR (2002).....43
Figura 10 - Modificação da Estrutura Cristalina - Adaptado de STANDISH (2011).....45
Figura 11 - Esquema dos experimentos da Etapa I 56
Figura 12 - Esquema dos experimentos da Etapa II 57
Figura 13 - Cromatógrafo de Íons.....58
Figura 14 - Janela típica do MagicNet. 58
Figura 15 - Equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV) Fonte: CABRAL (2008) 62
Figura 16 - Curvas de %inibição de cálcio (cromatografia) – sistema ferro 65
Figura 17 - Curvas de %inibição de cálcio (cromatografia) – sistema ferro 66
Figura 18 - Curvas de %inibição de fosfato (cromatografia) – sistema ferro.....68
Figura 19 - Curvas de turbidez (anterior à cromatografia de ânions) – sistema ferro 70
Figura 20 - Amostras pós estufa - Dispersante D01 - sistema [Fe] e [Mn].....71
Figura 21 - Amostras pós estufa - Dispersante D02 - sistema [Fe] e [Mn].....72
Figura 22 - Amostras pós estufa - Dispersante D03 - sistema Fe e Mn.....72
Figura 23 (a) e (b) - Amostras pós estufa Dispersante D04 - sistema Fe e Mn.....72
Figura 24 - Curvas de %inibição de fosfato (cromatografia) – sistema ferro e manganês 73
Figura 25 - Curvas de turbidez (anterior à cromatografia de ânions): sistema ferro e manganês.....75
Figura 26 - Curvas de %inibição de fosfato (cromatografia) – D01 nos sistemas ferro, alumínio e manganês 76
Figura 27 - Curvas de turbidez (anterior à cromatografia de ânions) –D01: sistema ferro, alumínio e manganês 76

Figura 28 - Matriz do Planejamento de Experimentos com resultados obtidos para o produto D03 79
Figura 29 - Gráfico de Pareto – produto D03 80
Figura 30 - Função desirability – Interação 2 a 2 produto D03 81
Figura 31 - Superfície plana - % Inibição em função de [Al] e [Fe] – Produto D03 83
Figura 32 - Superfície plana - % Inibição em função de [Fe] e [Al], com [Mn]=4 – Produto D03 83
Figura 33 - Superfície plana - % Inibição em função de [Fe] e [Mn] – Produto D03 84
Figura 34 - Superfície plana - % Inibição em função de [Fe] e [Mn], com [Al]= 4 mg/L– Produto D03 84
Figura 35 - Matriz do Planejamento de Experimentos com resultados para o produto D04 85
Figura 36 - Gráfico de Pareto - Produto D04 86
Figura 37 - Função desirability – Interação 2 a 2– Produto D04 87
Figura 38 - Superfície plana - % Inibição em função de [Fe] e [Al], sem [Mn] – Produto D04 88
Figura 39 - Superfície plana - % Inibição em função de [Fe] e [Mn], com [Mn]=4mg/L– Produto D04 88
Figura 40 - Superfície plana - % Inibição em função de [Fe] e [Mn], sem [Al] – Produto D04 89
Figura 41 - Superfície plana - % Inibição em função de [Fe] e [Mn], com [Al]= 4– Produto D04 90
Figura 42- Am1 - Ensaio 2 = Branco + [Fe] 92
Figura 43 - Am2 - Ensaio 2 = D03 + [Fe] 92
Figura 44 - Am5 - Ensaio 6 = Branco + [Fe] + [Al] 92
Figura 45 - Am6- Ensaio 6 =D03 + [Fe] + [Al] 93
Figura 46 - Am9 - Ensaio 1 = D03 93
Figura 47 - Am2 – Ensaio2= D03 + [Fe] 94
Figura 48 - Am3 - Ensaio 5 = D03 + [Al] 94
Figura 49 - Am4 - Ensaio 3 = D03 + [Mn] 94
Figura 50 - Am1 - Ensaio 1 = D04 96
Figura 51 - Am3 - Ensaio 9 = Branco + [Fe]+ [Al] + [Mn] 96
Figura 52 - Am4 - Ensaio 9 = D04 + [Fe]+ [Al] + [Mn] 97
Figura 53 - Am7 - Ensaio 2 = D04 + [Fe] 97
Figura 54 - Am9 - Ensaio 5 = D04 + [Al] 97

Figura 55 - Am8 - Ensaio 3 = D04 + [Mn] 98
Figura 56 - Am3 - Ensaio 9 = Branco+ [Fe] + [Al] + [Mn] 98
Figura 57 - Am5 - Ensaio 9 = D03 + [Fe] + [Al] + [Mn] 99
Figura 58 - Am4 - Ensaio 9 = D04 + [Fe] + [Al] + [Mn] 99
Figura 59 - Histograma de tamanho de partícula D03 - 5mg/L. 100
Figura 60 - Histograma de tamanho de partícula D03 - 15mg/L 101
Figura 61 - Histograma de tamanho de partícula D03 - 30mg/L 102
Figura 62 - Diâmetro médio de tamanho de partícula por concentração - D03 103
Figura 63 - Histograma de tamanho de partícula D04 - 5mg/L 105
Figura 64 - Histograma de tamanho de partícula D04 - 15mg/L. 105
Figura 65 - Histograma de tamanho de partícula D04 - 30mg/L 106
Figura 66 - Diâmetro médio de tamanho de partícula por concentração - D04.....106

Índice de Tabelas

Tabela 1: Parâmetros de água de resfriamento, Di Filippo (2006).....30
Tabela 2 - Especificações de água de torre adaptadas conforme material da torre 32
Tabela 3 - Inibidores de corrosão e incrustação para água de resfriamento 38
Tabela 4 - Índices de Saturação e significados 39
Tabela 5 - Tipos de Polímeros Dispersantes.....48
Tabela 6 - Composição da água sintética.....53
Tabela 7 - Dispersantes comerciais estudados 55
Tabela 8 - Interpretações para os valores p obtidos nos testes de hipóteses.....60
Tabela 9 - Níveis das variáveis independentes dos planejamentos A e B 61
Tabela 10 - Planejamento estatístico 2^3 61
Tabela 11 - Concentração requerida de dispersante (Ensaio Cátions).....67
Tabela 12 - Concentração requerida de dispersante (Ensaio Fe e Mn).....74
Tabela 13 - MEV - Amostras D03 analisadas 91
Tabela 14 - MEV – Amostras D04 analisadas 96
Tabela 15 – Dãmetro médio das amostras D03 sem dispersante (branco) 102
Tabela 16 - Tamanho médio das amostras D04 sem dispersante (branco).....104
Tabela 17 - Matriz de desempenho dos dispersantes 107

1 INTRODUÇÃO

A indústria utiliza água em diferentes processos, tais como, resfriamento, aquecimento, solubilização, limpeza, geração de energia elétrica, térmica ou química. De acordo com SANTOS (2015), para cada aplicação a qualidade da água deve apresentar padrões que atendam ao processo no qual será aplicada. Do contrário, problemas com manutenção de equipamentos, tubulações e perturbações no funcionamento das utilidades podem ocorrer, trazendo transtornos à operação principal.

Recorrente em muitos processos, a formação de incrustação em superfícies metálicas é causada por constituintes minerais do sistema de água de resfriamento e representam um sério problema nas indústrias, podendo resultar em redução de vida útil de equipamentos como trocadores de calor, sistemas filtrantes por membranas de osmose reversa, torres de resfriamento, caldeiras, além de ocasionar paradas de produção. Basicamente, a maior parte dos problemas associados ao uso de água para resfriamento pode ser atribuído a uma ou mais impurezas presentes, tais como dureza causada por sais (cálcio e magnésio) que se depositam nas tubulações hidráulicas e particularmente nos equipamentos e sistemas onde há temperatura elevada. A deposição destes compostos na superfície metálica, normalmente em altas temperaturas, pode resultar na formação de incrustações. Em muitos casos, em altas temperaturas, há a tendência à redução da solubilidade de sais dissolvidos presentes e, a partir da aglomeração dos sais insolúveis formados, favorece-se à formação de incrustações. Tais incrustações são geralmente compostas por por minerais como cálcio, magnésio, sílica, óxido de ferro, de bário, etc. Porém, estes minerais não são considerados problema desde que permaneçam solúveis na água. (KAVITHA, VASUDEVAN e PRABU, 2011)

Uma estratégia utilizada no tratamento de águas de sistemas de resfriamento é a de retardar ou prevenir incrustações através do uso de aditivos químicos, tais como os dispersantes. Dependendo da química e da natureza dos sólidos formados, pode-se inibir a nucleação de cristais, o crescimento de cristais ou ambos. Para mitigar o problema de incrustação, corrosão e “fouling” diversas formulações químicas têm sido utilizadas pelas indústrias para tratar a água de resfriamento. AMJAD e KOUTSOUKOS (2014) mencionaram em seus estudos que um importante mecanismo de atuação dos dispersantes seria através da mudança de carga das soluções, pois geralmente os

depósitos minerais são na maioria dos casos cristalinos, com carga superficial direta ou indiretamente dependente do pH. Os aditivos químicos, através da ionização dos seus grupos funcionais proporcionam mudança na distribuição das cargas elétricas das superfícies das partículas suspensas, determinando a estabilidade destes compostos.

Dada a relevância do tema, a norma técnica NACE 11106 (2006) foi elaborada com a finalidade de propor o monitoramento e ajuste de parâmetros de água de torre de resfriamento. A meta era de compilar práticas consideradas comuns na área industrial, para uma operação eficiente e segura. Nesta norma foram mencionados como dispersantes e inibidores de incrustação os seguintes compostos: organofosforados, ligninas e taninas, polímeros, copolímeros e polímeros complexos, bem como sais de polifosfatos.

Buscando minimizar a formação de depósitos minerais nas torres de resfriamento, tubulações e trocadores de calor através do uso de dispersantes na água de resfriamento vários compostos poliméricos têm sido empregados, de modo tentar minimizar a formação de incrustação. Al-ROOMI, HUSSAIN e Al-RIFAIE (2015) investigaram uma série de polímeros, com base em quatro tipos de reação: homopolimerização de radical livre, copolimerização de radical livre, polimerização por transferência atômica e polimerização por radical nitróxido. Sintetizaram vinte e dois tipos de inibidores de incrustação, os quais foram também submetidos a testes de desempenho num sistema de tubulação com banho termostático, com soluções de carbonato de cálcio. Além disso, a modificação de cristais foi um ponto levantado, através de técnicas de microscopia e sob diferentes condições de temperatura.

Portanto, mediante a grande variedade de produtos existentes, torna-se primordial definir metodologias eficazes de tratamento dos sistemas de água de resframento, que conduzam a otimização da planta de processo através de um bom sistema de resfriamento. Também é importante ter em mãos ferramentas que proporcionem tomada de decisão considerando não só aspectos técnicos, como econômicos.

1.1 OBJETIVOS

Avaliar a eficiência de dispersantes comerciais com diferentes composições químicas no tratamento de água sintética contendo alta concentração iônica e metais pesados.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar a ação de diferentes produtos na dispersão de íons cálcio e fosfato;
- Comparar, através de testes de eficiência, diferentes formulações de dispersantes;
- Propor um modelo de dispersão baseado na correlação entre concentração e %inibição através dos parâmetros obtidos via planejamento de experimentos;
- Avaliar a influência, individual e conjunta, dos metais ferro, manganês e alumínio na ação dos dispersantes;
- Verificar as características dos cristais formados;
- Avaliar o efeito do dispersante no tamanho das partículas presentes na água.
- Avaliar o parâmetro turbidez das amostras como possível indicador de eficiência dos dispersantes empregados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SISTEMA DE TRATAMENTO DE ÁGUA DE REFINARIA

A indústria de petróleo consiste em uma grande consumidora de água nas suas atividades. No Brasil, uma refinaria de petróleo consome, em média, 0,9 m³ de água para cada m³ de petróleo processado, onde os maiores consumidores são os sistemas de água de resfriamento e de geração de vapor. (DOMINGOS, 2015).

As águas usadas em uma refinaria servem para abastecer o uso Industrial, como as águas de processo, águas para o sistema de resfriamento e águas para geração de vapor) e também para uso doméstico, que seria o consumo humano potável. MONTEIRO *et al* (2007) relacionam os principais usos da água em uma refinaria em valores típicos que podem ser descritos conforme a Figura 1. De acordo com a figura, destaca-se o uso de água de resfriamento e de reposição de caldeira, seguido do uso de água para geração de vapor e a água de processo, como os principais consumidores numa refinaria.

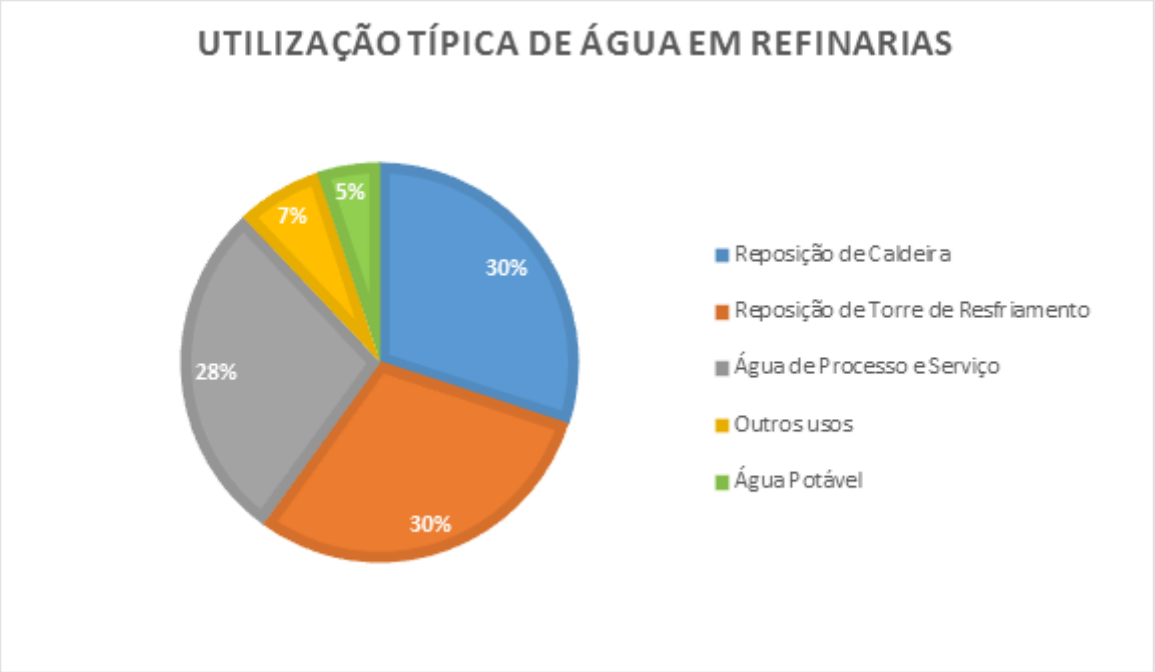

Figura 1 - Utilização típica de água em Refinarias

Adaptado de http://www.meiofiltrante.com.br/edicoes.asp?id=342&link=ultima&fase=C&retorno=c (visitado em 05 de julho 2017)

A unidade do sistema de resfriamento utiliza a transferência de calor para absorver grandes quantidades residuais de calor dos processos de refino. A água é utilizada no processo de resfriamento e remove o calor cedendo-o para outro fluido. O sistema de resfriamento é um dos maiores consumidores de uma refinaria, podendo chegar a até cerca de 90% do consumo total, segundo ECKENFELDER *et al.* (2008). Também consiste no sistema mais importante a se avaliar quando se pretende reduzir a quantidade de água captada e de efluente gerado.

Em uma indústria petroquímica os dois sistemas que consomem água mais intensamente são resfriamento de equipamentos e produção de vapor d'água, segundo VIANA (2010). No primeiro caso, a água captada necessita de um tratamento simples (com filtração, clarificação e acerto na alcalinidade da água). No segundo caso, a água necessita de um tratamento mais apurado, devendo ser abrandada e desmineralizada antes de alimentar as caldeiras de alta pressão, caso contrário, as paradas para a limpeza aumentarão, a vida útil dos equipamentos e a segurança operacional diminuirão. A desmineralização pode ser feita através dos sistemas de osmose inversa, troca iônica ou eletrodiálise, e deve-se levar em conta a qualidade da água bruta e a qualidade que se deseja para o processo. O uso da água nas torres de resfriamento constitui-se uma fonte significativa de problemas ambientais, dada a magnitude do volume captado, as perdas por evaporação e o descarte de efluentes.

VIANA (2010) menciona que na época em que as refinarias da Petrobras foram construídas havia maior disponibilidade de água nas regiões das mesmas. Porém, com o crescimento da população próximo às refinarias e com a tendência de um maior rigor da legislação ambiental em relação ao uso de recursos naturais, a utilização de água dos rios regionais se tornou um problema econômico e ambiental. Este fato justifica o crescente interesse em tratar efluente e obter água de reuso, de modo a minimizar impactos ambientais.

DOMINGOS (2015) explica que o tratamento de efluentes em refinarias é composto geralmente por duas etapas: a primeira realiza a remoção de contaminantes por processos físicos e físico-químicos, e a segunda utiliza processos biológicos para tratar compostos orgânicos e nitrogenados. Uma terceira etapa, usualmente denominada de tratamento terciário, pode ser necessária para o enquadramento do efluente para descarte ou para reúso em determinado processo. Essa água de reúso é normalmente empregada, por exemplo, como reposição em torres de resfriamento ou como água de alimentação de caldeiras para geração de vapor.

Normalmente, os sistemas de resfriamento podem ser classificados como aberto sem recirculação, aberto com recirculação e fechado:

Sistema aberto sem recirculação: são sistemas não evaporativos onde a água não é reaproveitada, uma vez que é descartada após ter sido utilizada na troca térmica. Este sistema é utilizado quando há elevada disponibilidade de água com baixo custo para captação e tratamento, com uma qualidade satisfatória e baixa temperatura. A água é bombeada, atravessa os trocadores de calor e, em seguida, é encaminhada a um ponto de descarte. (CABRAL, 2008). Este sistema é pouco indicado para Refinarias, dado o intenso consumo de água. Além disso, apesar da aparente simplicidade, tal sistema possui algumas desvantagens. A primeira grande desvantagem é decorrente das dificuldades práticas para o tratamento preventivo de processos de corrosão, incrustação e controle do crescimento microbiano. Nesses casos seriam necessárias quantidades excessivamente altas de produtos químicos adicionados à água de resfriamento, o que poderia gerar sérios impactos ambientais. (VEIGA, 2010).

Sistema aberto com recirculação: São utilizados com a finalidade de economizar água através de recirculação. A água aquecida em trocadores de calor tem sua energia dissipada na torre sendo novamente reaproveitada no sistema. Como vantagens sobre os sistemas abertos, têm-se a possibilidade econômica da aplicação de medidas preventivas contra processos de corrosão e incrustações, tais como a promoção prévia da clarificação da água de alimentação e a aplicação de inibidores de corrosão, de agentes dispersantes e de controle microbiológico. VEIGA (2010).

Este esquema é vantajoso pois se reutiliza a mesma água várias vezes, sendo recomendável para empreendimentos que demandam grande vazão de água de resfriamento e também devido às necessidades de redução de consumo de água para a maioria das indústrias. Assim que o calor é dissipado na torre, a água fria retorna ao equipamento de troca térmica para novamente se aquecer e ser resfriada na torre.

Sistema fechado: sistema no qual a água é recirculada de forma contínua absorvendo e rejeitando calor em pontos distintos no sistema. A água aquecida é refrigerada em um trocador de calor secundário e não entra em contato com o meio refrigerante. Nestes circuitos fechados as perdas de água são muito baixas (SILVA 2013). Sob o ponto de vista do sistema de resfriamento, o tratamento da água de resfriamento pode reduzir a vazão de água de reposição, reduzir problemas operacionais e custos, e manter o sistema com melhor eficiência de troca térmica. Segundo GONDIM (2014), quando a concentração de $CaCO_3$ na água é menor do que 1000 mg/L ou a condutividade é menor do que 6000 µS/cm, o tratamento convencional

da água para este uso é o mais adequado. Este sistema, porém, é utilizado apenas para processos de pequena capacidade. Poucos problemas de corrosão e incrustação são relatados.

2.2 TORRES DE RESFRIAMENTO

Como parte integrante dos processos hídricos de uma planta industrial, a unidade do sistema de resfriamento de água utiliza a transferência de calor para absorver grandes quantidades residuais de energia.

A forma mais comum de absorção do calor gerado em processos industriais é por meio da água de resfriamento, podendo-se destacar a remoção de calor de um líquido qualquer por trocadores de calor. Estes são equipamentos nos quais dois fluídos trocam energia térmica durante o escoamento. Na maioria das vezes o fluído frio é a água, a qual deverá receber parte do calor do fluído quente, objetivando esfriá-lo. Nessas condições a água tendo recebido parte do calor do fluído quente terá se aquecido, havendo necessidade da introdução constante de água fria para que o processo possa ocorrer de forma contínua. Esta compensação é dada através da utilização de torres de resfriamento, onde também serão realizadas trocas térmicas, de modo a restabelecer a água resfriada necessária ao sistema.

As torres de resfriamento recebem correntes de água provenientes de diversas plantas de processo que, após removerem calor de fluidos de processo nos trocadores de calor, retornam aquecidas, para então serem resfriadas. Em seguida, estas correntes de água são redistribuídas ao processo. Parte dessa água é perdida por evaporação, pela formação de névoas e ao seguir para o sistema de purga contínua (*blowdown*), que a leva para unidade de tratamento de efluentes. Tais perdas de água devem ser repostas, de modo a satisfazer o balanço hídrico. MARIANO (2005) destaca que essas perdas, denominadas água de reposição ou de *make-up*, representam normalmente, cerca de 5% da recirculação.

Os sistemas de torres são projetados e fabricados em diferentes configurações, para diversos tipos de resfriamento. Segundo VANELLI (2004) existem duas classificações quanto às características construtivas das torres de resfriamento: (i) tiragem natural, onde o fluxo do ar é determinado pelas condições atmosféricas; (ii) e tiragem mecânica, onde o fluxo de ar é gerado através de ventiladores; esta última pode ser dos tipos: forçada (ventiladores instalados na região inferior da torre, impelindo ar para seu interior) ou induzida (ventiladores posicionados na região superior, de modo a

succionar o ar para interior da torre). Neste último caso, as torres podem ser tipo tiragem induzida contra-corrente (entrada de ar pela base da torre, ascendendo no sentido do topo, na qual a água é distribuída), ou corrente cruzada (entrada de ar pela lateral da torre, em fluxo cruzado com água, que desce do topo). A seguir, a Figura 2 ilustra dos tipos de torre e suas classificações.

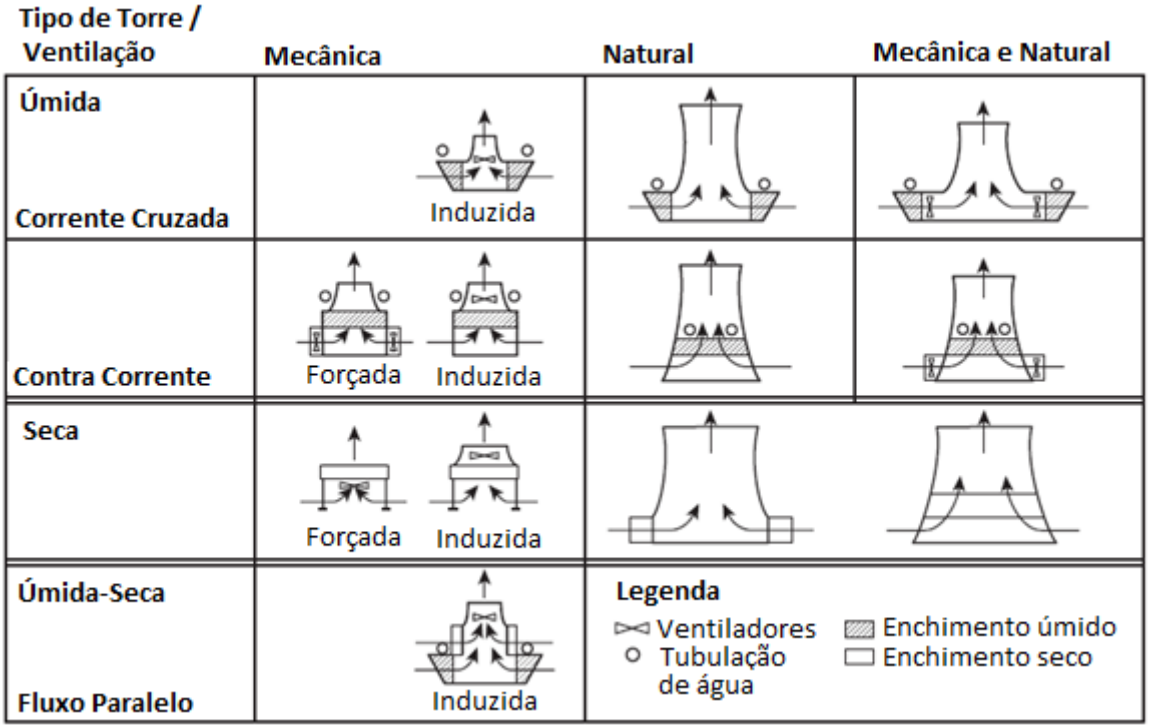

Figura 2 - Tipos de Torre de Resfriamento - Adaptada da NFPA 214

2.2.1 Torres de Tiragem Natural

Também conhecidas como torres hiperbólicas, as torres de tiragem natural são extremamente caras, porém bem eficientes. A performance térmica é previsível e a torre é utilizada em plantas de grande porte, como plantas de energia eletronuclear, onde é preciso resfriar imensas vazões de água. A Figura 3 apresenta um exemplo típico deste tipo de torre de resfriamento.

O ar é induzido por uma grande chaminé, sendo a diferença de densidades entre o ar úmido e quente e o ar atmosférico (mais frio) o principal responsável pela tiragem de ar através da torre. O ar quente tende a subir e o ar frio (mais denso) a descer e repõe o ar quente. Spray de água localizados no fundo da torre liberam água sobre os trocadores de calor de água quente, causando evaporação nas correntes de ar mais

elevadas e removendo o calor do sistema. (NUNN, 1997). Tais torres devem apresentar-se com altura e seção elevadas facilitando assim o movimento ascendente do ar.

Figura 3 - Torre de Tiragem Natural
Fonte: http://www.manutencaoesuprimentos.com.br/segmento/torres-de-resfriamento/

2.2.2 Torres de Tiragem Mecânica (Forçada/Induzida)

Estes tipos de torres proporcionam um controle total sobre a corrente de ar estabelecida. São torres tipicamente compactas, com pequena seção transversal, assim como pequena altura de bombeio, quando comparadas com as anteriores. Neste formato pode-se controlar a temperatura de saída da água de forma bastante precisa VEIGA (2010). Como ilustração vide Figura 4 (a) e (b). Se o ventilador se encontra situado na entrada do ar, a tiragem é dita forçada, vide Figura 5. Quando o mesmo é colocado na zona de descarga do ar, diz-se que a tiragem é induzida. As torres de tiragem induzida podem ainda apresentar ou não enchimento e o escoamento da água pode ser simples ou duplo, conforme Figura 6.

Figura 4 (a) e (b) Torre de Resfriamento e detalhe.
Fonte: http://www.quimica.com.br/agua-clientes-exigem-resfriamento-de-baixo-custo/

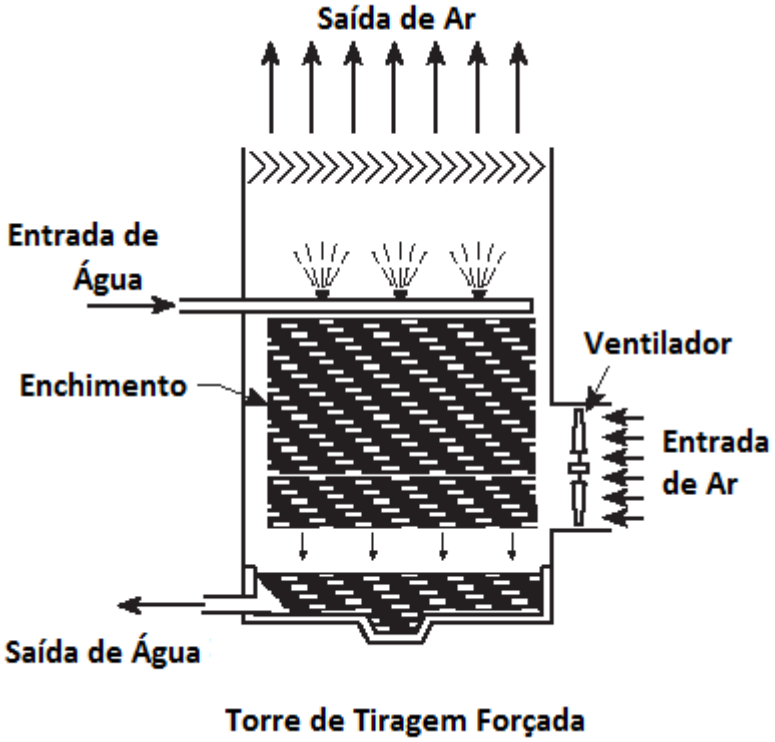

Figura 5 - Torre de Resfriamento de Tiragem Forçada - Fonte NFPA 214

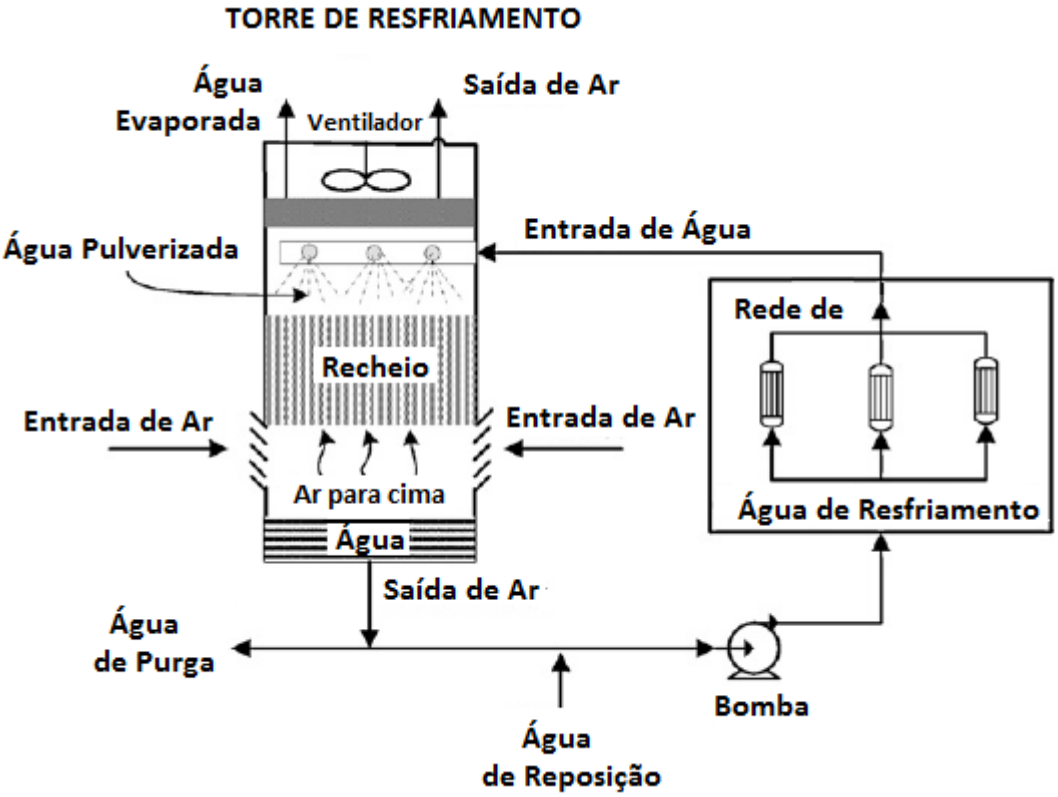

Figura 6 - Torre de Resfriamento de Tiragem Induzida
-(PONCE-ORTEGA et al, 2010)

Em resposta às questões ambientais como a necessidade de economizar a água, evitar produtos tóxicos e atender às especificações de água de resfriamento adotadas em cada unidade industrial busca-se a melhoria contínua no tratamento da mesma, visando reciclo e até mesmo reuso da água, desde que esteja conforme às especificações necessárias ao bom funcionamento do sistema de resfriamento. Deve-se monitorar e controlar as características de corrosão e incrustação neste sistema.

Ao longo de algumas décadas houveram modificações nos métodos de controle químicos e biológicos, que evoluíram assim como as regulamentações governamentais e considerações de segurança que, por exemplo, limitaram as concentrações de ambos os biocidas tóxicos a base de cloro e não oxidativos e outros parâmetros como mencionado na norma NACE 11106 (2006).

2.3 BALANÇO DE MASSA NA TORRE

Parte da água de uma torre de resfriamento evapora e esta mesma vazão de água precisa ser reposta *(make-up)* periodocamente. Se a água evaporada for substituída por

água fresca de reposição contendo mesmo teor de sais que a água original ocorrerá aumento gradual da concentração de sais dissolvidos da água do circuito. Os chamados ciclos de concentração fazem parte da rotina da torre e devem ser controlados e determinam a quantidade de químicos a serem utilizados na torre.

Dentre os componentes minerais dissolvidos que se acumulam na torre temos sulfato de cálcio, de bário, carbonatos, fosfato e cloreto de sódio, cloreto de ferro, etc. Se a concentração destes compostos inorgânicos não for controlada o resultado será o aumento de incrustação e corrosão. Visando limitar estes problemas, parte da água da torre é constantemente descartada através da purga, também é conhecida como *blowdown.* Na Figura 7 tem-se o balanço de massa em uma torre, tratando-se de um sistema de resfriamento aberto.

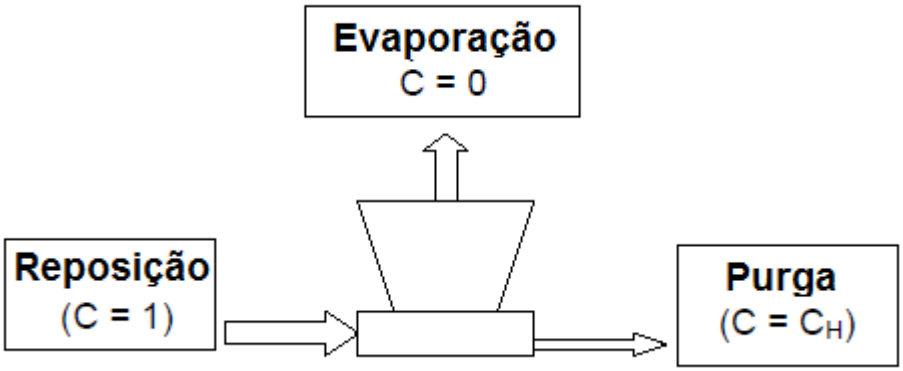

Figura 7 - Correntes de operação de Torre de Resfriamento, baseado na NACE 11106, (2006).

Em termos de operação normal da torre tem-se os parâmetros ciclo de concentração e taxa de purga, calculados conforme as equações (1) e (2):

$$C_H = \frac{MU}{BD} \qquad \text{Eq (1)}$$

$$BD = MU - E \qquad \text{Eq (2)}$$

Onde:

C_H = Ciclo de concentração (adimensional);

MU = Vazão de *make-up* (reposição);

BD = Vazão de *blowdown* (purga);

E = Vazão de evaporação;

Embora a aplicação da Equação (1) pareça simples, ela geralmente não é muito usual porque a verdadeira vazão de purga é raramente conhecida com acurácia. Isto se deve ao fato da mesma incluir a vazão água sob a forma de neblina na torre (drift) e outras perdas como vazamento nos selos das bombas, água derramada da torre, etc. Porém, no caso de torres de alta eficiência e com eliminadores de névoa ou sem vazamento não intencional, as equações (1) e (2) podem ser melhor aplicadas para estimar o C_H .

Já a vazão volumétrica de evaporação pode ser estimada pela equação (3):

$E = 0{,}132R \times \Delta T$ Eq (3)

Onde:

R = vazão de recirculação (m^3/min)

ΔT = Temperatura da água de retorno - Temperatura da água de resfriamento fornecida (°C)

E = vazão de evaporação (m^3/min)

O ciclo de concentração é um importantíssimo parâmetro para controlar a formação de depósitos e incrustações. Para um desempenho razoável do sistema de água de resfriamento as refinarias visam ciclos de concentração entre 4,0 e 5,0. Na prática, algumas torres de resfriamento ainda operam em ciclos inferiores a 3,0. Em levantamentos realizados através de pesquisas em campo com técnicos envolvidos em projetos de torres de resfriamento, especialistas terceirizados e operadores de processo, estes argumentam que a razão de operarem com ciclos de concentração baixos, deve-se ao fato da má qualidade da água de reposição, grandes perdas de água de resfriamento, tais como: contaminação, vazamentos ou tratamento químico ineficaz. GONDIM (2014). A melhoria na qualidade da água de reposição, redução de vazamentos e escolha adequada do programa de tratamento da água de resfriamento são necessárias para o controle da purga. Além disso, vale destacar que a redução da temperatura da água de suprimento na torre (água fria que é enviada ao processo) também está limitada à umidade relativa do ar ambiente.

2.4 PRINCIPAIS PARÂMETROS DA ÁGUA DOS SISTEMA DE RESFRIAMENTO

Segundo RICHTER (2009), uma água estável é aquela que não provoca incrustações nem corrosão. O autor afirma que a deposição de uma fina camada de carbonato é desejável para proteger as canalizações contra a corrosão, porém uma excessiva precipitação de carbonato poderá comprometer todo o sistema. No entanto, a corrosão sobre depósito é possível e pode ser danosa, pois acarreta a diminuição da eficiência de troca térmica e diminuição da vazão. NEVES *et al* (2002) menciona efeitos negativos da corrosão sobre depósitos porosos, provenientes do uso de soda cáustica na lavagem de tubulação, resultando em resíduo cáustico.

A seguir serão reportados alguns dos principais parâmetros de tratamento de água para sistema de resfriamento, os quais ajudam a definir especificação adequada para o bom funcionamento do sistema.

2.4.1 Especificações de Água de Torre

Além dos índices mencionados anteriormente, muitos parâmetros de controle simples foram desenvolvidos para sistemas de resfriamento, como por exemplo Kps sulfato de cálcio, Kps da sílica-magnésio, limite de solubilidade da sílica, etc. A EPRI (Eletric Power Research Institute) publicou padrões de qualidade de água para torres de resfriamento em plantas de geração de energia em 1982 e revisou em 1998, conforme mostra a Tabela 1. Trata-se de uma compilação de várias fontes, que estabeleceu limites muito conservativos, especialmente com o advento e aceitação de ferramentas de predição e desenvolvimento e sofisticação de tratamentos químicos, como os inibidores de incrustação (efeito *threshold*), polímeros dispersantes, modificadores de cristais e outros. Na Tabela 1 seguem as especificações empregadas, conforme Di FILIPPO (2006) menciona no relatório da Comissão de Energia da Califórnia as especificações adotadas para água de torre de resfriamento.

Tabela 1: Parâmetros de água de resfriamento, Di Filippo (2006)

Parâmetro	Unidades	EPRI 1982		Selby 1988
Ca	mg/L_{CaCO3}	900 (max)		(Nota 6)
Ca x SO_4	mg/L	----		500.000 (5)
Mg x SiO_2	mg/L_{CaCO3} x	35.000 (2)	75.000 (3)	35.000 (5)

Parâmetro	Unidades	EPRI 1982		Selby 1988
	mg/L_{SiO2}			
Alcalinidade (1)	mg/L_{CaCO3}	30-50 (2)	200-250 (3)	(Nota 6)
SO_4	mg/L	----		
SiO_2	mg/L	150		150 (5)
Orto- PO_4	mg/L	<5	(Nota 4)	(Nota 6)
Fe (Tot al)	mg/L	----		< 0,5 (5)
Mn	mg/L	----		< 0,5
Cu	mg/L	----		< 0,1
Al	mg/L	----		< 1
S	mg/L	----		5
NH_3	mg/L	----		< 2 (8)
pH	----	6,8 – 7,2	(Nota 6)	(Nota 6)
SDT	mg/L	70.000		----
SST	----	----		< 100 - < 300
DBO	mg/L	----		(Nota 9)
DQO	mg/L	----		(Nota 9)
Índice de Langelier	----	----		< 0
Índice de Ryznar	----	----		> 6

Notas:

1. Alcalinidade (titulação por agente metil orange) = $HCO_3^{-1} + CO_3^{-2} + CO_2 + OH^{-1}$
2. Sem inibidor de incrustação e com base carbonato.
3. Sem inibidor de incrustação e com base sílica.
4. Sem recomendação (dados insuficientes).
5. Valor conservativo. Referência conforme o software da EPRI (SEQUIL), para determinar casos limites.
6. Sem valor estabelecido. Referência conforme o software da EPRI (SEQUIL), para determinar casos limites.
7. < 100mg/L SST com enchimento de filme padrão (conhecido como de alta eficiência) e < 300mg/L SST com enchimento de filme aberto (conhecido como não-fouling).
8. Limite aplicado quando ligas de cobre estão presentes no sistema de resfriamento. Este limite não se aplica para as ligas de cobre níquel, 90-10 ou 70-30
9. Valor não estabelecido.

Da tabela anterior, os sais mais comuns relacionados a incrustações são carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, bifosfato de cálcio, bicarbonato de cálcio, sílica e silicato de manganês. Estes constituintes geralmente ocorrem em maior nível e, portanto, podem criar significante problema de deposição e de corrosão, como amônia, sulfatos e cloretos. Todavia, outros parâmetros relacionados a corrosão, como amônia e enxofre, ou demais compostos como ferro, manganês, cobre, alumínio, DBO, DQO também devem ser monitorados (onde aplicável) nas torres.

O programa de tratamento químico depende da qualidade da água de *make-up* disponível e qualidade final da água requerida para minimizar formação de depósitos. Na Tabela 2 temos como exemplo algumas especificações de água recomendadas para quatro tipos de torre de resfriamento, cada qual construída por diferentes materiais.

Tabela 2 - Especificações de água de torre adaptadas conforme material da torre

	Recomendações de Níveis para Materiais de Construção			
Propriedade da Água	**Aço Galvanizado**	**Polímero Híbrido**	**Aço Inox tipo 304**	**Aço Inox tipo 316**
pH	6,5 a 9,0	6,5 a 9,0	6,5 a 9,2	6,5 a 9,5
Sólidos Susp. Totais	25 mg/L	25 mg/L	25 mg/L	25 mg/L
Sólidos Dissolv. Totais	1500 mg/L	2050 mg/L	2050 mg/L	2500 mg/L
Condutividade	2400 microohms/cm	3300 microohms/cm	3300 microohms/cm	4000 microohms/cm
Alcalinidade como $CaCO_3$	500 mg/L	600 mg/L	600 mg/L	600 mg/L
Dureza Total como $CaCO_3$	50 a 600 mg/L	50 a 750 mg/L	50 a 750 mg/L	50 a 750 mg/L
Cloretos	250 mg/L	300 mg/L	300 mg/L	750 mg/L
Sulfatos	250 mg/L	350 mg/L	350 mg/L	750 mg/L
Sílica	150 mg/L	150 mg/L	150 mg/L	150 mg/L

Fonte: www.baltimoreaircoil.com, (visitado em 05 de julho 2017)

Com relação aos parâmetros da água, de uma forma geral, os limites considerados como aceitáveis variam conforme o material constituinte da torre. No entanto, é valido destacar que materiais mais nobres e mais resistentes à corrosão elevam o custo de projeto e que de qualquer forma a água deverá ser tratada para atender as especificações sem prejudicar o funcionamento da torre ou tampouco diminuir sua vida útil. A especificação da água deve atender não somente a torre, mas ao sistema de resfriamento como um todo, pois o mesmo também é constituído por bombas, trocadores de calor, tubulações que por sua vez podem apresentar pontos mais sensíveis à formação e depósito de incrustação, corrosão, etc.

2.5 PROBLEMAS OPERACIONAIS TÍPICOS

A operação segura e eficiente de um sistema de resfriamento envolve uma rotina substancial de monitoração de fenômenos químicos, físicos e microbiológicos.

Independente do tamanho ou do tipo do sistema de resfriamento (aberto, fechado, semi-aberto) os desafios são bem semelhantes pois estão relacionados ao tipo de água de *make-up* utilizada, temperatura da água, pH, materiais de construção das torres e dos trocadores de calor, etc. Basicamente os problemas podem ser agrupados em três categorias:

1) Formação de depósitos
2) Corrosão
3) Depósito biológico.

Segundo a NACE 11106 (2006) o monitoramento destes fatores pode ser dividido em duas grandes categorias: a primeira, que visa controlar a química da água de resfriamento com especificações definidas, o que inclui tanto os componentes de água de reposição (*make-up water*) e controle de incrustações, corrosão e atividade microbiológica; enquanto a segunda categoria que monitora, quantifica e avalia a severidade destes fatores durante a campanha de operação. São os dados obtidos na segunda categoria que serão utilizados para refinar as especificações com base na estratégia de tratamento de água a ser aplicada.

Fouling e corrosão são fenômenos que podem estar inter-relacionados e trazem impacto ao sistema de resfriamento. A corrosão também pode formar depósitos, mas não necessariamente incrustantes. A seguir uma breve descrição que ajudará a diferenciar cada uma destas ocorrências.

2.5.1 Fouling por deposição

Devido a presença de sólidos suspensos insolúveis na água de resfriamento temos o *fouling,* fenômeno que se refere à formação de depósitos nas superfícies de equipamentos e tubulações metálicas do sistema, NUNN (1997). Podem ocorrer naturalmente ou serem produzidos artificialmente. Os sólidos suspensos podem advir de diferentes origens, tais como: areia; poeira carreada pelos ventos próximos à torre;

biofilme; flocos de alumínio que oriundos da coagulação no tratamento de água; óxidos de ferro, produtos de corrosão metálica e contaminação por hidrocarbonetos oriundos dos vazamentos no processo.

Tanto a deposição (*fouling)* quanto incrustações atuam juntos em trocadores de calor e torres de resfriamento, acarretando maior dissipação (perda) de calor e redução da eficiência de troca térmica. Em Sistemas de Resfriamento operados por longos períodos sem parada para limpeza o *fouling* torna-se crítico considerando, principalmente se envolver água em alta temperatura e altas taxas de troca de calor. Segundo GODIM (2014), inibidores de corrosão e biocidas previnem a ocorrência do deposição *(fouling)* nas superfícies dos metais. Dentre possíveis estratégias para o controle tem-se:

- Filtração lateral na água de resfriamento;
- Aumento da velocidade da água de resfriamento;
- Adição de dispersantes químicos (1 – 10 mg/L como ingrediente ativo);
- Injeção de bolas de borracha para manter os tubos do trocador de calor limpos;
- Adequar a distribuição do fluxo de água para eliminar áreas de baixo fluxo.

Para desenvolver pesquisa sistemática em *fouling* de trocadores de calor os pesquisadores categorizaram o fouling em seis mecanismos: incrustação (embora referente a precipitação ou *fouling* cristalizado); particulado, reação química, corrosão, bio-fouling e fouling congelado. SHEN *et al* (2015). Dado o vasto uso de inibidores químicos para reduzir o potencial de *fouling* biológico e corrosão, ainda resta resolver o desafio do *fouling* no condensador com circulação de água de resfriamento alimentado por uma torre com temperaturas operacionais, que é tipicamente dominado pelos mecanismos de precipitação e particulados. Portanto este tem sido o foco de muitos estudos acerca do *fouling*: precipitados e particulados. Devido à interação entre estes dois diferentes mecanismos ser muito complexa, muitos pesquisadores estudam estes mecanismos separadamente, inclusive com intuito de modelar e predizer estas ocorrências num dado sistema.

2.5.2 Corrosão

A corrosão pode ser definida como reações químicas ou eletroquímicas em seu ambiente, que associada ou não a esforços mecânicos, resulta em perdas de espessura

e/ou alterações nas propriedades de engenharia relacionadas ao metal, tais como: resiliência, dureza resistência a tração e tenacidade. Consequentemente, a corrosão contribui para falhas em equipamentos, redução do tempo de campanha e decréscimo da transferência de calor devido ao acúmulo dos produtos de corrosão. Pensando em termos de corrosão eletroquímica, à medida que os produtos sólidos se precipitam, podem provocar a co-precipitação de outros íons da água. Portanto, uma película de depósito de produtos de corrosão pode apresentar traços de sais de dureza ou material em suspensão, como lama, areia, alumínio, argila ou limo microbiano. (GODIM, 2014).

Os impactos da corrosão são freqüentes e acontecem nas mais diversas áreas industriais e ainda em obras de arte como monumentos e esculturas, porém no meio aquoso a incidência é relatada com frequência. Cerca de 80% dos relatos de problemas de corrosão citam sua origem eletroquímica- sendo mais freqüente que a corrosão química - dada a sua severidade. Para que a corrosão eletroquímica ocorra, uma pilha de corrosão é instituída. (SILVA, 2013)

GONDIM (2014) relata que no caso do sistema de resfriamento cujo material é o ferro, quando o metal inicialmente tem contato com a água e, ainda não há uma película de produtos de corrosão formada, a dissolução do metal não é limitada. Com o tempo tal película poderá retardar o processo corrosivo. O grau que este processo sucederá é uma função complexa entre as reações de corrosão, a estrutura dos depósitos, a velocidade da água e o programa de tratamento utilizado.

2.5.3 Incrustações (*Scaling*)

Incrustações (*scaling*) são depósitos inorgânicos resultantes de deposição de cristais de soluções supersaturadas. Dentre os principais tipos tem-se: carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, fosfato de cálcio (usualmente por excesso de tratamento), sílica, óxido de ferro, fosfato de ferro e outros compostos como óxido de manganês, silicato de magnésio com alto pH ou carbonato de magnésio com alto pH e alto teor de CO_2. (NUNN, 1997). Alguns destes tipos de incrustação podem ser inibidos com o abrandamento da água de alimentação da torre e remoção de cálcio e magnésio usando ácido, outros poderiam ser removidos usando diferentes produtos químicos como fosfatos, polímeros, etc. No geral, problemas de incrustações minerais nas superfícies dos equipamentos podem ser solucionados com a injeção contínua de aditivos químicos em quantidades muito pequenas (0,5 a 10 mg/L). Al-ROOMI, HUSSAIN e Al-RIFAIE (2015) apresentaram uma microscopia de uma tubulação de cobre sem inibidor de incrustação (à esquerda) e com inibidor (à direita), conforme Figura 8

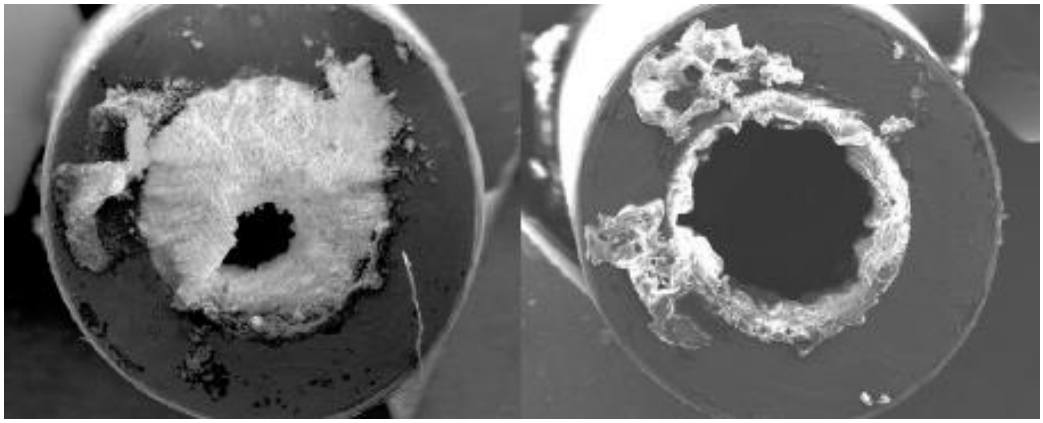

Figura 8 – Tubulação de cobre com e sem inibidor

Segundo SPINELLI (2005), a cristalização desses depósitos inorgânicos resulta de três processos que interagem mutuamente: supersaturação, nucleação e crescimento do cristal. A nucleação é a primeira etapa da precipitação e é afetada pelo grau de supersaturação. A presença de aditivos químicos pode influenciar cada um destes processos.

Em termos de tratamento, a NACE 11106 reforça que para tratamento de corrosão e inibição de incrustação os químicos da Tabela 3 são os mais recomendados:

Tabela 3 - Inibidores de corrosão e incrustação para água de resfriamento

Inibidores de Corrosão	**Inibidores de Incrustação e Dispersantes**
Sais de ortofosfatos e polifosfatos	Compostos organo-fosforados
Compostos organo-fosforados	Ligninas e taninas
Molibdato	Polímeros, copolímeros, polímeros complexos
Sais de zinco	Sais de polifosfatos
Nitrato de sódio	
Inibidores de cobre	

Fonte: NACE 11106 (2006)

2.6 DIAGNÓSTICO DE TORRES:

Existem métodos para calcular o pH da água de resfriamento e ajuda a determinar o nível de incrustação desta água. O principal objetivo do uso destes índices é auxiliar no ajuste da água para condição de não incrustação e indicar onde há maior probabilidade de ocorrer o fenômeno.

A alcalinidade do um sistema carbonato é definida como:

$$Alc = [HCO_3^-]+2[CO_3^{-2}]+[OH^-] - [H^+] \qquad \text{Eq. (4)}$$

Para determinar o grau de incrustação, utiliza-se o cálculo do pH de saturação do carbonato de cálcio, que seria a constante de solubilidade pHs desta espécie, conforme Eq 5, relacionada com a definição de alcalinidade de sistemas carbonatos.

$$pHs = - \log [Hs^+] \qquad \text{Eq. (5)}$$

CIRONE et al (2015) abordam o Índice Saturação de Langelier (ISL) adaptado, que se trata do índice de saturação de $CaCO_3$, definido como a diferença entre o pH medido e o pH de saturação, conforme Equação 6. Se for positivo a água se encontra supersaturada de carbonato e será incrustante; se negativo, a água será corrosiva.

$$ISL = pH-pHs \qquad \text{Eq (6)}$$

Onde $pHs = 12{,}18-0{,}1\log_{10}(SDT) - 0{,}0084(Twx9/5 +32) - \log_{10}(Ca)-\log10(M_{alcalinidade})$ para o sistema estudado por CIRONE et al (2015).

Portanto, para calcular o ISL é preciso conhecer os seguintes parâmetros da água como dureza cálcio (como $CaCO_3$), Alcalinidade Total (como $CaCO_3$), Sólidos Dissolvidos Totais, bem como a temperatura máxima do sistema.

NUNN (1997) menciona um método para prever incrustação, que é um tanto complexo, mas se praticado com frequência pode ser bem útil. O objetivo é calcular o ISR (Índice de Saturação de Ryznar), que indica a condição de severidade da água da torre, no tocante à incrustação, através da Equação 7 a seguir:

$$RSI = 2pHs - pH \qquad Eq.(7)$$

Para tal cálculo, na prática são utilizadas cinco tabelas com fatores, cuja combinação leva o RSI:

- Sólido total dissolvido;
- Temperatura máxima,
- Fator conforme a dureza de cálcio;
- Fator de alcalinidade
- Fator acerca do kPs e alcalinidade.

Tanto o ISL quanto ISR podem ser interpretados conforme Tabela 4. RICHTER (2009) menciona que o ISR de 7 a 8 indica água levemente corrosiva, enquanto que de 8 a 10,5 pode ocorre média a forte corrosão.

Tabela 4 - Índices de Saturação e significados

ISL	**ISR**	**Condição de Severidade (formação de incrustação)**
> 3,0	3,0	Extremamente severa
2,0-2,9	4,0	Muito severa
1,0-1,9	5,0	Severa
0,5-0,9	5,5	Moderada
0,2-0,4	5,8	Leve
0,1 a -0,1	6,0	Água estável
-0,2 a -0,4	6,6	Sem incrustação. Sem tendência a dissolver incrustação
-0,5 a -0,9	7,0	Sem incrustação. Moderada tendência a dissolver incrustação.
-1,0 a -1,9	8,0	Sem incrustação. Moderada tendência a dissolver incrustação.
-2,0 a -2,9	9,0	Sem incrustação. Forte tendência a dissolver incrustação.
-3,0 ou <	10,0	Sem incrustação. Fortíssima tendência a dissolver incrustação.

2.7 AGENTES DISPERSANTES

Para mitigar os problemas causados por incrustação, corrosão e *fouling*, muitas formulações químicas têm sido criadas para uso em tratamento de água de resfriamento. KAVITHA, VASUDEVAN e PRABU (2011) mencionam que devido a propriedade intelectual, patente e forte sigilo industrial da maioria das formulações ocasionam certa falta de um viés mais científico para explicar os mecanismos.

FU *et al* (2010) utilizam o termo “dispersância” em seu trabalho, que se refere a habilidade de um aditivo polimérico de formar complexos solúveis e inibir por exemplo hidrólise de ferro ou precipitação de hidróxido de ferro; bem como a capacidade de desaglomerar matéria suspensa pré-formada, como argila, óxido ou hidróxido de ferro, etc.

Os produtos químicos dispersantes têm a função de fragmentar depósitos suspensos insolúveis (seja *fouling* ou incrustação mineral) em partículas menores e mantê-los suspensos na água de resfriamento, de modo a permitir sua remoção seja por filtração ou purga (blowdown). (NUNN, 1997).

O desafio na seleção na escolha do aditivo para uma particular aplicação é que aspectos teóricos da inibição do crescimento do cristal ainda não são bem entendidos. Apesar disso, sabe-se que o polímero usado como inibidor deve ter a capacidade de manter a solubilidade de materiais insolúveis e, durante a etapa de nucleação, alterar fortemente o hábito do cristal incrustante, de modo a modificar a sua morfologia e o seu crescimento. (SPINELLI, 2005).

2.7.1 Mecanismos de ação dos dispersantes

Neste item serão abordados os principais mecanismos de atuação dos aditivos poliméricos relatados na literatura, com destaque aos efeitos relacionados aos dispersantes usados tratamento de água de sistemas de resfriamento.

a) Limiar de inibição (*Threshold Inhibition)*

Um dos conceitos mais importantes a entender quando selecionar um aditivo para controle de incrustação é o Efeito Limiar de Inibição. Trata-se da extensão da solubilidade de um sal outrora insolúvel, ultrapassando seu limite de saturação e usando um aditivo em nível sub-estequiométrico. Este conceito de funcionalidade sub-

estequiométrica é muito importante e é o que diferencia aditivos de polímeros e fosfonatos de materiais com funções que atuam estritamente em condições estequiométricas, como EDTA, por exemplo. Além disso, dentre outros aspectos chave acerca da inibição "*threshold*", um deles é que se trata de um efeito variável ao longo do tempo. Por exemplo, a água sem dispersante leva 60 segundos para começar a precipitar carbonato de cálcio sob determinadas condições (pH, temperatura, concentração de cálcio, etc) e a mesma água, uma vez tratada, estende este tempo para uma hora, então a inibição ocorreu com relação ao tempo. Segundo STANDISH (2014), a extensão e duração do Efeito Limiar de Inibição neste caso ocorreu com relação ao tempo, mas pode estar relacionado com diversos fatores:

- Forças motrizes de precipitação;
- Eficácia particular do inibidor selecionado;
- Outras impurezas da água;
- Taxa de evaporação;
- Frequência de dosagem do dispersante.

b) Sequestro

Seria a complexação de um íon metálico, que não mais permanecerá com as propriedades reativas originais. Diferente do limiar de inibição, o sequestro não tem correlação com estequiometria ou funcionalidade específica. Em outras palavras, o sequestro não descreve como ou o quanto um aditivo é necessário, mas o que acontece com as propriedades dos íons metálicos em solução. Por exemplo: fosfonatos e polímeros são os mais comumente empregados para controle de incrustação mineral pois podem sequestrar íons de cálcio, bário, magnésio e prevenir a formação de complexos insolúveis com compostos como carbonato e sulfato.

c) Quelação

O nome quelante provém da palavra grega "khele", que significa garra ou pinça, se referindo à forma como os íons metálicos são "aprisionados" no composto. Por tanto o agente quelante é o que retém o íon metálico em dois ou mais pontos da molécula. Por definição, polímeros como policarboxilatos e copolímeros sulfonados atuam como agentes quelantes com mais íons multivalentes, devido ao múltiplo sítios de aprisionamento ao longo da cadeia polimérica, segundo REBESCHINI (2010). No entanto o termo quelato tende a se referir a uma relação mais permanente entre o metal

e o ligante. Portanto, os polímeros antes mencionados geralmente não se enquadram bem neste papel, pois sua associação é geralmente temporária e sua funcionalidade sub-estequiométrica.

d) Estabilização

Trata-se de um tópico controverso na discussão de funcionalidade de polímeros. Este conceito pode apresentar dois significados, com relação às interações poliméricas com íons metálicos. O primeiro seria a estabilização coloidal, constatada onde ocorre a precipitação num fluido (geralmente água), porém o polímero previne a aglomeração de partículas de tamanho acima de 1μm. Estas partículas seriam estabilizadas através de interações eletrostáticas, não visíveis a olho nu. Como exceção pode-se mencionar o caso do ferro, cujas partículas estabilizadas podem ser vistas devido a coloração marrom alaranjado, associada a muitos complexos de Fe^{+3}, espécie mais oxidada.

Esta estabilização coloidal pode falhar devido a mudanças físicas ou químicas do fluido, resultando em aglomerações maiores que 1μm ou formação de precipitado, segundo STANDISH (2014). Além disso, o termo estabilização pode ser sinônimo de sequestro onde o complexo de coordenação entre polímero e íons solúveis (ou entre a superfície de interação e o polímero) e formação de estruturas cristalinas ocorrerem e consegue atingir o objetivo de prevenir precipitação. Neste caso, o efeito limiar de inibição não é o mecanismo dominante, pois a estequiometria é indefinida. Como exemplos relevantes temos a estabilização de ferro, fosfato de cálcio e de compostos com zinco.

e) Dispersão de Particulado

Dentre os conceitos descritos acerca de controle de incrustação, este seria o efeito mais direto. A dispersão de particulado a rigor seria a mistura finamente dividida, chamada de fase interna (fase coloidal) é distribuída em meio contínuo, chamado fase externa. Em outras palavras, a dispersão de particulado é a suspensão de partículas em solução aquosa, podendo ser de origem inorgânica (ex. carbonato de cálcio), orgânica (ex. biomassa) ou a mistura dos dois. A composição do polímero e a sua massa molar são fatores determinantes na funcionalidade do polímero para efetiva dispersão do particulado.

f) Modificação do Hábito dos Cristais:

Este é o efeito base de controle de incrustações minerais como carbonato de cálcio. Os cristais têm tamanho e forma definidos de acordo com as condições na qual é dada a precipitação. De acordo com CALLISTER JR (2002), a solidificação de uma amostra cristalina ocorre em etapas: inicialmente pequenos cristais ou núcleos se formam em várias posições. Estes cristais possuem orientações cristalográficas aleatórias porém organizadas, conforme indicado na Figura 9 (a) a (d) pelos retículos quadrados. Os pequenos grãos crescem mediante adição sucessiva de átomos, vindos do líquido circunvizinho, à estrutura de cada um deles. A extremidades de grãos adjacentes se chocam umas com as outras à medida que o processo de formação se aproxima do término.

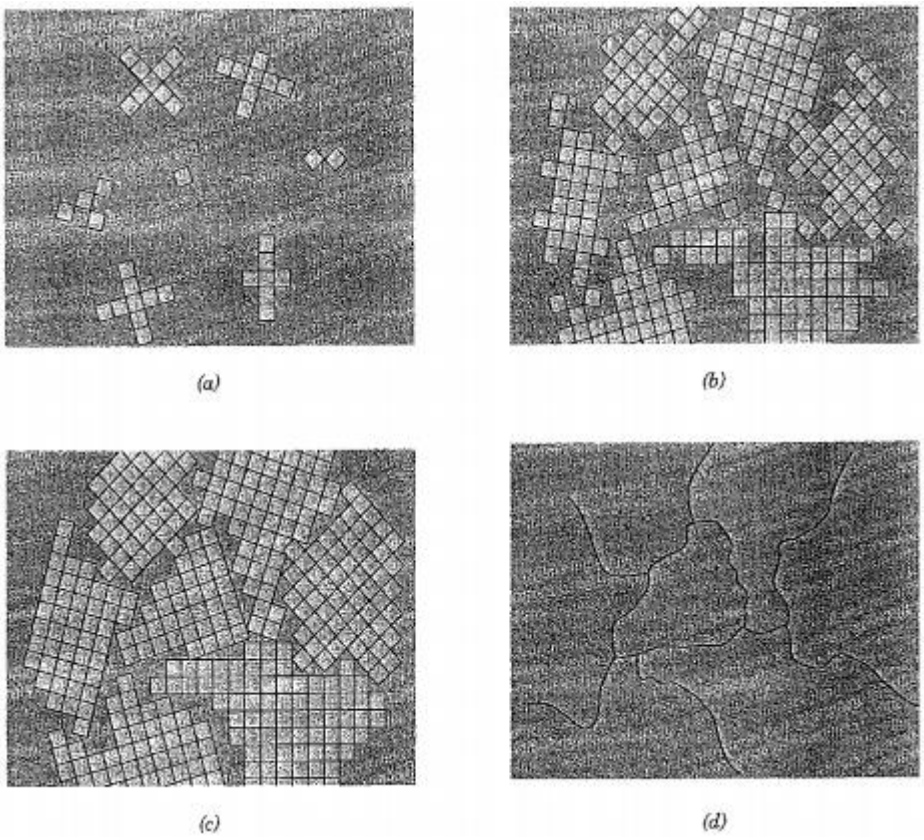

Figura 9 (a) a (d) - Formação de Cristais - Adaptado de CALLISTER JR (2002)

(a) Pequenos núcleos de cristalização (cristalitos).

(b) Crescimento dos cristalitos e a obstrução de alguns grãos que são adjacentes uns aos outros;

(c) Ao se completar a solidificação, ocorreu a formação de grãos que possuem formato irregulares

(d) Estrutura de grãos (no microscópio). As linhas escuras representam contorno dos grãos, um tipo de defeito interfacial causado por diferentes orientações cristalográficas.

Pensando na habitual formação de cristais em fase líquida, o processo começaria com uma etapa simplificada de nucleação (difusão da solução para a superfície do sólido); seguida de crescimento de estruturas ordenadas e sua propagação; possível precipitação da massa formada e subsequente deposição em superfícies. No entanto, a modificação da forma do cristal pode ser descrita como um envenenamento cujo polímero, fosfonato ou outro contaminante causa um distúrbio na formação da sua estrutura. Quando o polímero é absorvido na face do cristal em crescimento há uma interrupção na uniformidade da estrutura cristalina, levando a uma menor aderência dos cristais uns nos outros, como afirma STANDISH (2011). Este envenenamento produz cristais (também chamados cristalóides) que podem seguir dois caminhos: serem redissolvidos ou precipitarem de forma anormal. Além disso, este efeito diminui a coesão dos cristais uns nos outros e também nas superfícies, deixando-os mais dispersos no meio. A Figura 10 ilustra essas etapas:

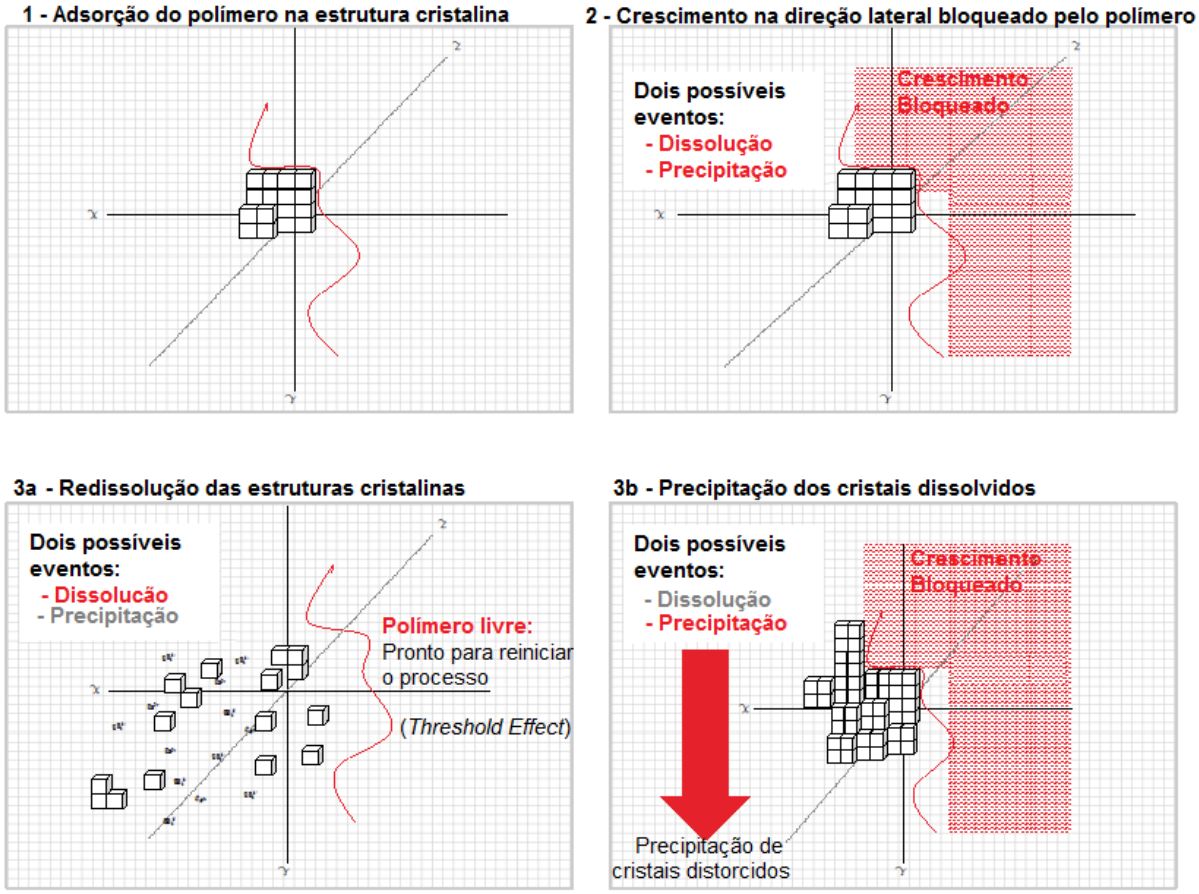

Figura 10 - Modificação da Estrutura Cristalina - Adaptado de STANDISH (2011)

Conforme STANDISH (2011), dentre algumas qualidades da modificação de cristais destacam-se:

- Crescimento de cristais é dinâmico, enquanto que cristalóides que não crescem propriamente tendem a redissolver;
- Polímeros e outros materiais como fosfonatos podem modificar o tamanho e forma de cristais minerais;
- O grau de modificação já relatado na literatura segue a seguinte ordem:
  $CaCO_3$ > $Ca_2(PO_4)y$, $BaSO_4$ >>> $CaSO_4$
- A modificação do hábito dos cristais pode ser explicada como a base para controle de incrustação através de polímeros pois assim como no Efeito Limiar de Inibição, ela é um efeito sub-estequiométrico. Pensando em termos de tendência a deposição, a modificação dos cristais seria um mecanismo *in-situ* que preveniria ou reduziria a coesão de partículas. E finalmente, a distorção que

resulta na modificação de cristais limita superfície reduzindo área de contato e, portanto, limitando o potencial de adesão.

Em suma, o efeito de modificação de cristais é simples e qualitativo. Basicamente espera-se que o polímero absorva na superfície da estrutura do cristal em desenvolvimento e impeça o crescimento direcional em tamanho, forma e aspecto geral. A estrutura alterada e instável tende a redissolver ou ocorre uma precipitação de parte deles.

Efeitos combinados

Muitas vezes estes efeitos de aditivos poliméricos ocorrem de forma interconectada. STANDISH (2014) afirma que os mecanismos de Sequestro e Quelação por polímeros são tipicamente temporários em aplicações de processo de tratamento de água de resfriamento ou de aquecimento. Dependem de fatores como concentração de formação dos íons, pH, temperatura, concentração de polímero e sua eficiência, concentração de sólidos suspensos e frequência de adição de polímeros.

Por exemplo, tratando-se de polímeros a base de ácido polimaleico e incrustação como as de carbonato de cálcio, o sequestro de cálcio seria a mais provável interação a se esperar, podendo ocorrer Quelação também. Este segundo efeito seria explicado pela funcionalidade do ácido carboxílico, que na cadeia polimérica possui uma carga negativa. Logo dois grupos de ácido carboxílico são necessários para sequestrar cátion divalente, como é o caso do íon Ca^{+2}. Esta é a coordenação do polímero nos dois sites ao longo da molécula, tendo o cálcio como metal central, atingindo assim a definição formal de Quelação.

Assim que o carbonato de cálcio começa a precipitar, por exemplo, é necessário que o polímero em solução reaja com o cálcio em solução (por sequestro e quelação) e que também provoque alteração nas estruturas cristalinas em nucleação. Assim os cristalóides formados estarão mais vulneráveis a re-solubilizar, ação reforçada também pelo o Efeito Limiar de Inibição de precipitado. Desta forma, sob diferentes aspectos o polímero teria múltiplas funções a contribuir para sua mais eficácia contra incrustações.

2.7.2 Tipos de polímeros dispersantes reportados na literatura

AMJAD e KOUTSOUKOS (2014) avaliaram potenciais polímeros como inibidores de incrustação de soluções supersaturadas de sulfato de cálcio e carbonato de cálcio, bem como a dispersão de óxido de Fe^{+3} na água. Dentre os polímeros estudados temos:

- Homopolímeros: ácido maleico, vinil pirrolidina, acrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfônico;
- Co-polímeros: ácido maleico e n-vinil pirrolidina (com Na); ácido maleico e n-vinil pirrolidina (com Na/Zn); ácido maleico com estireno sulfonado; ácido acrílico com acrilamida
- Co-polímero ternário: ácido maleico com n-vinil pirrolidina e vinil acetato.

O maior destaque foi dado aos homopolímeros a base de ácido acrílico (AA) e ácido maleico (AM), pois se mostraram eficientes inibidores na formação de depósitos de gipsita e carbonato de cálcio. Tanto a presença dos grupos funcionais quanto o peso molecular tiveram um papel significativo. A possibilidade de ionização livre e menor impedimento estérico dos grupos carboxílicos propiciaram maior eficiência de inibição nestes casos. Quanto a massa molar, maiores eficiências foram atingidas justamente pelos polímeros que possuem menor valor. AMJAD e KOUTSOUKOS (2014) atribuíram este fato a uma interação mais forte com a superfície dos depósitos de calcário e, sobre a capacidade de dispersar partículas de óxido de ferro, tanto homo e co-polímeros apresentaram satisfatórios resultados, com exceção das moléculas com falta de grupos funcionais a serem ionizados. Constataram ainda que a eficiência da dispersão de ferro aumenta com o aumento da concentração de polímero e tempo, porém atinge um platô e se torna constante.

A habilidade de modificação de incrustações minerais por polímeros é conhecida há muitas décadas. Mais recentemente polímeros sintéticos como os policarboxilatos (ácidos poliacrílicos, ácidos polimaleicos), copolímeros sulfonados e vários outros polímeros têm sido especificamente aplicados em diversos tipos de tratamento de água. Certas características como composição, peso molecular, distribuição de peso molecular, grupos funcionais e processo de polimerização utilizado trazem consequências para performance em geral. STANDISH (2011) reporta que cada uma dessas considerações pode influenciar no tipo de efeito (limiar de inibição, dispersante, modificador de cristais, etc), na estabilidade do polímero em condições severas e no tipo de incrustação mineral que o polímero vai controlar. Agrupando os polímeros e termos

de grupos funcionais tem-se três categorias e os possíveis efeitos de cada uma delas, conforme apresentado na Tabela 5:

Tabela 5 - Tipos de Polímeros Dispersantes

	Função / Vantagem	**Efeito esperado**	**Desvantagem**
Ácidos carboxílicos	- Estrutura principal da cadeia polimérica; - Maleicos são muito estáveis por causa do ácido di-carboxílico e repulsão eletrostática;	- Efeito Limiar de Inibição; - Quelação de metal; -Suspensão de sólidos;	- Não estabiliza metais de transição; - Não muito estáveis perante Ca^{+2} e Ba^{+2};
Ácidos sulfônicos	- Prover mais sais e estabilidade (dureza) ao polímero;	- Requirido para estabilizar Cax(PO4)y Fe, Zn, Mn, Cu, Ag; - Dependem da concentração;	- Aumenta custo; -Menor eficiência perante $CaCO_3$;
Não iônicos	- Ajuda na reação polimerização como *spacer;* - Maior estabilidade de polímero para Fe, dureza. - Propriedades de biodispersão;	- Modificação de Cristal ($CaCO_3$); - Efeito limiar de Inibição;	-Baixa eficiência para compostos de Zn e $CaSO_4$;

Fonte: STANDISH 2011 (adaptado)

2.8 OCORRÊNCIA DE METAIS NA ÁGUA

2.8.1 Ferro

Certas fontes de água podem conter altos teores de ferro e manganês, especialmente a água de poço. Dependendo das condições de operação, os depósitos de ferro e manganês tendem a formar depósitos na superfície dos trocadores de calor. Segundo Di FILLIPO (2006) se os níveis forem muito altos, eles precisam ser removidos da água de reposição antes de chegar à torre. Por sua vez, ferro, cobre e alumínio podem ser gerados no sistema como subproduto da corrosão, resultante de um controle ruim de pH ou utilização imprópria de inibidor de corrosão.

Em águas superficiais, em geral o ferro se apresenta associado à matéria orgânica e, frequentemente, não responde à aeração, porém sua remoção é realizada principalmente por coagulação, juntamente com a cor e a turbidez, conforme RICHTER (2009). Além disso, a prática de utilização de cloreto férrico nos processos de clarificação de águas captadas de corpos hídricos no Brasil pode impactar no aumento da concentração de ferro presente nas águas de reposição de sistemas de resfriamento associados.

2.8.2 Alumínio

O alumínio é muito empregado em tratamento de água, na etapa de coagulação, seja como sulfato de alumínio ou aluminato de sódio. A solubilidade do sulfato de alumínio é função do pH e é mais baixa em pH entre 5 e 7. Fora dessa faixa é impraticável a coagulação com sulfato de alumínio. RICHTER (2009)

Com relação a formação de incrustação de sílica, há relatos de que a presença de alumínio afete o processo de deposição servindo como sítio ativo para a polimerização do ácido silicílico na superfície sólida. A possibilidade de prevenir a formação de incrustação seria através do sequestro de alumínio, de modo a inibir a polimerização. SUFFET *et al*. (2008) examinaram efeitos de reagentes quelantes como ácido cítrico ou EDTA no alumínio. No entanto, não foi reportada aplicação prática destes métodos, provavelmente por causa da lenta taxa de reação e falta de especiação química do alumínio.

NISHIDA, OKAUE e YOKOYAMA (2011) propuseram um novo mecanismo, que afirma que a incrustação de sílica é formada por interações eletrostáticas entre partículas de hidróxido de alumínio e partículas carregadas negativamente no pH neutro. As partículas carregadas negativamente são sílica e aluminosilicato nos quais o

alumínio passa a apresentar número de coordenação 4, dada a substituição do mesmo por silício e assim gerando carga negativa permanente. A origem do alumínio no sistema se deve à utilização de coagulantes como cloreto de polialumínio, utilizado para reduzir a turbidez no processo de calcificação de água para fins industriais.

2.8.3 Manganês

Ferro e o manganês encontram-se frequentemente associados, e os problemas que sua presença na água provoca para os consumidores, bem como os processos de tratamento para sua remoção são semelhantes, segundo RICHTER (2009). Dissolvidos nas água subterrânea, ferro e manganês são tipicamente encontrados em meio com alto teor de CO_2 e um baixo pH. As formas mais solúveis de ferro e manganês são aquelas que apresentam os mais baixos estados de oxidação, no caso Fe^{+2} e Mn^{+2}. Estas espécies são facilmente oxidadas nas águas naturais de superfície, formando hidróxidos insolúveis, que tendem a precipitar, razão pela qual a ocorrência de ferro e/ou manganês em águas superficiais bem aeradas raramente ocorre em concentrações de alto teor.

Como parâmetros de controle da qualidade de águas na saída de estações de tratamento (ETAs) adota-se, em geral, o limite de 0,3mg/L para a concentração máxima de ferro e 0,05mg/L de manganês. No entanto estas concentrações são estabelecidas mais por razões visuais e econômicas do que por riscos fisiológicos. O objetivo é controlar as concentrações de dureza assim como não produzir sabor na água. RICHTER (2009). Dentre as formas de remoção de ferro e manganês destacam-se os processos de oxidação (ajuste de pH e aeração), seguida por clarificação e filtração.

2.9 DISPERSANTES REPORTADOS NA LITERATURA

.

Segundo BU et al (2015) o desenvolvimento de inibidores de incrustação passou do inorgânico para o orgânico, do natural para o sintético, do com alta composição de fósforo para o pouco fosfórico ou sem fósforo. Inibidores contendo fósforo podem causar eutrofização e serem tóxicos. Neste intervalo observou-se que os inibidores contendo fósforo têm baixa efetividade na presença de sais contendo P, S, Ca, Ba e Mg por que são facilmente afetados por íons metálicos na água. Nas décadas recentes, o uso de copolímeros no inibidor de incrustação teve um grande aumento dadas as vantagens dos materiais apresentam e por causa de sua alta performance. Copolímeros inibidores

de incrustação podem ser geralmente divididos entre polímeros naturais, polímeros caboxilatos, ácidos poliméricos de fosfo-policarboxilato e polímeros sulfonados. Inibidores de incrustação a base de polímeros naturais tem a desvantagem de conter alto grau de impureza, larga faixa de dosagem, alto custo de investimento e pouca resistência a alta temperatura e, portanto, atualmente são pouco usados. Grupos funcionais como ácido carboxílico fazem o papel de inibidores, assim como outros grupos carboxílicos. Infelizmente, eles poderiam reagir com íons de cálcio para formar sais insolúveis (polímero-cálcio) dada a baixa tolerância deles ao cálcio.

BU *et al* (2015) sintetizaram e testaram terpolímeros AA/APEY/AMPS em águas de resfriamento artificiais, avaliando inibição de precipitados em temos de cálcio e bário através de testes estáticos a alta temperatura. Obtiveram alta eficiência com dosagem de 6mg/L de inibidor, porém trabalhando num pH=7 e com salmoura contendo $Ca_3(PO4)_2$ e $BaSO_4$. Reportaram também excelentes resultados para PAA (poliácido acrílico).

NISHIDA, OKAUE e YOKOYAMA (2011) utilizaram também simulações de química computacional para calcular as energias envolvidas nas reações de inibição da formação de incrustação de sílica. Com base nas energias de interação calculadas pelo método DFT (Density Functional Theory), um modelo computacional de mecânica quântica, no qual foi proposto que o terpolímero seria eficaz para prevenir a formação da incrustação de sílica a partir de um monômero não iônico com baixa afinidade para hidróxido de alumínio. As afinidades para o hidróxido de alumínio e água indicaram a propriedade não adsorvente ao hidróxido de alumínio e favoreceram a conformação de cadeias de terpolímeros, que se prolongam moderadamente a partir da superfície do hidróxido de alumínio.

PRABU *et al* (2011) sintetizaram o polímero inibidor de incrustação a base de ácido poliacrílico e fizeram testes de eficiência. Depois refizeram os testes com um inibidor comercial, denominado AQUASUPER B99 e compararam os resultados. A metodologia utilizada empregava espectroscopia de impedância eletroquímica, no qual a deposição de carbonato de cálcio foi detectada através da diminuição da redução de oxigênio limitando corrente de difusão devido a progressiva cobertura da superfície do eletrodo por conta da incrustação de carbonato de cálcio. Trata-se de uma medida indireta da evolução da incrustação, que gera um gráfico de impedância e resistência e pseudo-capacitância. A eficiência neste trabalho foi calculada com base nesta resistência. À temperatura de 60°C foram reportados eficiência em torno de 85% para 10mg/L de polímero de ácido poliacrílico. O produto também resistiu bem em condições

mais severas, como 80°C e pH=8, atingindo 100% com 30mg/L. Nesta mesma condição o dispersante comercial AQUASUPER B99 obteve 92% de eficiência. PRABU *et al* (2011) também utilizaram Microscopia Eletrônica de Varredura para comparar a diferença dos cristais antes de depois da adição dos inibidores.

FU *et al* (2010) estudaram o controle de incrustação causada por ferro (III) em sistemas de água de resfriamento utilizando dispersantes a base de sulfato alilpolietoxil amônio-anidrido maleico. Sintetizaram os copolímeros e os caracterizaram com análises de infravermelho e termometria gravimétrica. Em seguida, reportaram duas técnicas analíticas para avaliar a eficiência dos dispersantes: a primeira com uma quantidade conhecida de cálcio e leitura da transmitância do ferro no UV, no qual a eficiência do copolímero testado seria inversamente proporcional ao valor de %transmitância de ferro lida. E a segunda foi a medição de fosfato através de espectrometria, utilizando método colorimétrico padrão conforme International Standard ISO 6878:2004. Para o polímero testado MS13, os resultados de dispersância foram de cerca de 90% com ferro na concentração de 0 até 6mg/L. Já na faixa de 9mg/L a 15mg/L a eficiência reduz drasticamente para 4,35%. Propuseram um mecanismo sugerindo encapsulação ou interação ocorrida entre poletileno glicol e íons de ferro (II) e/ou ferro (III) durante o processo de dispersão e concluiram que o polietileno glicol influencia na na dispersão do ferro (III).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os experimentos foram conduzidos com água sintética, sendo realizados no Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes (LabTare), Escola de Química, UFRJ. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram efetuadas no Laboratório de Processos de Separação com Membrana (PAM), na COPPE, UFRJ, ao passo que os experimentos de distribuição de tamanho de partícula ocorreram no Laboratório de Reúso de Águas (LARA), situado no CENPES, Petrobras.

3.1 AGUA SINTÉTICA

Neste estudo, com a finalidade de avaliar os dispersantes, foi preparada uma água sintética com formulação conhecida a partir de água deionizada. A água sintética utilizada neste trabalho consiste numa mistura de soluções saturadas de sais tipicamente encontrados em água de torre de resfriamento de refinarias, conforme trabalho de AMJAD (2001).

O procedimento experimental teve início com o preparo das soluções mãe apresentadas na Tabela 6, em balões volumétricos de 1L ou de 500mL. Em seguida, foram inseridos 450mL de água deionizada em erlemeyers e foram adicionadas as soluções-mãe nas concentrações indicadas na coluna da direita (Tabela 6). Os dispersantes foram adicionados nas nas concentrações de 5, 10, 15, 20 e 30 mg/L. Para cada batelada de teste também foi preparada uma amostra de água sintética sem dispersantes, denominadas “branco”. O(s) metal(is) empregado(s) foi/foram selecionado(s) conforme o objetivo do estudo, sendo referido(s) com a descrição “opcional” ao lado do reagente. As diluições das soluções-mãe foram ajustadas para o volume total de 500mL de mistura em cada erlemeyer.

Tabela 6 - Composição da água sintética

Item	Concentração das soluções-mãe	Concentração na água sintética
1	0,164 M de $NaHCO_3$	137,8 mg/L
2	Dispersante (D01/D02/D03/D04/D05)	0 - 30 mg/L
3	0,1 M de $CaCl_2 \circ 2H_2O$	735,0 mg/L
4	0,00475 M de Na_2HPO_4	13,6 mg/L
5	250 mg/L de $FeCl_3 \circ 6H_2O$ (opcional)	2 mg/L
6	250 mg/L de $MnCl_2 \circ 4H_2O$ (opcional)	2 mg/L
7	250 mg/L de $AlCl_3 \circ 6H_2O$ (opcional)	2 mg/L

Após a mistura, o pH, em cada erlermeyer, foi ajustado para 8,5 ± 0,2 através da adição de hidróxido de sódio 0,1 M, controlada com o auxílio de um pHmetro digital da marca Quimis modelo Q400AS. A escolha da estreita faixa de valores de pH visou garantir a ação dos dispersantes numa faixa de pH conhecida. As soluções foram mantidas na estufa por 22 horas à temperatura de 66°C, cobertas com filme de plástico. A realização de experimento estático visa simular condições de supersaturação das mesmas amostras. Após esta etapa, as amostras eram filtradas ao atingirem a temperatura ambiente (milipore de 45 micras), e em seguida dissolvidas e analisadas por cromatografia de íons. Esta etapa será abordada a seguir.

Os reagentes utilizados foram todos P.A., da Tédia do Brasil. Os produtos dispersantes foram gentilmente cedidos por diferentes empresas responsáveis pelo tratamento de água de sistema de resfriamento de Indústrias localizadas no Rio de Janeiro, sendo, portanto, de cunho comercial. As soluções-mãe eram sempre preparadas no dia do experimento, de modo a evitar a precipitação ou a degradação dos sais, bem como prevenir diferenças na concentração, as quais poderiam propagar altos erros analíticos.

3.2 PROCEDIMENTOS DE LIMPEZA

Todas as vidrarias destinadas às atividades de preparo das soluções-mãe, da água sintética e das análises de cromatografia, assim como as que continham amostras, foram submetidas a procedimentos de limpeza, que consistiam em:

- Lavagem com água e detergente diluído;
- Lavagem com água destilada e deionizada;
- Imersão, por no mínimo 24 horas, em solução 1:3 de HCl e água destilada;
- Enxague com água destilada e deionizada realizado 3 vezes, para retirar a solução ácida.

Este procedimento era aplicado, em especial, nos testes envolvendo fosfato, dada a possibilidade de contaminação da vidraria com traços de detergente, o que acarretaria distorções nos resultados de análises de fosfato.

3.3 DISPERSANTES AVALIADOS

Inicialmente, cinco dispersantes comerciais foram avaliados quanto à eficiência em termos de porcentagem de inibição de precipitados. A Tabela 7 apresenta a

nomenclatura atribuída, o tipo e o percentual de princípio ativo polimérico presente em cada formulação.

Tabela 7 - Dispersantes comerciais estudados

Nomenclatura	Tipo Princípio Ativo	Teor de princípio ativo
D01	Polímero de Ácido Acrílico (PAA)	40%
D02	Polímero de Ácido Acrílico (PAA)	50%
D03	Polímero Sulfônico e Acrílico (PSA)	45%
D04	Ácido Acrílico e Copolímero de Ácido Acrílico (AA/CAA)	42%
D05	Terpolímero Acrílico Maleico Sulfonado (TAMS)	43%

As informações de princípio ativo foram obtidas através de levantamento de FISPQ (D01, D02), por questionamento ao fornecedor (D03 e D05) e por referência no relatório da EPA (D04), no qual o produto e o princípio ativo foram descritos.

3.4 MATRIZES DE TESTES (ETAPAS I E II)

Na Etapa I, os cincos dispersantes (D01 a D05) foram submetidos a diversos testes de performance. Os parâmetros principais para cálculo da eficiência foram o teor de fosfato e cálcio (AMJAD, KOUTSOUKOS, 2014). Para facilitar o entendimento, a Figura 11 apresenta um esquema dos experimentos, das técnicas analíticas e os metais estudados.

Figura 11 - Esquema dos experimentos da Etapa I

(*) Al^{+3} foi testado apenas para o produto D01.

Maiores informações sobre os testes realizados na Etapa 1, como tempo de duração, duplicatas, diluição aplicável às soluções e demais parâmetros estão registradas no ANEXO A.

No próximo item serão detalhados os experimentos para a determinação da eficiência dos dispersantes, em função da eficiência de inibição de formação de precipitados.

Para a Etapa II foram selecionados apenas dois dispersantes, segundo os critérios de possuírem estruturas poliméricas diferentes e perfis de %inibição variadas. Nesta etapa, todas as análises de cromatografia e de tamanho de partícula foram realizadas em duplicata. Já a análise do formato dos cristais, pelo caráter qualitativo do teste de microscopia foi realizada apenas uma vez. Além do Planejamento de experimento usando a cromatografia, outros métodos foram aplicados, conforme apresenta a Figura 12:

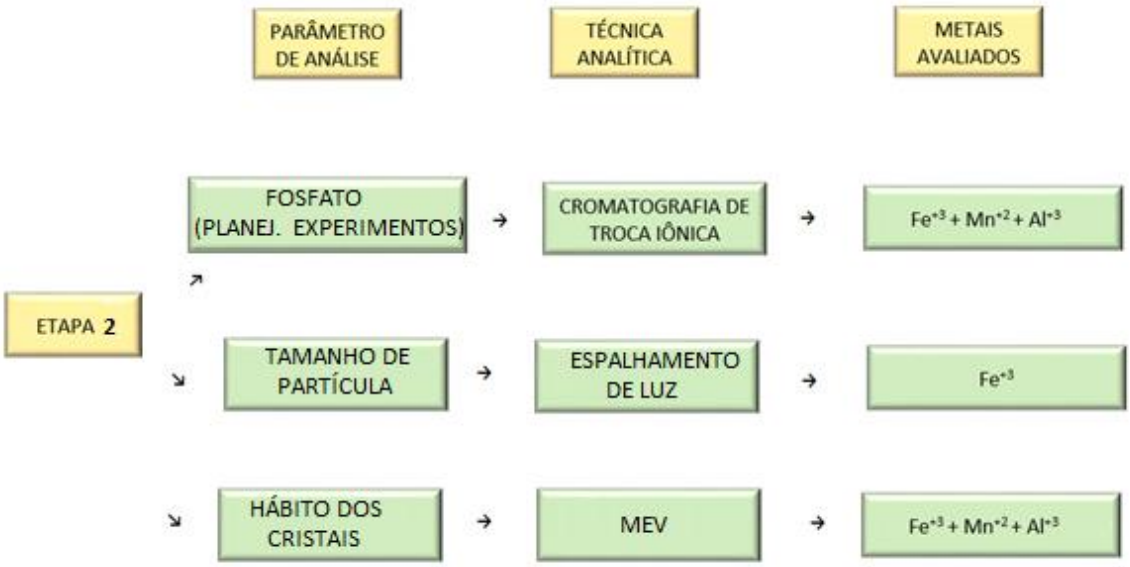

Figura 12 - Esquema dos experimentos da Etapa II

As análises de MEV tiveram como objetivo avaliar se ocorreram alterações na aparência típica dos cristais após adição de dispersante. Não foi elaborada a classificação do hábito dos cristais (fibroso, colunar, dodecaédrico, etc.) de cada amostra especificamente, e sim uma comparação simplificada entre as estruturas cristalinas analisadas.

3.5 MÉTODOS ANALÍTICOS

3.5.1 Cromatografia Iônica

Neste estudo, foi utilizada a cromatografia iônica na determinação de fosfato e de cálcio, a ser detalhada nos próximos itens.

A cromatografia iônica (IC) é uma técnica muito eficiente de separação e de determinação das espécies catiônicas e aniônicas. É amplamente difundida no meio industrial e em pesquisas por ser rápida e simples, de apurada precisão e aplicável para diversas faixas de concentração.

O equipamento utilizado foi um cromatógrafo de íons da Metrohm, modelo 930 Compact IC Flex. A coluna de ânions empregada foi a modelo Metrosep A Supp S – 150/4.0 e a coluna de cátions foi a model Metrosep C 6 – 150/40. O cromatógrafo foi calibrado com duas curvas, uma de íons em baixa concentração (de 1 a 10 mg/L) e outra para altas concentrações (10 a 50mg/L). A condutividade da solução é o parâmetro utilizado neste tipo de cromatografia para identificar as espécies iônicas

analisadas. Para respeitar os limites de concentração recomendados pelo fabricante, foi necessário realizar diluição das amostras, de modo a não danificar as colunas e minimizar os riscos de bloqueio das mesmas. As amostras de água sintética foram diluídas conforme indicado na Tabela no Anexo C, dada a alta concentração de cálcio presente nas amostras. As amostras foram injetadas mantendo-se a temperatura ambiente, de modo a preservar o equipamento. As corridas por amostra duraram de 23 min a 27 min (ânions e cátions, respectivamente).

O cromatógrafo foi acoplado a um computador gerenciado por um software (MagicNet), em cujo banco de dados eram registradas curvas de calibração (cátion e ânion/ alta e baixa concentração), bem como os resultados em forma de cromatograma ou de tabela. A Figura 13 apresenta uma imagem do equipamento, e a Figura 14 uma janela típica do software MagicNet.

Figura 13 - Cromatógrafo de Íons

.

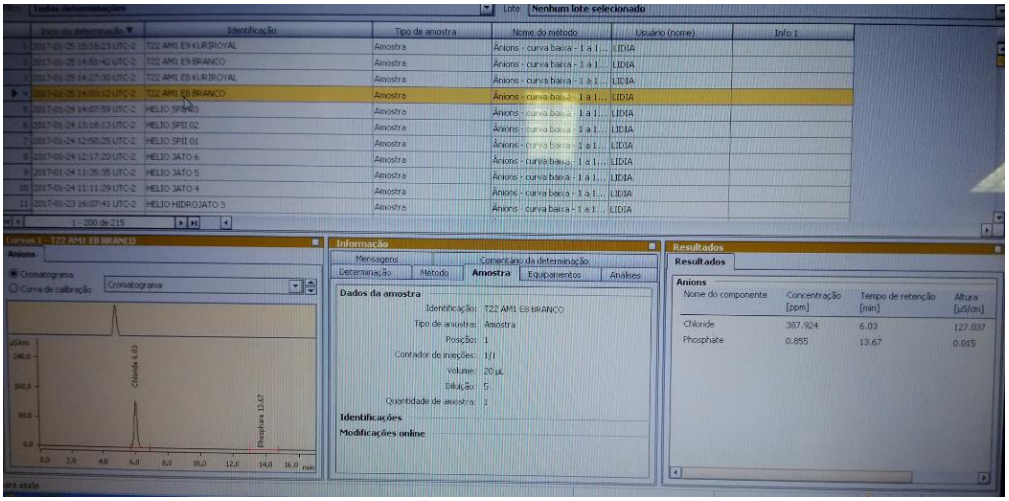

Figura 14 - Janela típica do MagicNet.

3.5.2 Determinação de Inibição (%I) em termos de Fosfato e Cálcio

O cálculo do percentual de inibição de precipitado (%I) em termos de fosfato é feito de acordo com a Equação 7:

$$\%If = \frac{(Cef - Cof)}{(Ctf - Cof)} * 100 \qquad \text{Eq. (7)}$$

Sendo para o teste com fosfato:
Cef = Concentração de PO_4^{-3} na presença de inibidores (valor lido no Cromatógrafo)
Cof = Concentração de PO_4^{-3} na ausência de inibidores (solução branco)
Ctf = Concentração de PO_4^{-3} em uma solução de concentração conhecida.

No entanto, se o parâmetro de análise for íon bivalente do cálcio, as variáveis serão:

$$\%Ic = \frac{(Cec - Coc)}{(Ctc - Coc)} * 100 \qquad \text{Eq. (8)}$$

Cec = Concentração de Ca^{+2} na presença de inibidores (valor lido no Cromatógrafo)
Coc = Concentração de Ca^{+2} na ausência de inibidores (solução branco)
Ctc = Concentração de Ca^{+2} em uma solução de concentração conhecida.

3.5.3 Turbidez

Em paralelo ao estudo por cromatografia, levantou-se também a medida de turbidez das amostras. Esta análise foi realizada sem diluição nem filtração das mesmas. O propósito era investigar se este parâmetro poderia apresentar alguma corelação com a eficiência dos produtos analisados por cromatografia iônica.

3.6 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS (ETAPA II)

Após selecionar o melhor parâmetro para cálculo de eficiência de dispersantes (cálcio ou fosfato) iniciou-se a Etapa II do presente estudo, que será detalhada a seguir. Nesta fase apenas dois dispersantes foram utilizados. Dada a grande quantidade de experimentos possíveis no estudo do efeito da presença de metais, optou-se por fixar

uma concentração de dispersantes próxima da ótima (levantada nos estudos da Etapa I), e aplicar um planejamento de experimentos do tipo fatorial 2^3, tendo em vista a necessidade de se compreender em que concentrações a presença de ferro, alumínio e manganês poderiam impactar a eficiência dos dispersantes, e qual seria o efeito na %inibição de incrustação relacionada a estes metais.

Foram realizados planejamentos experimentais para conhecer a relação entre a presença dos metais e a eficiência do dispersante. Para otimizar a investigação sobre as condições dos metais, realizou-se um planejamento estatístico fatorial de ordem 2^3 com três pontos centrais. Este planejamento fatorial com pontos centrais foi selecionado porque permite avaliar a curvatura do plano e assim visualizar a região de melhores resultados, além de reduzir o número de experimentos em relação ao planejamento que seria realizado caso fossem feitas réplicas em todos os pontos. No entanto, para diminuir o erro, foi repetido o experimento, de modo a dar mais confiabilidade aos resultados experimentais.

Foram realizados testes de ANOVA e através de análises de variância foram levantados quais metais são estatisticamente relevantes para definir a %inibição de precipitação. Um parâmetro importante da ANOVA é o teste p, também chamado de intervalo de confiança. Os resultados de análise de variância foram processados com o programa Statistica 7 (StatSoft), conforme os critérios de significância apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Interpretações para os valores p obtidos nos testes de hipóteses

Valores de p	**Significado**
$p < 0,01$	Grande importância do ponto de vista estatístico
$0,01 < p < 0,05$	Importante do ponto de vista estatístico
$p > 0,05$	Pouco importante do ponto de vista estatístico

(Fonte: CALADO e MONTGOMERY, 2003)

Para a ANOVA foram utilizados pontos centrais quem permitem reprodutibilidade, e garantem, para além da realização do teste t, o cálculo de p e F, uma vez que pode ser determinado um grau de liberdade. Caso não houvesse réplica nem pontos centrais, estes parâmetros não poderiam ser calculados, prejudicando a análise estatística dos dados, sendo necessária, desta forma, a inferência de réplicas. O planejamento estatístico resultou em 8 experimentos e 3 pontos centrais.

3.6.1 Planejamento Experimental – Metais

Para estudar a eficiência dos dispersantes foram realizados dois planejamentos experimentais similares, variando apenas o dispersante aplicado. No primeiro planejamento experimental (planejamento A), foi utilizado o dispersante D03. Já no segundo planejamento experimental (planejamento B), foi aplicado nas amostras o dispersante D04. Em todos os testes a concentração aplicada de dispersante foi de 15mg/L, variando-se a concentração dos metais presentes (variáveis independentes, também chamadas de fatores). A seguir, estão especificados os níveis empregados para os planejamentos A e B (Tabela 9). Como resultado, foram obtidos os valores de %inibição de precipitado de cada mistura.

Tabela 9 - Níveis das variáveis independentes dos planejamentos A e B

	Níveis		
Variáveis	-1	0	+1
Fe^{+3} (mg/L)	0	2	4
Mn^{+2} (mg/L)	0	2	4
Al^{+3} (mg/L)	0	2	4

Após montar o planejamento fatorial de nível 2^3 para ambos os dispersantes, obteve-se a matriz de experimentos apresentada na Tabela 10, num total de 11 corridas, sendo as três últimas referentes aos pontos centrais (C). Os experimentos foram realizados em duplicata, variando-se as concentrações de ferro, alumínio e manganês nas amostras. A concentração de dispersante nestes experimentos foi mantida constante. Para cada corrida foi preparada uma amostra em branco (sem dispersante) para o cálculo da %inibição, conforme Eq. 7.

Tabela 10 - Planejamento estatístico 2^3

	[Fe] mg/L	**[Mn] mg/L**	**[Al] mg/L**
1	0	0	0
2	4	0	0
3	0	4	0
4	4	4	0
5	0	0	4

	[Fe] mg/L	[Mn] mg/L	[Al] mg/L
6	4	0	4
7	0	4	4
8	4	4	4
9 (C)	2	2	2
10 (C)	2	2	2
11 (C)	2	2	2

3.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens MEV foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da FEI Company, modelo Quanta 200, com detector ETD sob alto vácuo e corrente na faixa de 90 a 100 µA, vide Figura 15. As amostras foram adicionadas em suportes para as análises sendo secas em estufas por 20h a 70°C, sem terem sido submetidas à filtração prévia.

Em seguida, as amostras foram sujeitas a um pré-tratamento por recobrimento com uma fina camada de ouro (aproximadamente 300Å) em um metalizador JEOL QUICK AUTO COATER tipo “sputtering”, para evitar que a voltagem da corrente de elétrons alterasse as características da amostra (SANTOS, 2015).

Figura 15 - Equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV) Fonte: CABRAL (2008)

3.6.3 Distribuição de Tamanho de Partícula

A técnica de espalhamento de luz é o método mais utilizado para determinar o tamanho médio das partículas. Essa técnica é rápida e fácil de implementar; contudo, é necessário diluir a amostra para evitar múltiplos espalhamentos. Para tal aplicação foi utilizado um analisador de tamanho de partícula (Malvern Instruments Zeta Sizer-Nano, modelo NanoZS). Este equipamento é usado para a determinação da distribuição de tamanhos de partículas presentes no sobrenadante de cada amostra.

As amostras analisadas continham 0, 5, 15, 30 mg/L do dispersante selecionado. A água sintética foi preparada com 2 mg/L de Fe^{+3}, e o estudo foi realizado em duplicata, com três leituras para cada amostra. Com relação à distribuição normal, cada medida gerou um histograma, cuja distribuição foi dada em forma de PdI, a qual variava de 0 a 1. Quanto mais próximo de 1 fosse o valor obtido para o PdI, mais estreitos seriam os picos na distribuição de tamanhos e, portanto, mais homogêneas seriam as medidas obtidas. No entanto, se o valor de PdI se aproximasse de 0, isto significaria que um ou mais picos de distribuição teriam sido mais largos, ou seja, com medidas menos homogêneas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 INFLUÊNCIA DO FERRO NA EFICIÊNCIA DOS DISPERSANTES

A seguir, estão descritos os resultados dos testes de performance quanto à precipitação dos parâmetros cálcio e fosfato realizados para os cinco dispersantes avaliados e considerando a presença de Fe^{+3} como interferente na água sintética. Estes testes iniciais não foram realizados em duplicata.

4.1.1 Cromatografia de Troca Iônica

4.1.1.1 Parâmetro: Teor de Cálcio

Os dispersantes obtiveram a eficiência avaliada em termos de cálcio solúvel, nas concentrações de 5mg/L a 30mg/L. Os testes foram conduzidos sob o método analítico da cromatografia de íons e conforme protocolo AMJAD (2001). Neste estudo, o valor de 80% de inibição foi inicialmente estabelecido como o mínimo necessário para um desempenho satisfatório, e os resultados foram obtidos a partir de um único ponto.

Dispersantes D01, D02 e D04:

Os dispersantes D01, D02 e D04 apresentaram um comportamento similar e atingiram o valor mínimo designado de 80% para inibição de precipitação de fosfato de cálcio, apresentando, porém, potencial para obtenção de maiores valores percentuais a partir do incremento progressivo das concentrações. Os resultados apresentaram semelhante perfil de curva, com estabilização dos resultados nas concentrações mais elevadas, conforme apresentado na Figura 16.

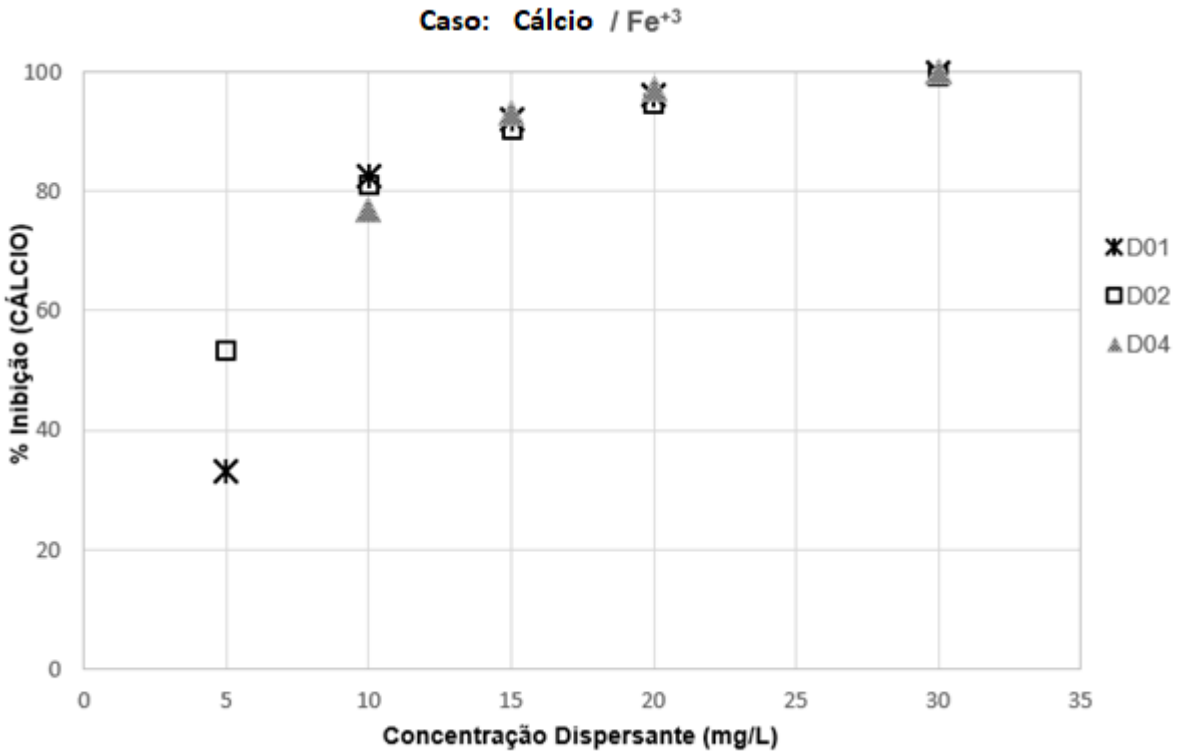

Figura 16 - Curvas de %inibição de cálcio (cromatografia) – sistema ferro

No caso do parâmetro cálcio, para atingir a eficiência de 80% foram necessárias as seguintes concentrações: 10,8mg/L para o D01, 11,6mg/L para o D2 e 11,4mg/L para o D4. Estes três produtos contêm o princípio ativo ácido acrílico, o que pode ter corroborado com a boa performance nestes testes. Conforme mencionado anteriormente, AMJAD e KOUTSOUKOS (2014) também obtiveram resultados satisfatórios com polímeros a base de ácido acrílico, capazes de inibir a formação de incrustração com baixas concentrações (5 mg/L).

Dispersantes D03 e D05

Para o parâmetro cálcio, os dispersantes D03 e D05 não apresentaram eficiências similares aos demais dispersantes. Suas curvas estão representadas na Figura 17. Ambos os produtos apresentaram máximos percentuais de inibição na concentração de 15 mg/L. O produto D03 apresentou a eficiência média variando entre 43% e 77%, sendo a máxima eficiência de inibição atingida no ponto 15mg/L. O dispersante D05 também obteve melhor resultado no ponto de 15mg/L, com cerca de 85% de eficiência, valor superior ao corte estabelecido de 80% nesta avaliação do parâmetro cálcio. Porém, nas concentrações acima de 15mg/L foi observado um

significativo declínio. A Figura 17 traz os perfis de eficiência destes produtos. Esta subsequente redução de eficiência de %inibição para concentrações de dispersante D03 e D05 maiores que 15mg/L não era esperada. No entanto, alguns autores alertaram para possíveis causas da redução de %inibição. Os possíveis fatores que propiciariam a redução serão discutidos a seguir.

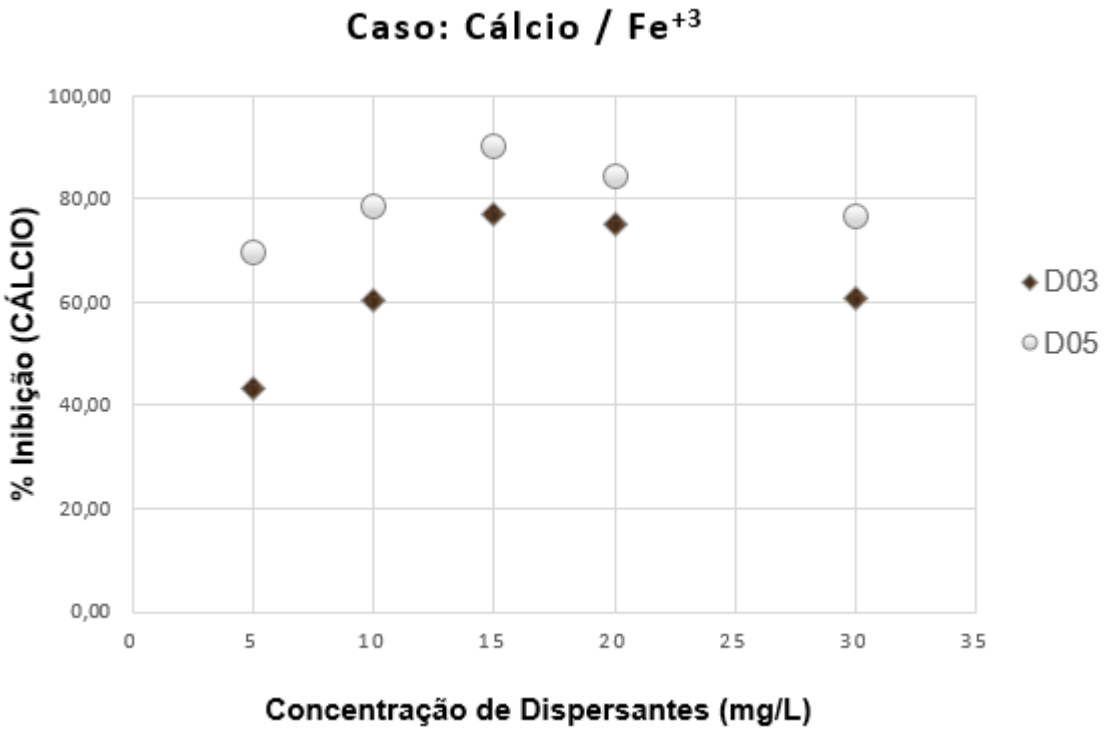

Figura 17 - Curvas de %inibição de cálcio (cromatografia) – sistema ferro

AMJAD e KOUTSOUKOS (2014) ressaltaram que a eficiência dos polímeros solúveis em água como inibidores de incrustação pode ser reduzida pela presença de sais alcalinos metálicos ou pela formação de micelas se a respectiva concentração da solução exceder a concentração micelar crítica. Em concentrações mais elevadas que a concentração micelar crítica, estes polímeros poderiam se agrupar e formar micelas, propiciando a redução de atividade inibidora. Este fenômeno também foi reportado por *Fu et al* (2010).

A água sintética utilizada nos testes padrão conduzidos possui metal alcalino terroso em sua composição (cálcio), o que não impediu que alguns dispersantes testados apresentassem bom resultado. Quanto à formação de micelas, estas só ocorreriam caso a concentração de polímero ultrapassasse a concentração micelar crítica (CMC), conforme relatado na literatura. Porém, para constatar se a CMC foi excedida, seria necessário avaliar individualmente a tensão superficial de cada

dispersante em diferentes concentrações. Sugere-se, entretanto, que a CMC destes dispersantes esteja entre 15 e 20mg/L, o que possibilita estabelecer uma relação deste fenômeno com o decaimento da eficiência.

Resumidamente, para o método aplicado, a %inibição de incrustação para os produtos avaliados pode ser comparada conforme a Tabela 11 a seguir. Com o corte em 80%, temos resultados muito semelhantes para quatro dos dispersantes, exceto para o produto D03, cuja inibição não passou de 77%.

Vale ressaltar que o resultado mais relevante para operação das torres de resfriamento é o %inibição proporcionado pelos dispersantes, que deve ser obtido preferenciamente em concentrações mínimas, de modo a reduzir o consumo do mesmo. Se o dispersante não atingir o valor mínimo de %inibição nessário nos testes de bancada, não é recomendável a utilização do mesmo em contexto operacional.

Tabela 11 - Concentração requerida de dispersante (Ensaio Cátions)

	Inibição de 80%
Dispersante	**Concentração requerida**
D01	9,3 mg/L
D02	9,6 mg/L
D03	Não atingiu 80%
D04	10,4mg/L
D05	10,6 mg/L

O dispersante D03 apresentou inibição máxima de 77% na concentração 19,7mg/L e, portanto, não atingiu o valor de corte pré-estabelecido de 80% de inibição. Esta concentração, mais elevada que a dos demais dispersantes, acarretaria um maior consumo de D03, o que poderia inviabilizar economicamente sua aplicação no tratamento de água de torre, uma vez que atingir a %inibição requerida é o principal objetivo do tratamento da água de resfriamento.

Estes testes utilizando cálcio como parâmetro de determinação de %inibição não foram conclusivos para os demais produtos D01, D02, D04 e D05. Com relação às eficiências máximas obtidas, não houve significativa variação na concentração requerida para atingir 80% de inibição. Portanto é necessário avaliar a eficiência dos dispersantes à luz de um outro parâmetro. A seguir, serão apresentados os resultados utilizando o fosfato como parâmetro de controle para avaliar a eficiência do dispersante.

4.1.1.2 Parâmetro: Fosfato.

Os dispersantes obtiveram a eficiência avaliada em termos de fosfato solúvel, nas concentrações entre 5mg/L e 30mg/L. Os testes foram conduzidos conforme AMJAD (2001) onde a cromatografia foi o método analítico empregado. Neste item serão apresentados os resultados dos dispersantes e as equações geradas.

Segundo a Figura 18, o valor de 80% de inibição utilizado nos testes anteriores como necessário para um desempenho satisfatório não foi atingido, exceto para o dispersante D05. Portanto, foi utilizada como fator de comparação a porcentagem de inibição de 60%. Este ponto foi alcançado pelo dispersante D05 na concentração de 5mg/L, o que significou uma melhor performance, e pelos produtos D02 e D04 em concentração em torno de 10mg/L. É válido ressaltar que o D01 atinge cerca de 70% de inibição no ponto de 15mg/L, sendo este o valor máximo de %inibição alcançado nestes experimentos, como mostrado na Figura 18, porém interessa que o dispersante atinja a %inibição na mínima concentração de aplicação possível, de modo a otimizar o consumo.

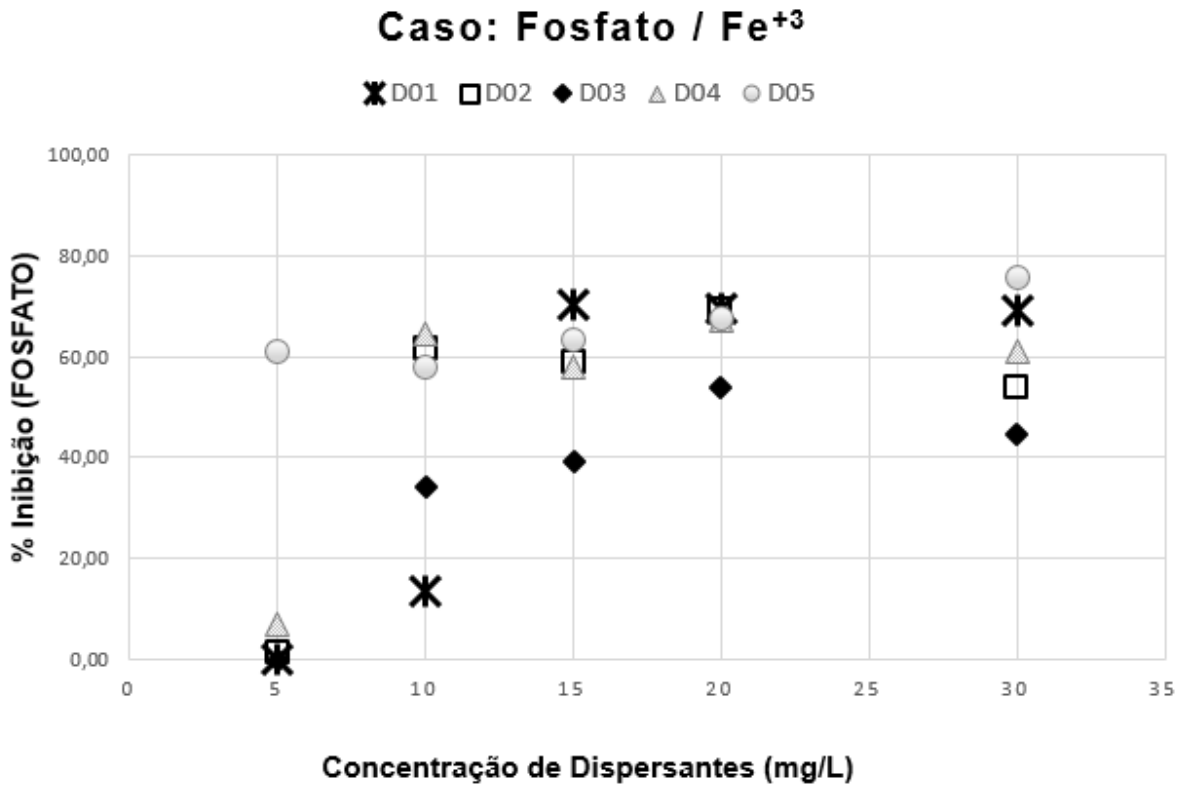

Figura 18 - Curvas de %inibição de fosfato (cromatografia) – sistema ferro

Em termos de composição polimérica, o fabricante do produto D05 informou tratar-se de um terpolímero de ácido acrílico, maleico e sulfonado. Nishida (2011) avaliou diversos terpolímeros de ácido acrílico em comparação aos respectivos copolímeros e polímeros sob o ponto de vista da inibição de formação de precipitado, e mesmo através de outra metodologia os terpolímeros também apresentaram maior inibição à formação de incrustações.

Neste teste da Figura 18, os produtos D02 e D04 também apresentaram boa performance, embora todos tenham ficado abaixo do necessário em termos de %inibição. Vale destacar que novamente o produto D03 apresentou resultado inferior aos demais por ser um dispersante que requer mais que o dobro da concentração de D02 e D04, mesmo assim sem obter o mesmo resultado de 60% de inibição. Com exceção do D05, para todos os dispersantes se obteve uma % de inibição de fosfato muito baixa no ponto de 5mg/L. Dada a presença de precipitado observada no erlenmeyer ao longo dos testes, entende-se que o fosfato pode ter precipitado mediante tão baixa e ineficiente concentração de dispersante.

Conforme relatado por STANDISH (2011), os polímeros a base de ácidos sulfônicos tendem a apresentar menor eficiência perante $CaCO_3$. Sendo o dispersante D03 um composto cujo princípio ativo se enquadra nesta categoria, o resultado de uma metodologia contendo cálcio como constituinte pode tender a colocá-lo numa posição desvantajosa perante os demais produtos avaliados.

Nas próximas etapas o fosfato foi mantido como parâmetro de análise da cromatografia, pois estes testes apresentaram resultados bem diferenciados para cada dispersante, promovendo assim uma melhor comparação da %inibição de incrustação.

4.1.2 Turbidez

Paralelamente às análises de cromatografia, também foram realizadas leituras de turbidez das amostras, sem submeter as mesmas a agitação ou filtração. Do valor lido para cada concentração, foi descontada a turbidez da amostra do branco de cada teste. Os resultados apresentados na Figura 19 destacam o perfil das curvas de turbidez, nas amostras com dispersante, mantendo-se o ferro a 2mg/L. Nota-se que os pontos de máximo de turbidez obtidos para cada produto (D01 em 15mg/L, D02 em 11mg/L e D03 em 20mg/L), apresentam praticamente as mesmas concentrações respectivas obtidas no teste de cromatografia à base de fosfato. Destaque-se também o forte aumento de turbidez do D04 entre os pontos de 5 e 10mg/L, antecedendo o pico de eficiência de % inibição de fosfato em 11,25mg/L. Tendo em vista tamanha similaridade, optou-se por continuar com o estudo da turbidez, com o objetivo de confirmar se nas demais análises tal efeito se repetiria.

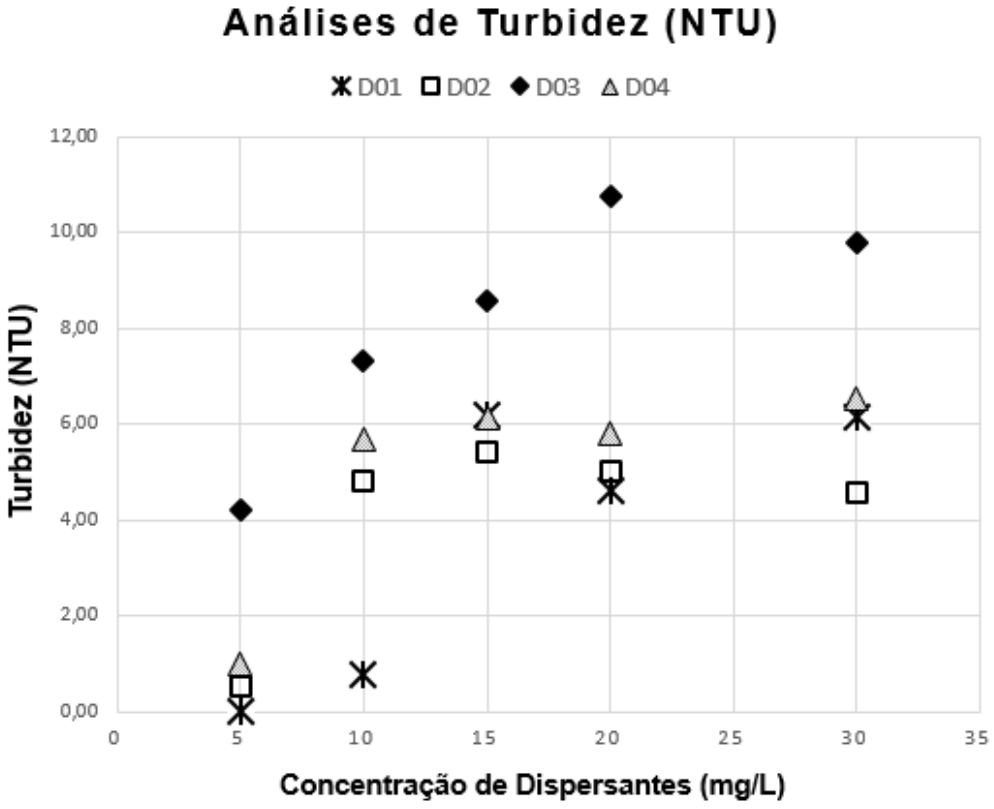

Figura 19 - Curvas de turbidez (anterior à cromatografia de ânions) – sistema ferro

FARAHANI, BORGUEI e VATANPOUR (2016) investigaram tratamentos de água de purga de sistemas de resfriamento, inclusive coagulação, nanofiltração e osmose inversa. Dentre os principais parâmetros avaliados, a turbidez também foi considerada. Como o estudo conduzido teve seu foco no processo de coagulação, obteve-se a redução/eliminação da turbidez avaliada conjuntamente com parâmetros como SDI e condutividade. Tendo em vista que nesta pesquisa o foco é o efeito de dispersantes sobre a inibição de processos de precipitação de sais, a turbidez aqui foi tratada como um possível parâmetro indicador de performance dos dispersantes. Assim como o fenômeno de coagulação foi relacionado à redução da turbidez, nos casos de dispersão pressupõe-se ocorrer o aumento da mesma.

4.2 INFLUÊNCIA DO FERRO E MANGANÊS NA EFICIÊNCIA DOS DISPERSANTES

Figura 20 à Figura 23 (a) e (b) apresentam amostras de um experimento utilizando os dispersantes D01 a D04. Nota-se uma frequente ocorrência de precipitado nas amostras “branco” e de 5mg/L, o que normalmente está associado a um resultado de baixa concentração de dispersante, como verificado na cromatografia. Porém, em alguns casos, a avaliação visual não vai ao encontro do esperado na curva de %inibição. Portanto, ao invés de avaliar apenas o aspecto da amostra após o tempo na estufa, neste trabalho buscou-se quantificar a turbidez das amostras para verificar se existia correlação com os respectivos resultados.

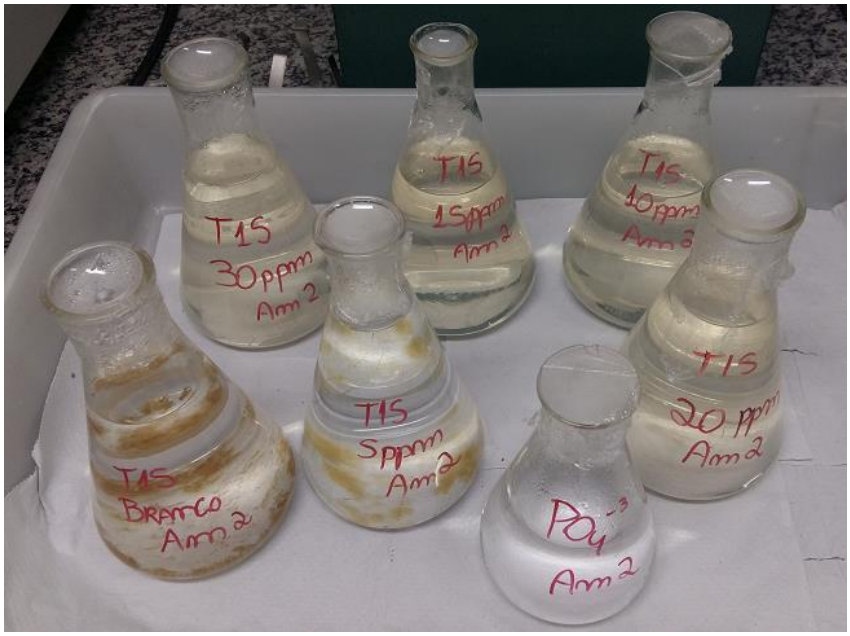

Figura 20 - Amostras pós estufa - Dispersante D01 - sistema [Fe] e [Mn]

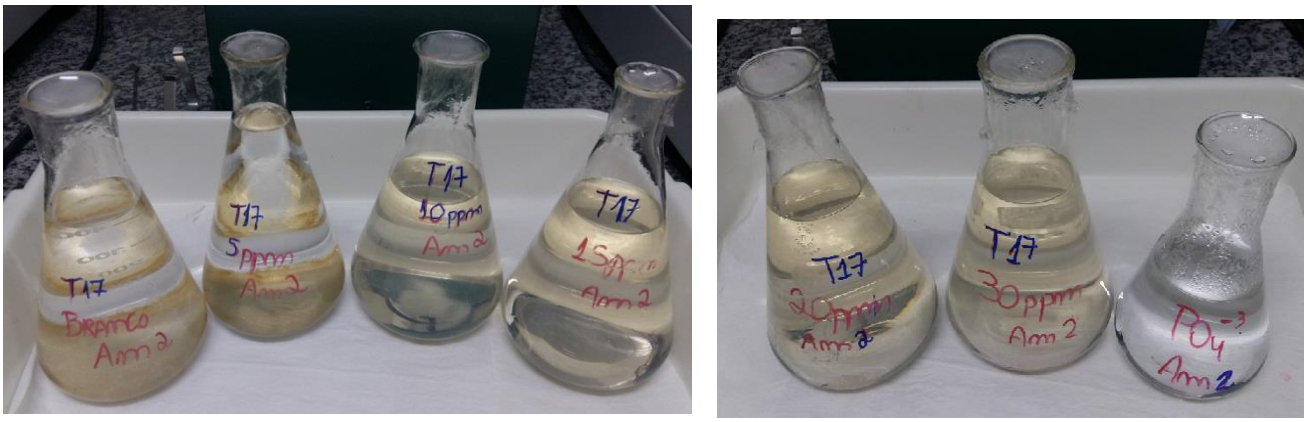

Figura 21 - Amostras pós estufa - Dispersante D02 - sistema [Fe] e [Mn]

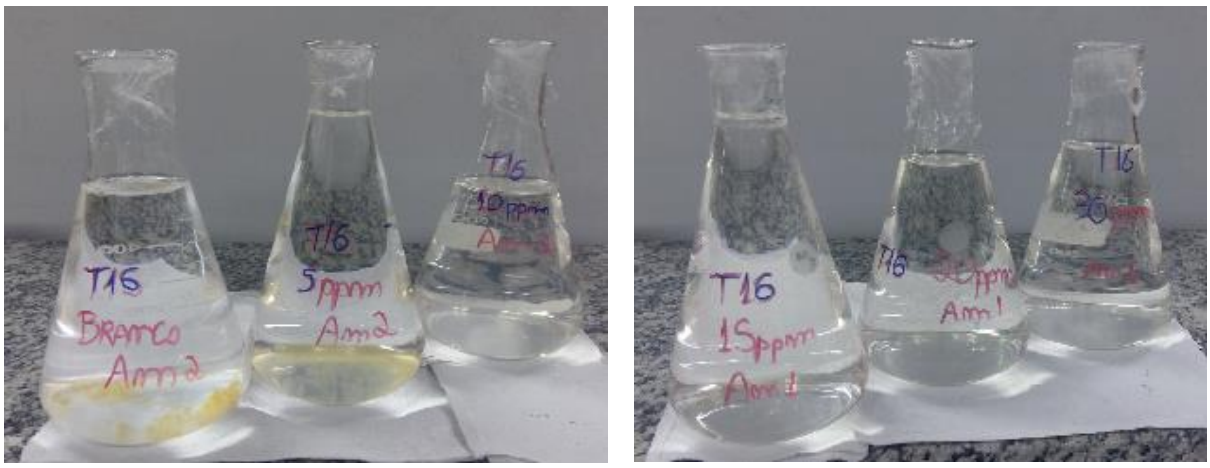

Figura 22 - Amostras pós estufa - Dispersante D03 - sistema Fe e Mn

Figura 23 (a) e (b) - Amostras pós estufa Dispersante D04 - sistema Fe e Mn

Nos testes apresentados a seguir, o fosfato foi utilizado como parâmetro analítico para o cálculo da %inibição de incrustação. A turbidez também foi avaliada paralelamente às análises de cromatografia.

4.2.1 Cromatografia de Troca Iônica

A %inibição de precipitação foi avaliada para os produtos D01 a D05, em presença de ferro e manganês. Os resultados estão indicados a seguir na Figura 24, no qual fica evidenciada a atuação do dispersante D04, que na concentração de 10mg/L atinge máxima inibição em 70%, seguido do D02 e do D05, com cerca de 65% de inibição.

Tendo em vista os diferentes parâmetros analíticos (cálcio e fosfato) nos testes por cromatografia com base em fosfato, os produtos D02, D04 e D05 novamente se destacaram com resultados mais relevantes, apesar de não atingirem os mesmos níveis altos de 80% de inibição daqueles obtidos na análise com cálcio. Para os demais dispersantes é possível sugerir que os perfis de eficiência estejam coerentes, à exceção do dispersante D03, cuja eficiência atingiu níveis muito baixos de inibição.

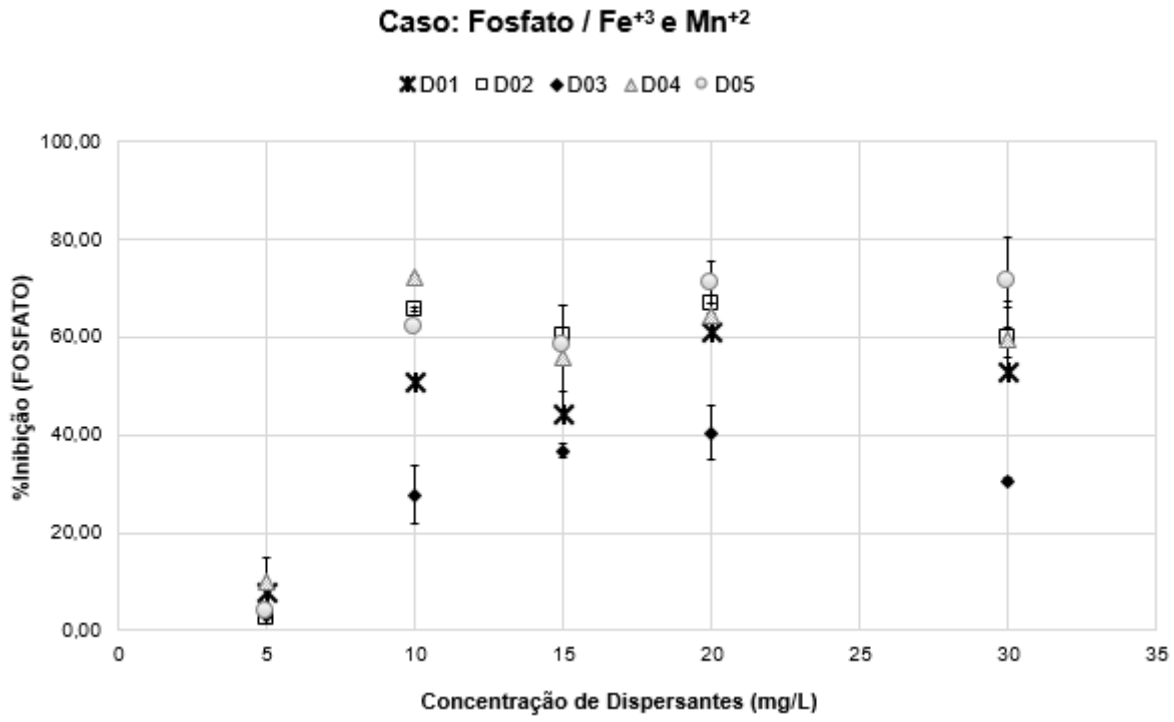

Figura 24 - Curvas de %inibição de fosfato (cromatografia) – sistema ferro e manganês

Exceto para o dispersante D03, todos os demais mostraram queda de eficiência no ponto de 15mg/L para sistema ferro-manganês.

Com relação à interação dos metais, de um modo geral, exceto para o D01 e D03, os dispersantes tiveram uma melhor eficiência no sistema ferro-manganês do que no sistema ferro, tendo como parâmetro as análises por cromatografia, em termos de fosfato. A princípio, a adição de manganês não dificultou a inibição de incrustação se comparada com o sistema contendo apenas ferro, tratando-se dos produtos D02, D04 e D05. Já para o produto D01, cuja eficiência máxima no sistema ferro foi a 70%, em presença de manganês a %inibição máxima teve uma redução razoável, atingindo a faixa de 61%. Semelhantemente, o dispersante D03 apresentou menor eficiência com a adição de manganês: no teste com ferro obteve-se eficiência máxima de 53,8% e no ferro-manganês decaiu para 40%. Ou seja, dois tipos de dispersantes foram muito prejudicados pela adição de manganês. Para efeito de compação, tem-se a Tabela 12 a seguir. Estas concentrações foram calculadas conforme a equação da curva de tendência do gráfico, válidas para o intervalo de concentração de dispersante de 5 a 30mg/L, para %inibição a 60%.

Tabela 12 - Concentração requerida de dispersante (Ensaio Fe e Mn)

	%Inibição a 60%
Dispersante	Concentração requerida
D01	20,0 mg/L
D02	6,05 mg/L
D03	Não atingiu 60%
D04	5,74 mg/L
D05	6,36 mg/L

4.2.2 Turbidez

As mesmas amostras (soluções contendo ferro com manganês) do item anterior também foram avaliadas em termos do parâmetro turbidez, como mostra a Figura 25 a seguir. Os testes também foram realizados em duplicata.

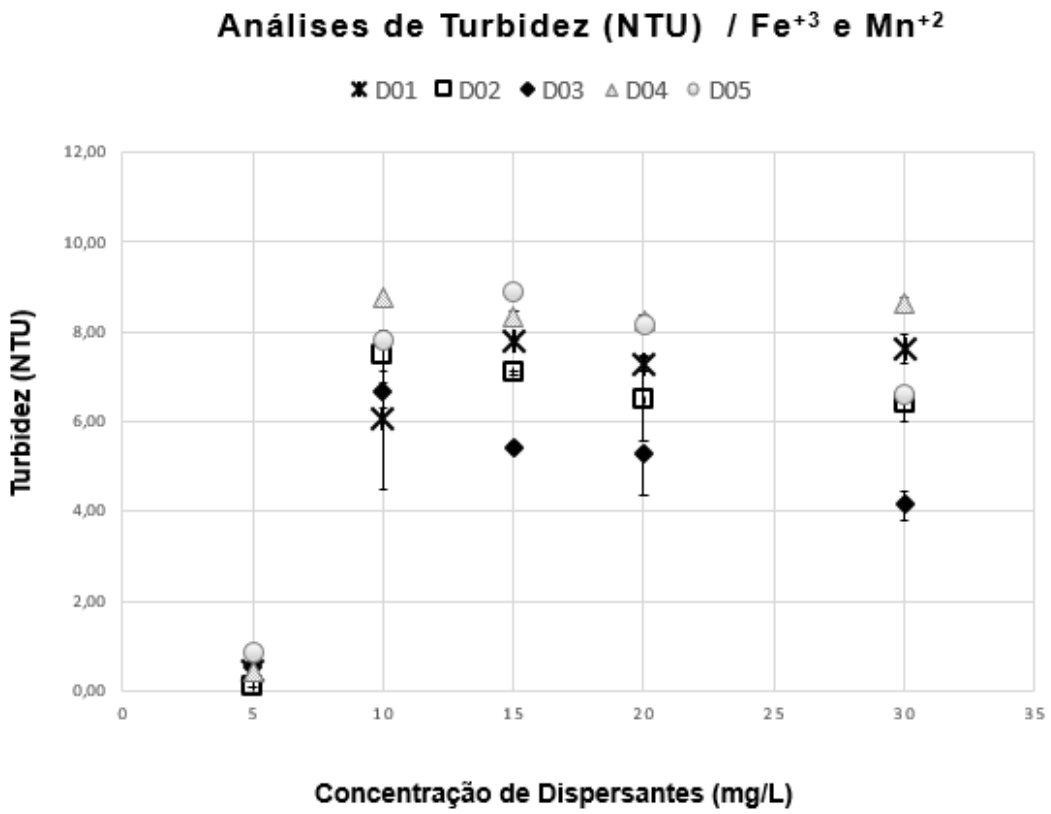

Figura 25 - Curvas de turbidez (anterior à cromatografia de ânions) : sistema ferro e manganês

Todos os produtos apresentaram uma crescente turbidez no trecho de 5 a 10mg/L de concentração de produto. Comparando a turbidez com a %inibição de incrustação, os dispersantes D02 e D04 foram os únicos que apresentaram picos de turbidez compatíveis com os mesmos pontos de máxima %inibição, em 10mg/L. Porém, a Figura 25 apresenta para o D01 e D05 o valor máximo de turbidez, que foi de 15mg/L, anterior ao pico máximo de %inibição, dado em 20mg/L de concentração de produto e expresso no gráfico do item anterior. Somente para o produto D03 a turbidez no sistema ferro-manganês não apresentou correlação semelhante à sua performance. Assim sendo, a turbidez continuará sendo avaliada, mas como um parâmetro auxiliar. É importante destacar que nos testes de cromatografia as amostras firam filtradas, contudo neste teste de turbidez todos os sólidos presentes foram considerados.

4.3 ESTUDO PRELIMINAR COM FERRO, ALUMÍNIO E MANGANÊS

O presente estudo foi realizado apenas com o dispersante D01, que foi testado no meio com concentração de 2mg/L de ferro e 2mg/L de alumínio. O intuito era de comparar os resultados com os sistemas ferro e ferro-manganês, sob a concentração de

metais em 2mg/L. Os resultados da Figura 26 mostram que o máximo de eficiência de 70% foi atingido na curva do experimento com ferro, em concentração de dispersante igual a 15 mg/L, e depois na curva do ferro com manganês, atingindo 60% de %inibição com 18 mg/L. No caso de ferro com alumínio, a eficiência de 60% só foi atingida com 22 mg/L, o que nos aponta um maior consumo de dispersantes, dada a presença de alumínio no sistema. Na sequência, a Figura 27 traz o estudo da turbidez.

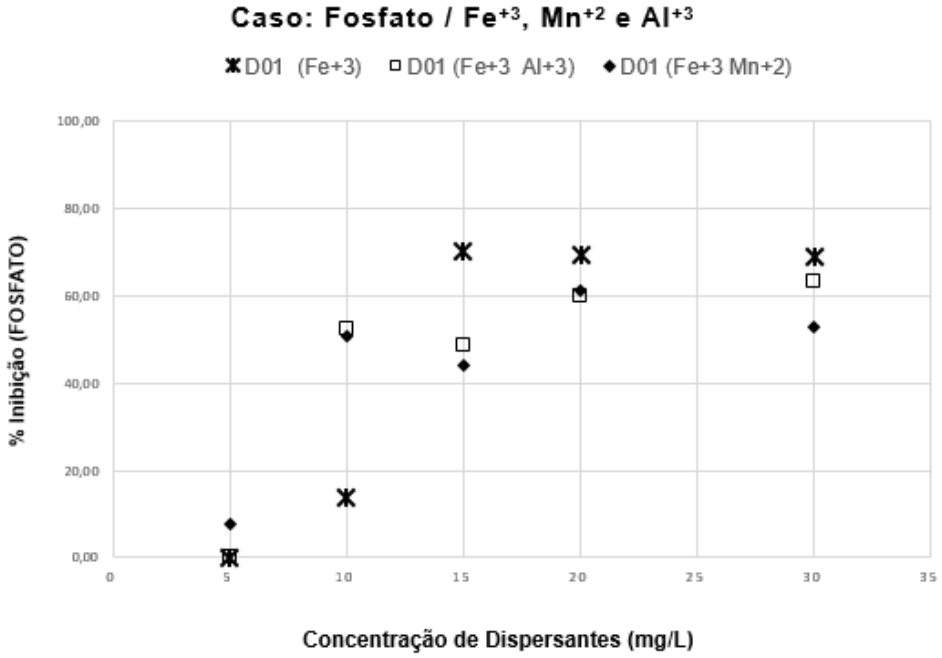

Figura 26 - Curvas de %inibição de fosfato (cromatografia) – D01 nos sistemas ferro, alumínio e manganês

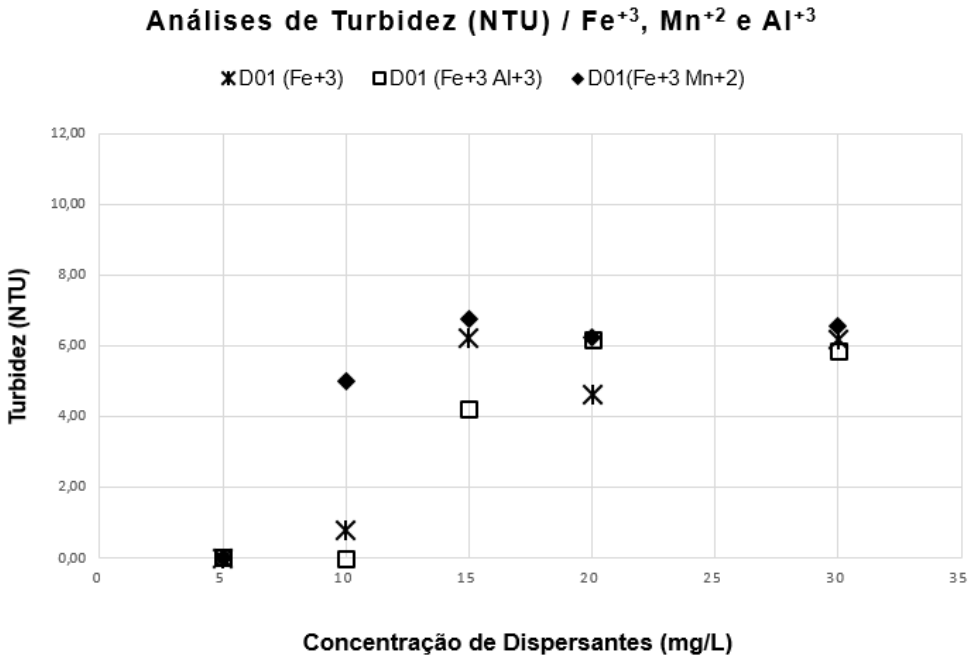

Figura 27 - Curvas de turbidez (anterior à cromatografia de ânions) –D01: sistema ferro, alumínio e manganês

Nesta etapa foram combinados os metais ferro, ferro-alumínio e ferro-manganês. As curvas de turbidez apresentaram perfis diferentes dos das curvas obtidas por cromatografia. No entanto, os picos de turbidez máxima para os casos do sistema ferro em 15mg/L e para sistema ferro-alumínio em 20mg/L reapareceram nas mesmas concentrações de máxima %inibição, apresentadas na Figura 26, indicando assim que a turbidez pode ser um relevante parâmetro para avaliação dos resultados da cromatografia, dada a maior quantidade de sólidos em solução à medida que são acrescentados mais dispersantes no meio. A turbidez neste caso pode ser útil para confirmar os pontos máximos da cromatografia.

No entanto, repetir essa série de testes do sistema ferro-alumínio para os demais dispersantes D02 a D05 não elucidaria questões sobre como estes metais combinados poderiam impactar a atuação do dispersante na água sintética saturada, pois as concentrações de metal destas soluções foram fixadas em 2mg/L. Seria necessária uma gama muito extensa de testes para verificar o impacto da interação dos metais em combinação dois a dois metais, ou com os três. Desta feita, optou-se por um planejamento de experimentos que considerasse dois dispersantes com comportamentos distintos numa dada concentração de interesse.

4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (FERRO, ALUMÍNIO E MANGANÊS) E STATISTICA

A cromatografia é extremamente sensível e qualquer fonte de contaminação no preparo das amostras ou na etapa de diluição pode afetar os resultados. Porém, quando bem executada, é uma técnica capaz de apresentar grande repetitividade nos resultados e nos tempos de retenção dos ânions e cátions. Além disso, tal método requer volume reduzido de amostra na análise (20µL). Trata-se de uma técnica limpa, que usa água e soluções salinas de ácido pirrolítico como eluente.

Foram selecionados dois dispersantes de princípios ativos diferentes e resultados experimentais bem divergentes: o D03, à base de polímero de ácido sulfônico e o D04, composto por ácido acrílico e seu copolímero. O D03 demonstrou eficiência mediana nos testes de cromatografia com parâmetro cálcio, porém resultado ruim com os do parâmetro fosfato. Já o D04 obteve boa performance na %inibição de precipitação tanto nos testes com cálcio quanto nos testes de fosfato. A escolha destes dispersantes precedeu a Etapa II, cujos resultados estão apresentados e discutidos no próximo item.

Alguns perfis de %inibição por concentração foram levantados na ETAPA 1. Estes referem-se a determinados cenários como: ferro e ferro com manganês ou ferro com alumínio, apenas para o D01. Todas as soluções metálicas empregadas até então tiveram concentração igual a 2mg/L de cada metal. Dada a vasta gama de possibilidades de combinações destes metais, foi proposto na ETAPA 2 deste trabalho um planejamento de experimentos, considerando como variáveis independentes (fatores) as concentrações de ferro, alumínio e manganês nas amostras. A meta baseou-se em avaliar o efeito da presença dos metais na eficiência dos dispersantes, assim como avaliar a inibição de incrustações em termos estatísticos, bem como possíveis efeitos de interação destes metais no resultado final.

Adicionalmente, seria possível checar se a faixa de concentrações avaliadas seria a faixa ideal e se haveria sensível variação de %inibição na faixa selecionada. A seguir são discutidos os resultados para cada dispersante separadamente.

4.4.1 Planejamento Experimental com o produto D03

Foi utilizado um Planejamento fatorial 2^3 , trabalhando com concentração fixa de dispersante, de 15mg/L, visto ser este um valor próximo da concentração ótima (máximo % de Inibição à precipitações) para o dispersante avaliado em algumas etapas anteriores.

A Figura 28 apresenta o planejamento experimental elaborado no Statistica 7.0. Além das 11 (onze) amostras, foram incluídos nos testes amostras sem dispersante (brancos) para cada ponto, respeitando as proporções dos metais e de modo a permitir calcular a %inibição de incrustação. Foram incluídas no planejamento tréplicas no ponto central (pontos 9 a 11) para melhor estimativa do erro. Os testes ocorreram em duplicata, denominadas R1 e R2, que foram separadas em dois blocos por se tratarem de bateladas distintas, de modo a evitar a não homogeneidade. Após realizar os experimentos, foram calculados valores para a coluna %Inibição da Figura 28, e estes foram acrescentados à tabela, na última coluna à direita, grifada em amarelo.

Standard Run	Design: 2**(3-0) design (Spreadsheet1 in Workbook1)				
	Replicata	Fe	Mn	Al	%Inibição
1	1	0,0	0,0	0,0	77,55
2	1	4,0	0,0	0,0	36,13
3	1	0,0	4,0	0,0	65,49
4	1	4,0	4,0	0,0	26,47
5	1	0,0	0,0	4,0	37,56
6	1	4,0	0,0	4,0	5,55
7	1	0,0	4,0	4,0	7,56
8	1	4,0	4,0	4,0	9,75
9 (C)	1	2,0	2,0	2,0	32,76
10 (C)	1	2,0	2,0	2,0	40,92
11 (C)	1	2,0	2,0	2,0	39,27
12	2	0,0	0,0	0,0	77,1
13	2	4,0	0,0	0,0	52,33
14	2	0,0	4,0	0,0	73,94
15	2	4,0	4,0	0,0	2,49
16	2	0,0	0,0	4,0	20,2
17	2	4,0	0,0	4,0	18,33
18	2	0,0	4,0	4,0	2,71
19	2	4,0	4,0	4,0	0
20 (C)	2	2,0	2,0	2,0	44,89
21 (C)	2	2,0	2,0	2,0	53,33
22 (C)	2	2,0	2,0	2,0	51,58

Figura 28 - Matriz do Planejamento de Experimentos com resultados obtidos para o produto D03

4.4.1.1 Diagrama de Pareto

A seguir, é apresentado o Diagrama de Pareto, com a representação gráfica da significância estatística dos fatores e suas interações. Ao lado das barras estão expressos os valores do teste t-Student, sendo os valores negativos representados em vermelho, novamente indicando à direita da linha vermelha os termos estatísticamente significativos: (1) Ferro, (2) Manganês, (3) Alumínio e 1by3, referente à interação entre (1) Ferro e (3) Alumínio. As demais interações dos fatores dois a dois e a curvatura do modelo não se mostraram estatisticamente significativos ($p<0.05$).

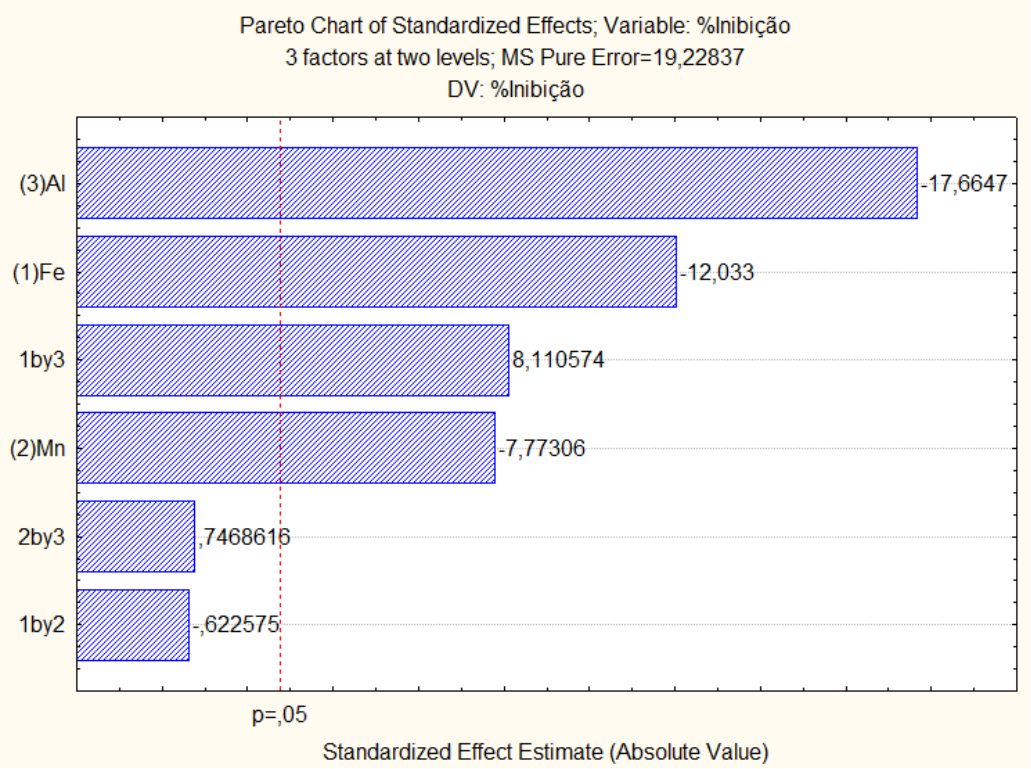

Figura 29 - Gráfico de Pareto – produto D03

Desta forma, para a concentração de 15ppm é válido afirmar que a expressão a seguir descreve o comportamento do fenômeno, considerando os termos mais relevantes. Como mostra no Anexo A, o modelo matemático, em termos de variáveis originais, pode ser descrito da seguinte maneira:

$$R_{\%INIBIÇÃO\ (ORIG)} = 85{,}3736 - 10{,}7000*[Fe] - 4{,}3288*[Mn] - 14{,}5375*[Al] + 2{,}2228*[Fe]*[Al] \quad \text{Eq. (19)}$$

O fator de ajuste R^2 foi de 0,84828, e o R^2 ajustado foi de 0,77243.

Uma análise detalhada dos resultados do planejamento do dispersante D03 é apresentada no Anexo A. Aqui são apresentadas somente as curvas de nível e superfícies de resposta consideradas mais relevantes para compreensão dos resultados.

4.4.1.2 Gráfico de curvas de contorno

A seguir são exibidos gráficos de figura de contorno com os fatores em (mg/L) em função da %inibição, conforme Figura 30, em combinações binárias dos metais.

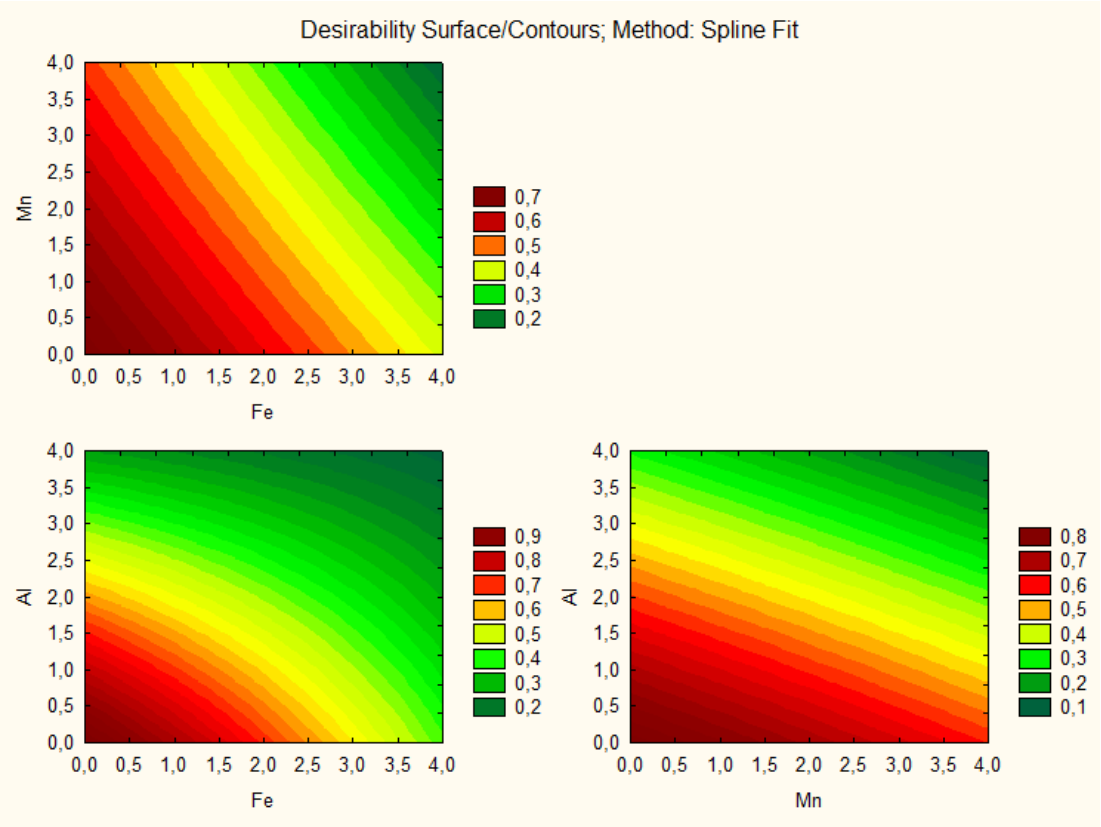

Figura 30 - Função desirability – Interação 2 a 2 produto D03

Nos gráficos acima a %inibição é dada através da escala de cores, indicada à direita do gráfico. As cores quentes (tons de vermelho) indicam maior %inibição, ao passo que as cores frias (tons de verde) indicam o menor valor. Nos eixos x e y temos a variação de concentração de metal presente nas soluções.

O perfil da combinação sistema ferro-alumínio é um tanto diferenciado em relação aos demais, com curvas mais pronunciadas. Ao imaginar uma linha paralela ao eixo do ferro cruzando o valor de alumínio igual a 2mg/L, nota-se uma queda mais acentuada de %inibição a medida que esta reduz com o aumento da concentração de ferro, chegando ao valor de 20% para concentração de ferro igual a 4mg/L. Esta foi a combinação de metais binária que mais prejudicou os resultados do D03.

A Figura 31 mostra a evolução da % de inibição em função das concentrações de [Fe] e [Al]. Tanto esta quanto a Figura 32 indicam que aumentando-se a concentração de Mn de 0 para 4mg/L, pouco se altera o perfil de % inibição ao variar-se a

concentração de [Fe] ou de [Al]. Nota-se contínua redução da % inibição, conforme aumenta-se o teor de Al ou de Fe, porém com menor influência do Mn.

As Figura 33 e Figura 34 mostram a evolução da % de inibição em função das concentrações de [Fe] e [Mn], bem como expressam o forte impacto da presença de Al no meio. Entre um gráfico com Al=0 e Al=4, nota-se grande variação do perfil. Na Figura 33, o aumento da concentração de [Fe] faz decair continuamente a %inibição. Novamente nota-se pouca influência do Mn na %inibição. Entretanto, a Figura 34 mostra que na concentração de Al=4 mg/L obtém-se baixa %inibição, seja em pequenas ou grandes concentrações de [Fe] e [Mn], que não passam de 20% o valor total. Conclui-se que há uma forte influência negativa da presença do alumínio na atuação do D03. Conforme mostrou o Gráfico de Pareto, temos a seguinte ordem de influência dos metais: Alumínio >> Ferro > Manganês para o produto D03.

Entende-se que sais como o sulfato de alumínio ou aluminato de sódio são utilizados como agentes coagulantes no tratamento de água (RICHTER, 2009). Se não forem devidamente removidos durante o tratamento da água que é utilizada para a reposição das perdas líquidas em sistemas de resfriamento evaporativos (ex: torres de resfriamento), os sais de alumínio podem causar impactos negativos à eficiência do dispersante empregado para fins de minimização de precipitações/inscrustações nestes sistemas. Mais detalhes sobre a análise ANOVA, tais como distribuição normal de resíduos e testes correspondentes, encontram-se disponíveis no ANEXO A.

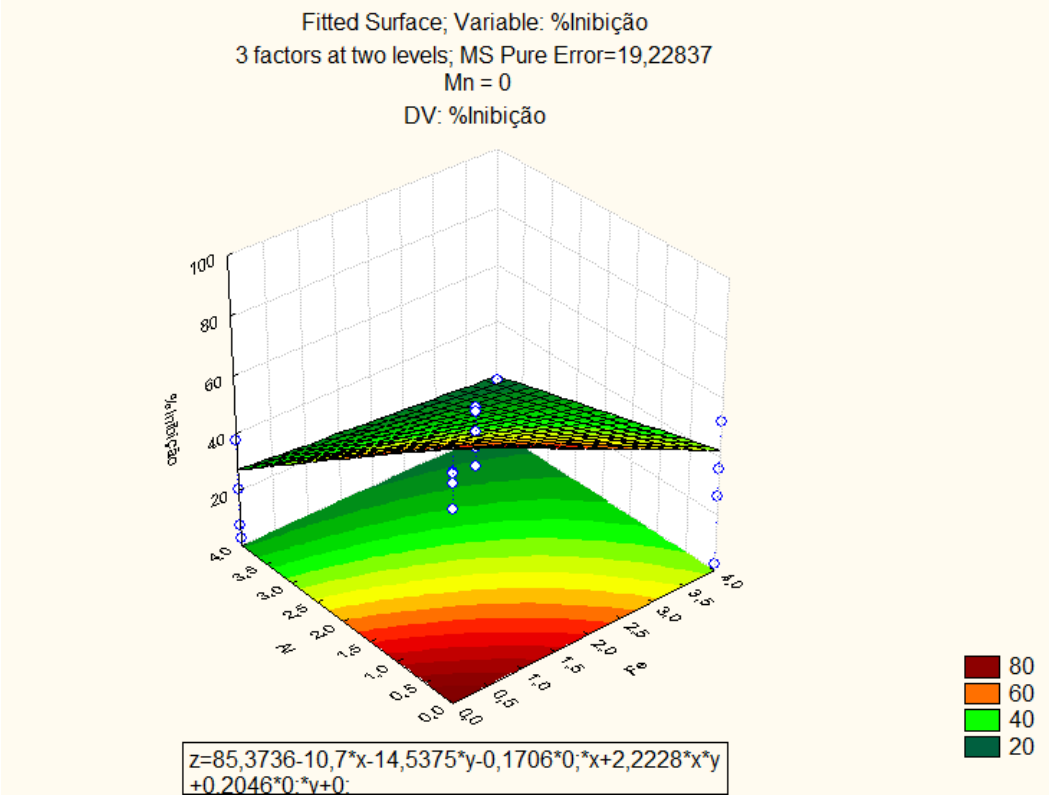

Figura 31 - Superfície plana - % Inibição em função de [Al] e [Fe] – Produto D03

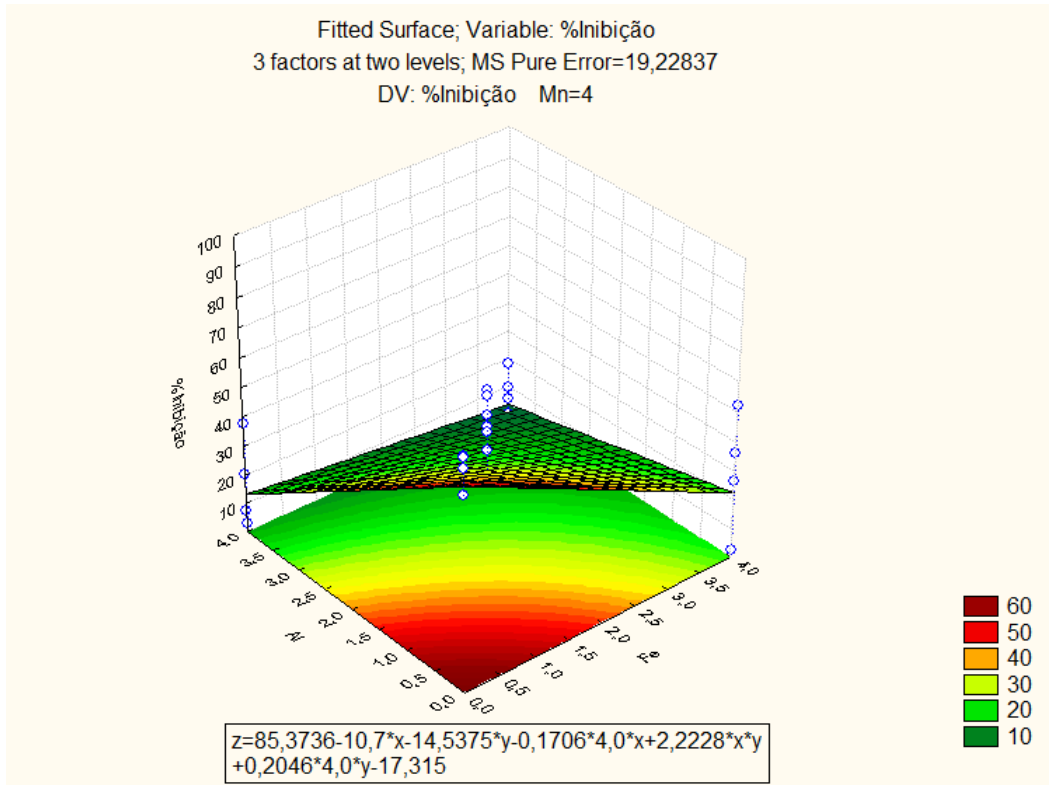

Figura 32 - Superfície plana - % Inibição em função de [Fe] e [Al], com [Mn]=4 – Produto D03

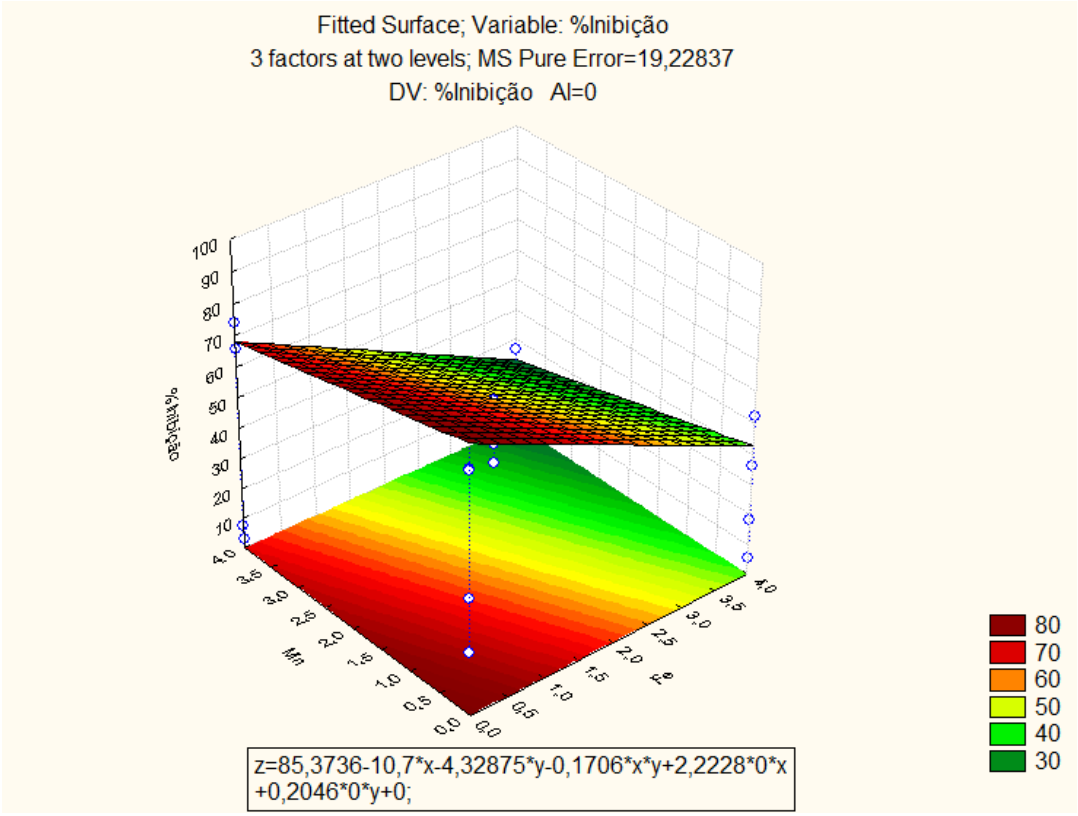

Figura 33 - Superfície plana - % Inibição em função de [Fe] e [Mn] – Produto D03

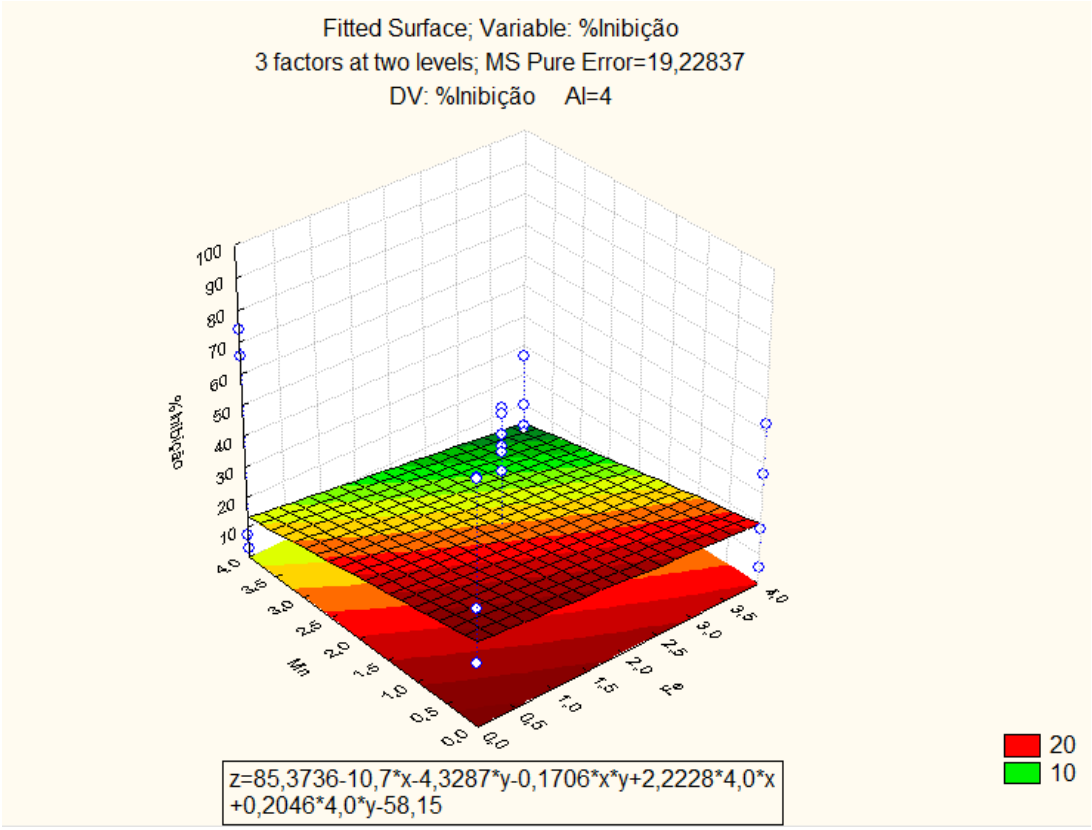

Figura 34 - Superfície plana - % Inibição em função de [Fe] e [Mn], com [Al]= 4 mg/L– Produto D03

4.4.2 Planejamento Experimental com o produto D04

Da mesma forma que com o produto D03, foi utilizado um planejamento fatorial 2^3, trabalhando-se com concentração fixa de dispersante e igual a 15mg/L, visto ser este o valor próximo da concentração ótima para o dispersante avaliado em algumas etapas anteriores.

A Figura 35 apresenta o planejamento experimental elaborado no Statistica 7.0. Além das 11 (onze) amostras, foram incluídos nos testes amostras sem dispersante (brancos) para cada ponto, respeitando-se as proporções dos metais e de modo a permitir calcular a %inibição de incrustação. Os testes ocorreram em duplicata, denominadas R1 e R2, que foram separadas em dois blocos por se tratarem de bateladas distintas, de modo a evitar a não homogeneidade. Foram incluídas no planejamento tréplicas no ponto central (pontos 9 a 11) para melhor estimar o erro. Após realizar os experimentos, foram calculados valores para a coluna %Inibição e acrescentados à tabela da Figura 35, na última coluna à direita, grifada em amarelo.

Standard Run	Design: 2**(3-0) design (Spreadsheet1 in Workbook1)				
	Replicata	Fe	Mn	Al	%Inibição
1	1	0,0	0,0	0,0	77,15
2	1	4,0	0,0	0,0	53,83
3	1	0,0	4,0	0,0	70,93
4	1	4,0	4,0	0,0	29,06
5	1	0,0	0,0	4,0	63,84
6	1	4,0	0,0	4,0	0
7	1	0,0	4,0	4,0	9,56
8	1	4,0	4,0	4,0	3,92
9 (C)	1	2,0	2,0	2,0	43,65
10 (C)	1	2,0	2,0	2,0	12,24
11 (C)	1	2,0	2,0	2,0	59,82
12	2	0,0	0,0	0,0	81,98
13	2	4,0	0,0	0,0	48,27
14	2	0,0	4,0	0,0	70,93
15	2	4,0	4,0	0,0	38,3
16	2	0,0	0,0	4,0	50,01
17	2	4,0	0,0	4,0	3,5
18	2	0,0	4,0	4,0	11,55
19	2	4,0	4,0	4,0	1,11
20 (C)	2	2,0	2,0	2,0	16,66
21 (C)	2	2,0	2,0	2,0	24,24
22 (C)	2	2,0	2,0	2,0	59,82

Figura 35 - Matriz do Planejamento de Experimentos com resultados para o produto D04

A Figura 36 introduz o Diagrama de Pareto, novamente indicando a direita da linha vermelha o termo relevante: (3) Al. As demais interações dos fatores dois a dois, a contribuição de [Fe] e [Mn] e a curvatura do modelo não se mostraram estatisticamente significativos ($p<0.05$).

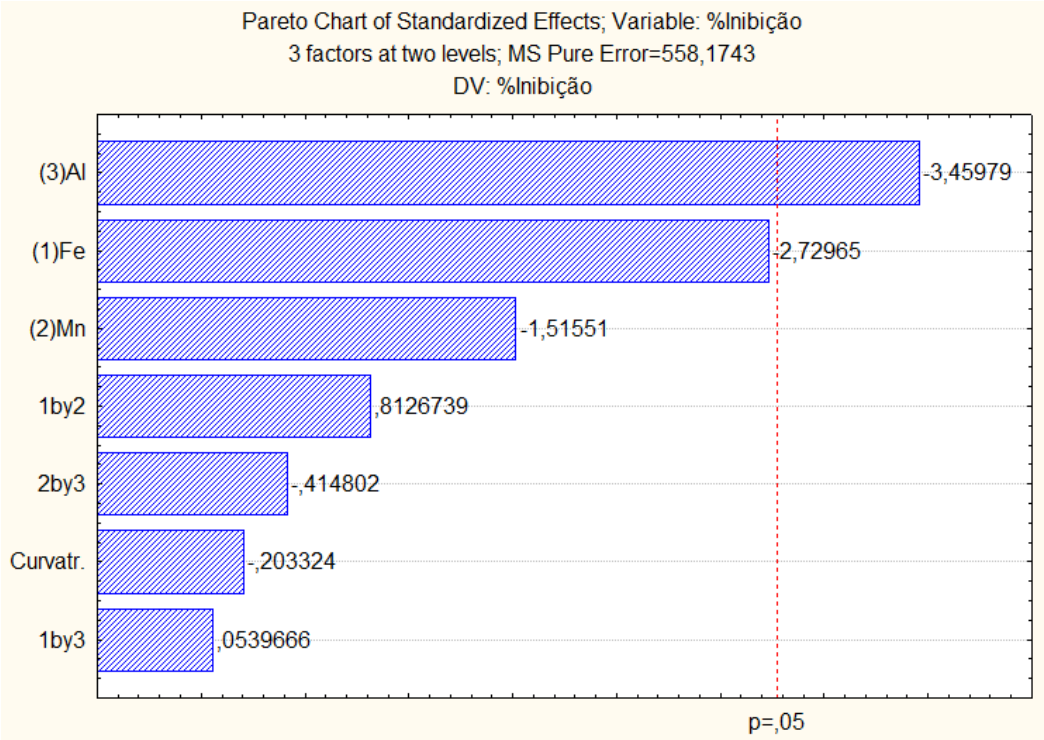

Figura 36 - Gráfico de Pareto - Produto D04

Desta forma, para a concentração de 15mg/L, é válido afirmar que a expressão a seguir descreve o comportamento do fenômeno, considerando os termos mais relevantes. Como é mostrado no Anexo B, o modelo matemático, em termos de variáveis originais, pode ser descrito como na coluna *Regression Coeff.* O fator de ajuste R_2 foi de 0,7971 e o R_2 ajustado foi de 0,67224.

$$R_{\%INIBIÇÃO\ (ORIG)} = 86{,}548 - 9{,}151*[Al] \quad \text{(Eq. 20)}$$

A análise estatística também promove os coeficientes do modelo de regressão, obtido para as variáveis escalonadas. Desprezando-se os termos não estatisticamente relevantes teremos:

$$R_{\%INIBIÇÃO} = 38{,}3713 - 40{,}8700*(C) \quad \text{(Eq. 21)}$$

Gráficos de superfície de contorno com os fatores em (mg/L) em função da %inibição, conforme Figura 37.

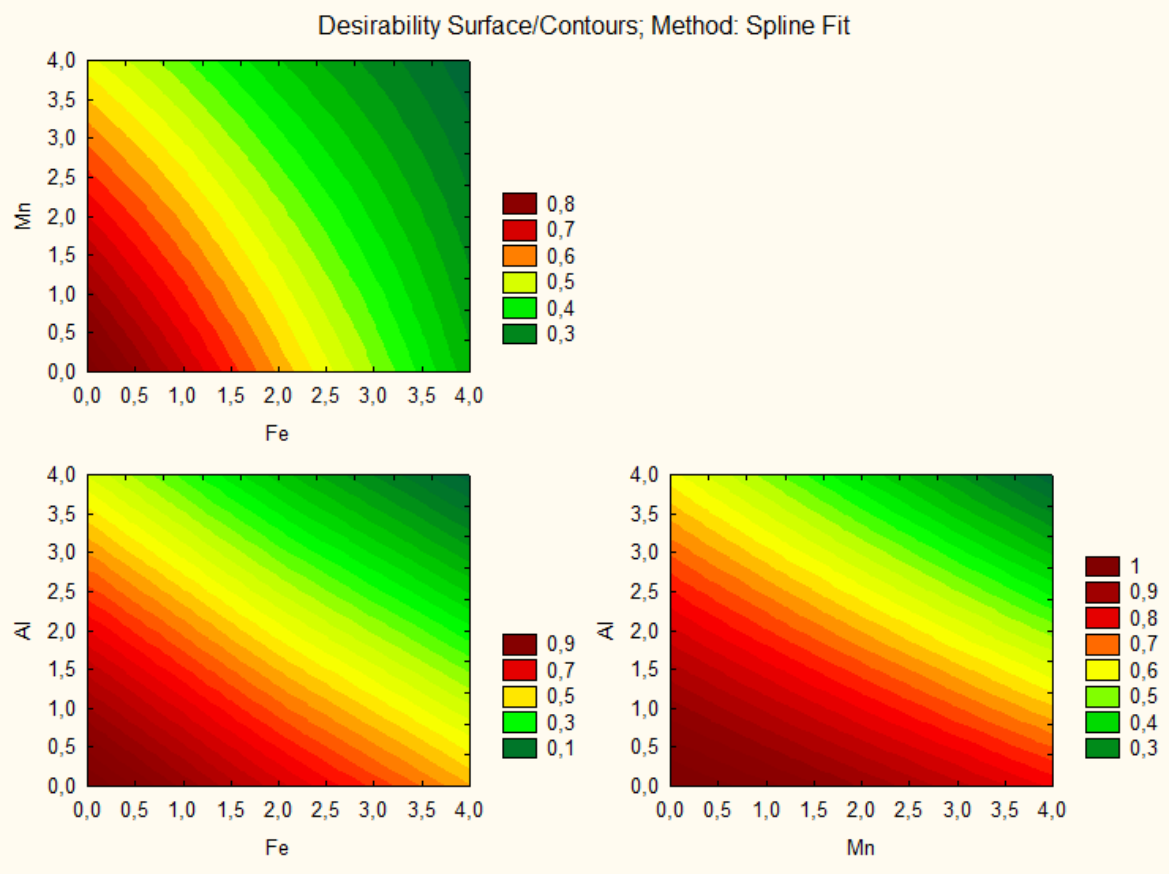

Figura 37 - Função desirability – Interação 2 a 2– Produto D04

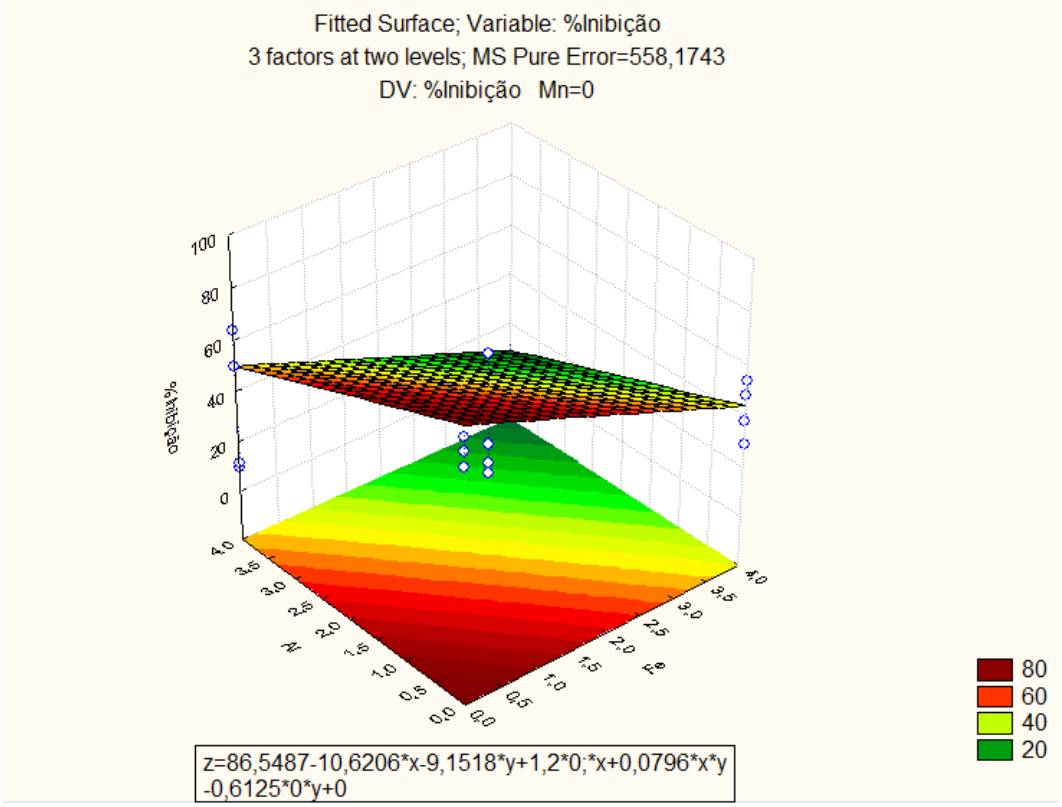

Figura 38 - Superfície plana - % Inibição em função de [Fe] e [Al], sem [Mn] – Produto D04

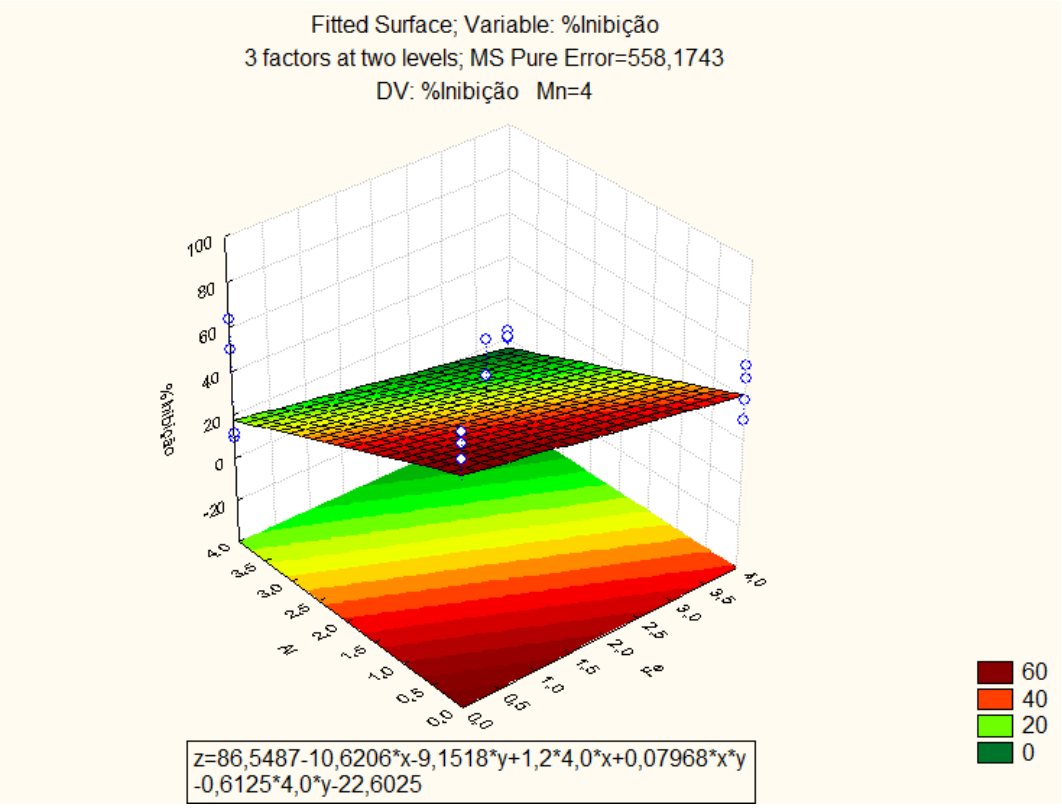

Figura 39 - Superfície plana - % Inibição em função de [Fe] e [Mn], com [Mn]=4mg/L– Produto D04

A Figura 38 e a Figura 39 mostram o comportamento da % de inibição em função das concentrações de [Fe] e [Al], sem Mn e com teor máximo de Mn. Já a Figura 40 e Figura 41 mostram a evolução do % de inibição em função das concentrações de [Fe] e [Mn], na ausência de Al e na presença do mesmo.

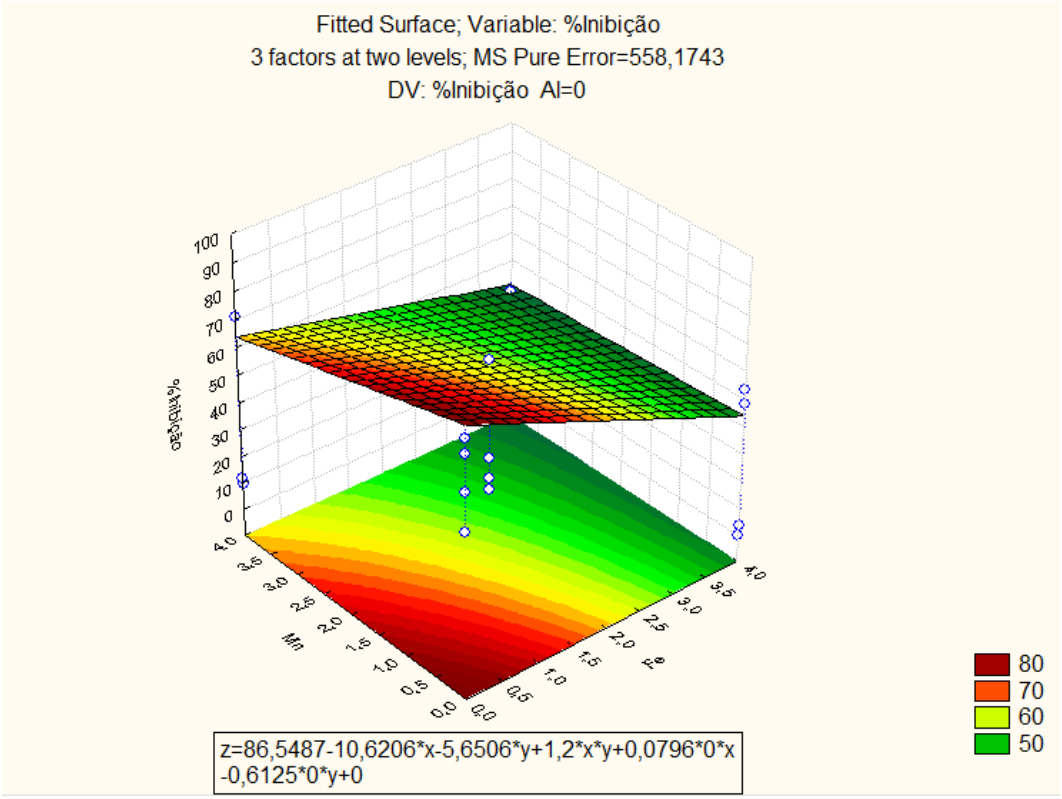

Figura 40 - Superfície plana - % Inibição em função de [Fe] e [Mn], sem [Al] – Produto D04

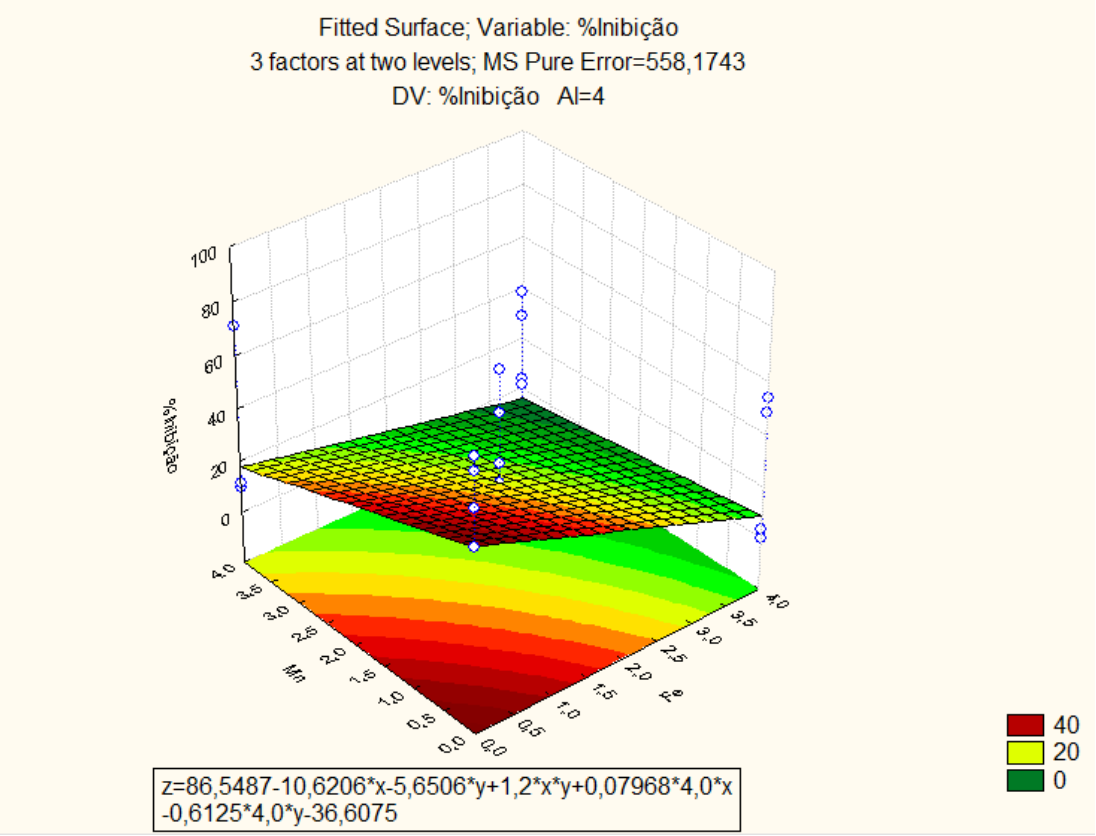

Figura 41 - Superfície plana - % Inibição em função de [Fe] e [Mn], com [Al]= 4– Produto D04

A Figura 38 e a Figura 39 indicam que aumentando a concentração de Mn de 0 para 4 mg/L pouco altera o perfil de % inibição ao se variarem as concentrações de [Fe] ou de [Al]. Nota-se contínua redução da %inibição, conforme aumenta-se o teor de [Al] ou de [Fe].

A Figura 40 e a Figura 41 mostram o forte impacto da presença de [Al] no meio. Entre um gráfico com [Al]= 0 mg/L e [Al]= 4 mg/L, nota-se grande variação do perfil. Na Figura 40 o aumento da concentração de Fe faz decair continuamente a % inibição. Porém nota-se pouca influência do Mn na %inibição. Já na Figura 41, o [Al]= 4 mg/L afeta fortemente os resultados de %inibição. Seja em pequenas ou grandes concentrações de Fe e Mn, não ultrapassa 20%, um valor muito aquém do almejado para a garantia da minimização de processos de incrustações, via tratamento de água de torres de resfriamento. Além disso, na Figura 40, para o nível central de [Fe]= 2 mg/L, na ausência de Al, pouca influência tem o Mn ao ter sua concentração aumentada no meio, em termos de eficiência de inibição, pois a % de Inibição na precipitação de fosfato se mantém entre 70 a 60%.

Detalhes adicionais sobre a análise ANOVA, como distribuição normal de resíduos e testes correspondentes, encontram-se disponíveis no ANEXO B.

4.5 MORFOLOGIA DOS CRISTAIS

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o intuito de avaliar as características morfológicas das partículas formadas, sobretudo dos cristais em cujo formato se espera modificação, como já ressaltado no Efeito de Modificação do Hábito do Cristal (SPINELLI, 2005). Alterações na morfologia dos cristais de bicarbonato de sódio e cloreto de cálcio foram visualizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, aplicada para os dispersantes D03 e D04. Os testes foram realizados com as amostras do planejamento de experimentos. A seguir são discutidos os resultados mais relevantes.

4.5.1 Caso do Dispersante D03

A análise do resultado foi organizada de modo a apresentar uma comparação entre as amostras contendo dispersante e seu “branco”, em contato com as soluções de ferro, alumínio e/ou manganês. Em alguns casos foram efetuadas comparações entre amostras com e sem metais. Foram utilizados aumentos de 2500X e 5000X em 10 tipos de amostras (denominadas AmX). A numeração “Ensaio” refere-se à corrida (Run) utilizada no planejamento de experimentos, conforme composição listada na Tabela 13. O produto dispersante foi mantido na dosagem de 15mg/L e a solução metálica em 4mg/L, exceto onde indicado.

Tabela 13 - MEV - Amostras D03 analisadas

Amostra MEV	Numeraçao no planejamento de experimentos
Am1	Ensaio 2 = Branco + [Fe]
Am2	Ensaio 2 = D03 + [Fe]
Am3	Ensaio 5 = D03 + [Al]
Am4	Ensaio 3 = D03 + [Mn]
Am5	Ensaio 6 = Branco + [Fe] + [Al]
Am6	Ensaio 6 = D03 + [Fe] + [Al]
Am7	Ensaio 4 = Branco + [Fe] + [Mn]
Am8	Ensaio 4 = Branco + [Fe] + [Mn]
Am 9	Ensaio 1 = D03
Am10	Ensaio 9 = D03 + [Fe] + [Al] + [Mn] (2mg/L metal)

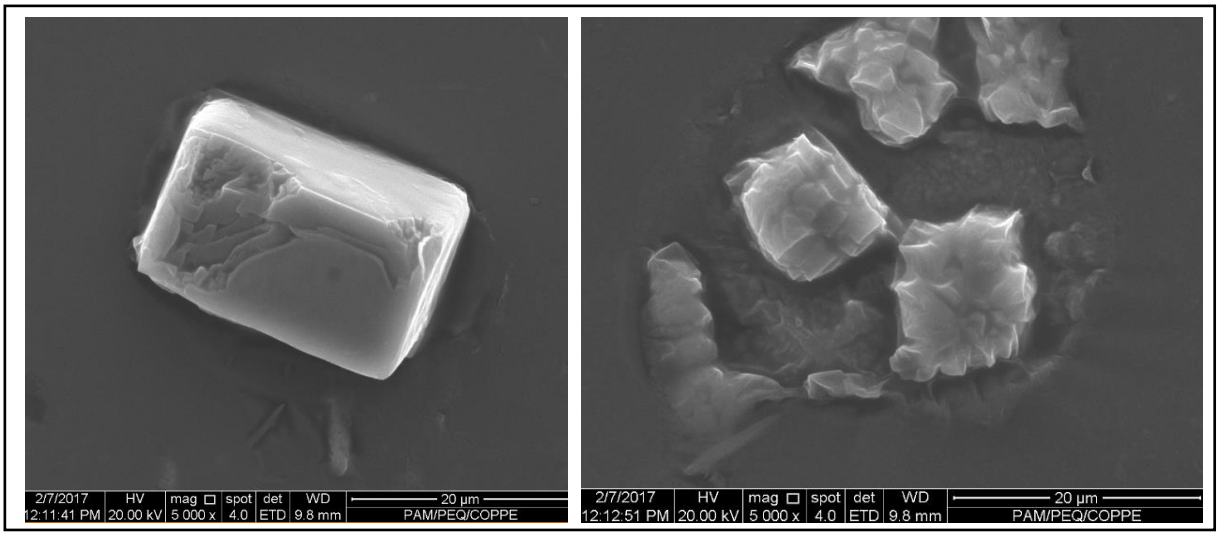

Figura 42- Am1 - Ensaio 2 = Branco + [Fe]

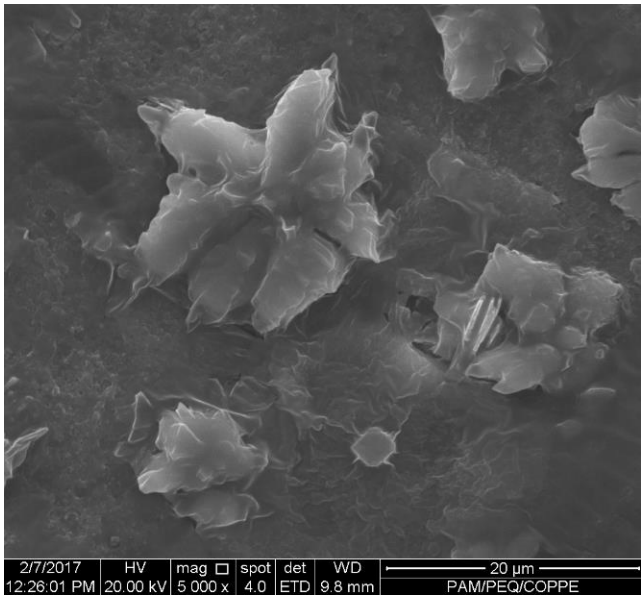

Figura 43 - Am2 - Ensaio 2 = D03 + [Fe]

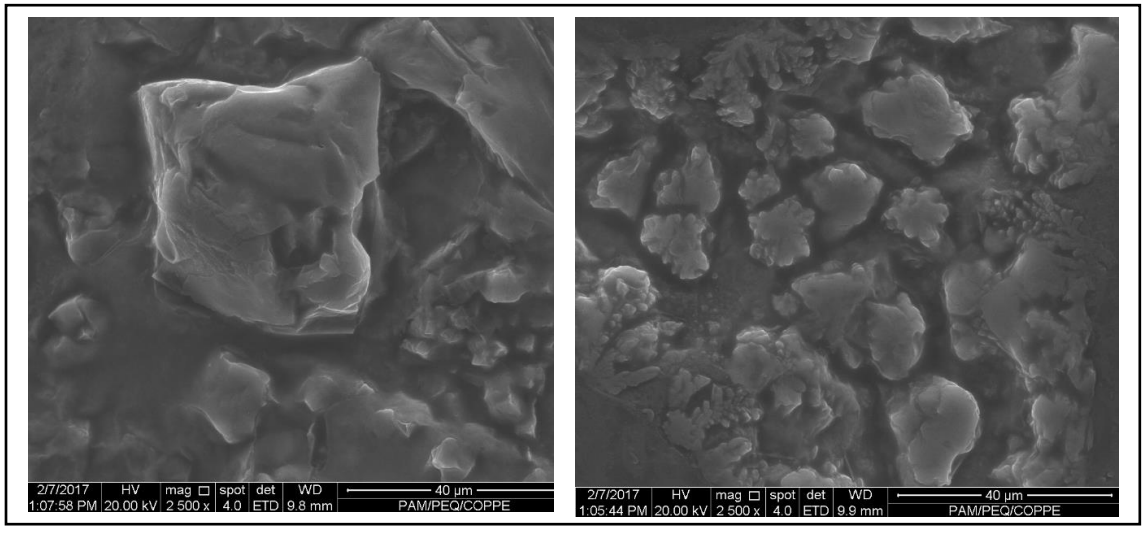

Figura 44 - Am5 - Ensaio 6 = Branco + [Fe] + [Al]

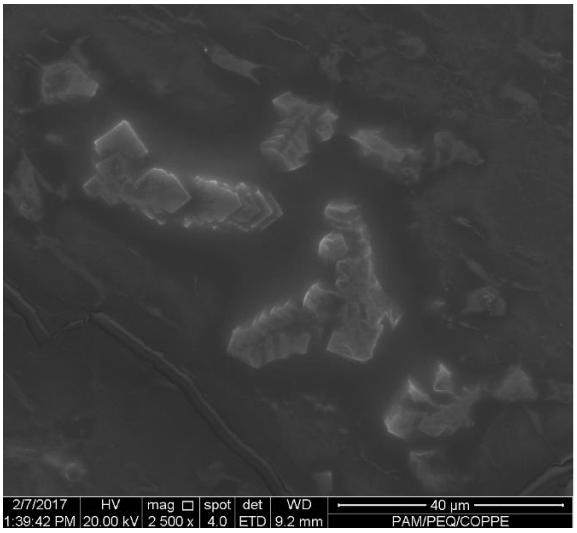

Figura 45 - Am6- Ensaio 6 =D03 + [Fe] + [Al]

Na primeira série de imagens (escala de 20µm), através das Figura 42 e Figura 43 das Amostras 1 e 2, é possível constatar a atuação do branco com o dispersante D03 em presença de [Fe], bem como na mistura [Fe] e [Al], da Figura 44 e Figura 45 (na escala 40µm). Em ambos os casos, nota-se no branco o formato de cristais mais pontiagudos e de partículas maiores e mais aglomeradas, ao passo que, quando é acrescentado o D03, ocorre uma leve alteração quanto ao formato, em especial no caso da amostra contendo apenas ferro como solução metálica. O efeito *Threshold* mostrou-se mais evidente para tais amostras. De fato, a mistura [Al] e [Fe] já havia apresentado %inibição inferior a 20% na etapa de planejamento de experimento para o D03. Novamente o [Al] presente afetou negativamente os resultados de D03. Na segunda série de imagens a seguir (na escala de 20µm), da Figura 46 até a Figura 49, estudou-se a influência dos metais na água sintética, todos contendo D03.

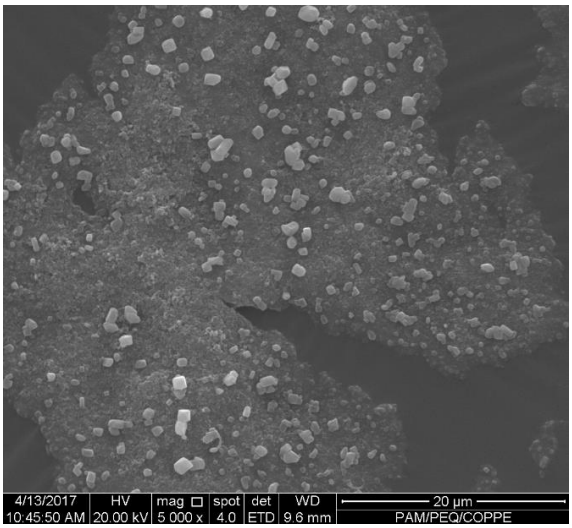

Figura 46 - Am9 - Ensaio 1 = D03

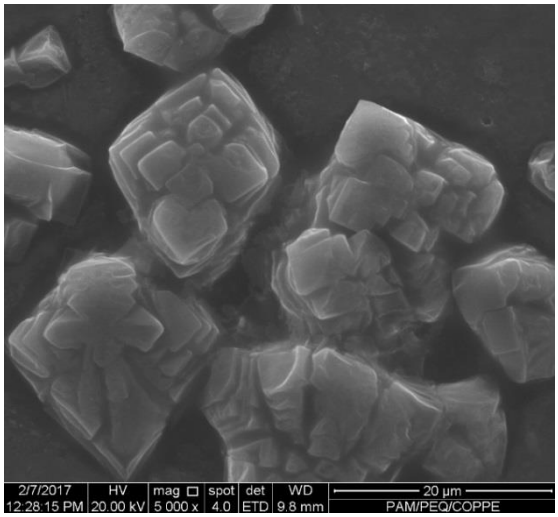

Figura 47 - Am2 – Ensaio2= D03 + [Fe]

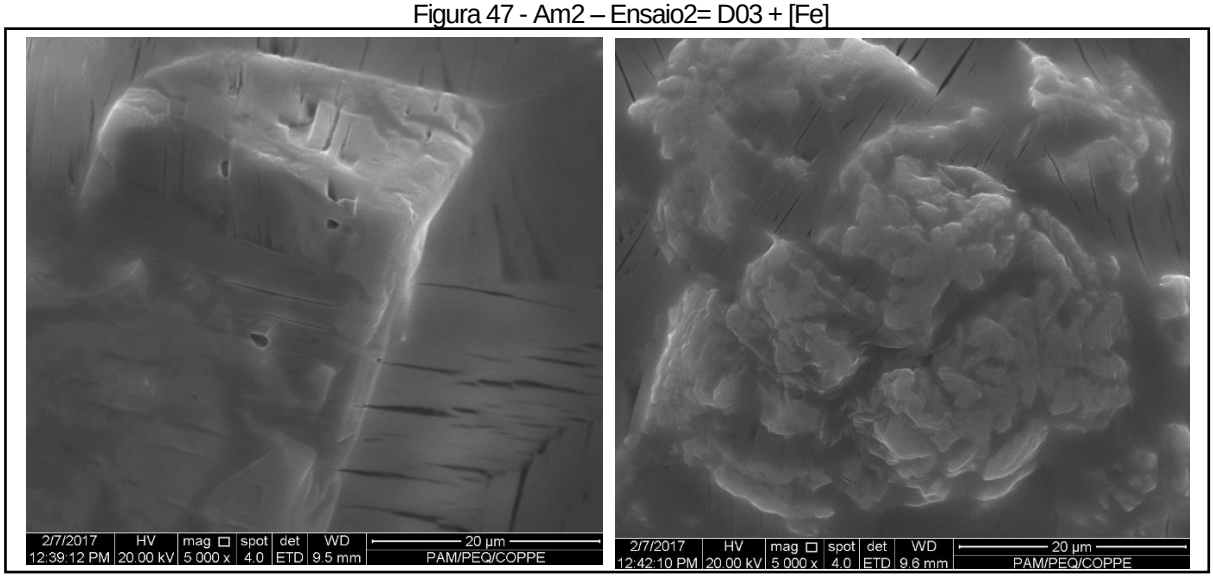

Figura 48 - Am3 - Ensaio 5 = D03 + [Al]

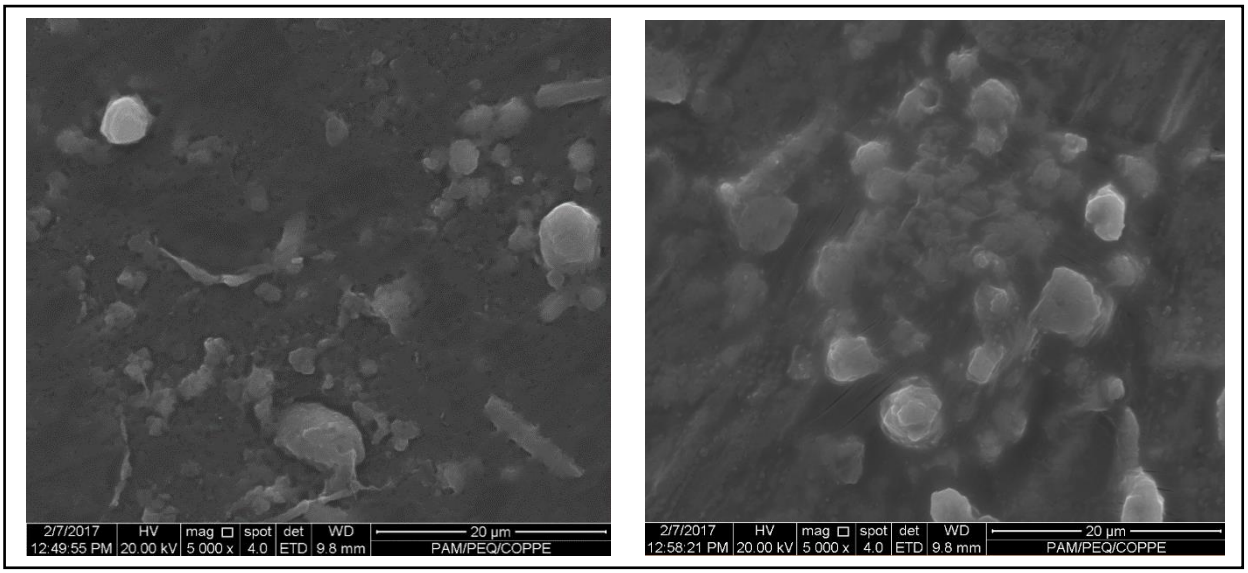

Figura 49 - Am4 - Ensaio 3 = D03 + [Mn]

Na Amostra 9 havia apenas D03 e nenhum metal. Observou-se partículas pequenas e bem distribuídas na solução, conforme mostra a
Figura 46. Já na Am2, representada na Figura 47, é evidente a presença de partículas bem maiores e aglomeradas na presença de [Fe].

Comparando-se as demais imagens com a Amostra 9, tornou-se evidente a formação de partículas maiores e mais aglomeradas para [Fe] assim como na amostra com [Al], confirmando-se o resultado observado de baixa eficiência do D03 com estas composições. Porém, na presença de [Mn], conforme Figura 49, há cristais arredondados/deformados, típicos do efeito *Threshold*, confirmando assim a atuação dispersiva do D03 no meio. Os resultados de %inibição do planejamento de experimento seguiram a seguinte sequência de eficiência: Am4 [Mn] >> Am2 [Fe] >>> Am3 [Al].

4.5.2 Caso do Dispersante D04

A análise do resultado foi organizada de modo a comparar as amostras contendo dispersante e seu branco, em contato com as soluções de ferro, alumínio e/ou manganês. Neste caso também foram estudadas amostras com todos os metais, com ou sem dispersante D04. Foram utilizados aumentos de 2500X, 5000X e de 1000X, a fim de permitir uma visão mais geral dos resultados obtidos. Foram avaliadas 8 amostras (denominadas AmX). A numeração “Ensaio” refere-se à corrida (Run) utilizada no planejamento de experimentos, conforme composição listada na Tabela 14

Tabela 14 - MEV – Amostras D04 analisadas

Amostra MEV	Numeraçao no planejamento de experimentos
Am1	Ensaio 1 = D04 (sem metais)
Am3	Ensaio 9 = Branco + [Fe] + [Al] + [Mn] (2mg/L)
Am4	Ensaio 9 =D04 + [Fe] + [Al] + [Mn] (2mg/L)
Am5	Ensaio 9 = D03 + [Fe] + [Al] + [Mn] (2mg/L)
Am7	Ensaio 2 = D04 + [Fe]
Am8	Ensaio 3 = D04 + [Mn]
Am 9	Ensaio 5 = D04 + [Al]

Nas próximas imagens são apresentados os resultados mais relevantes obtidos por MEV, em escala de 40µm:

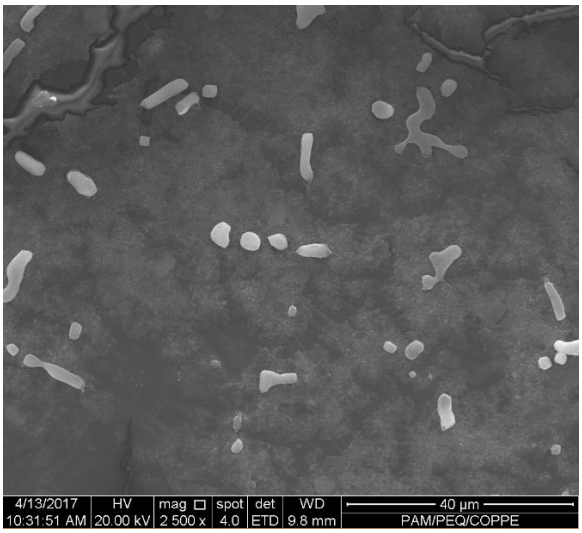

Figura 50 - Am1 - Ensaio 1 = D04

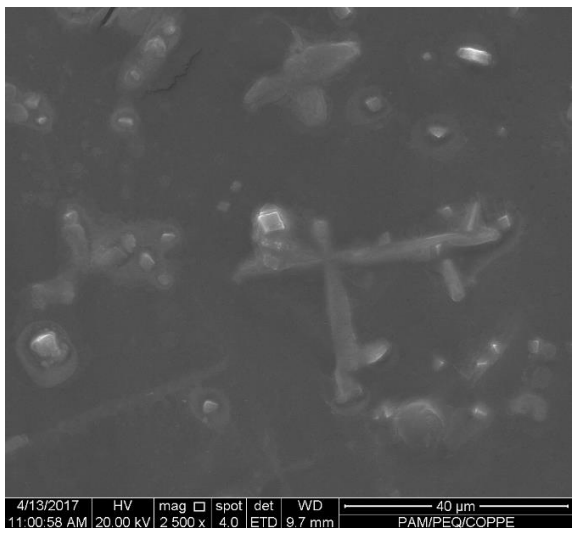

Figura 51 - Am3 - Ensaio 9 = Branco + [Fe]+ [Al] + [Mn]

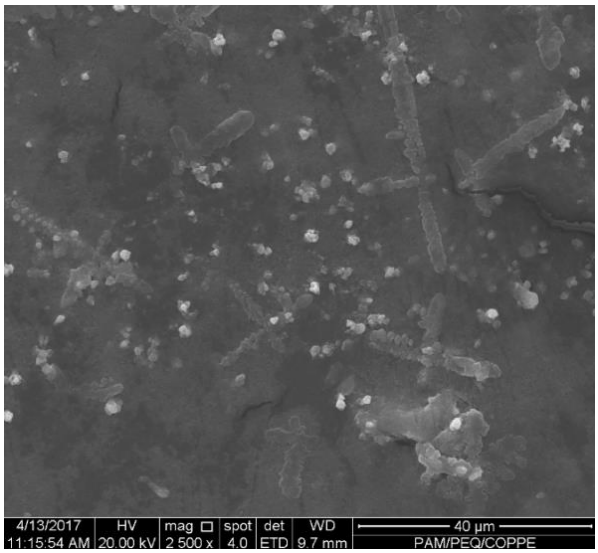

Figura 52 - Am4 - Ensaio 9 = D04 + [Fe]+ [Al] + [Mn]

Os testes com mistura de três metais apresentaram cada um a concentração de 2 mg/L. Já os testes com mistura binária, ou apenas um metal, utilizaram uma solução metálica de 4 mg/L. Dispersantes foram mantidos na concentração de 15 mg/L.

A amostra 1 da Figura 50 possuia apenas o dispersante D04 em solução, enquanto a Am3 da Figura 51 não possuia dispersante no meio, porém todos os metais. A Figura 52 consiste na Am4, em presença do dispersante D04 e todos os metais disponíveis. Comparando-se Am1 com Am3, a primeira amostra apresenta partículas maiores, porém, mais espalhadas (dispersas), enquanto que Am3 traz uma configuração de estruturas irregulares. Já na Am4 foram observadas partículas bem menores, aparentemente mais concentradas e, assim como a Am3, a Am4 apresentou algumas (poucas) formas pontiagudas. Vale lembrar que no teste do %inibição as eficiências resultantes apresentaram-se na seguinte ordem: Am1> Am4 >> Am3. A dispersância das partículas pode ser visualizada no MEV e está compatível com os resultados obtidos para estas amostras, anteriormente avaliadas no planejamento de experimentos.

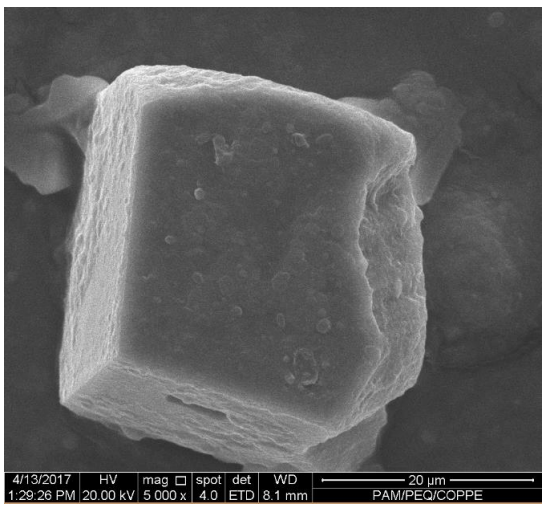

Figura 54 - Am9 - Ensaio 5 = D04 + [Al]

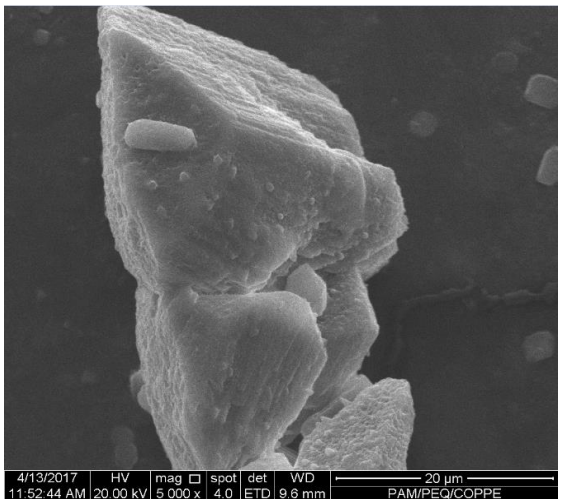

Figura 53 - Am7 - Ensaio 2 = D04 + [Fe]

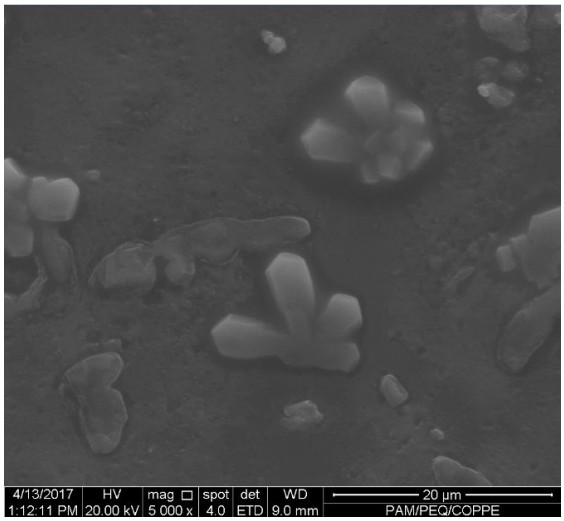

Figura 55 - Am8 - Ensaio 3 = D04 + [Mn]

As amostras com D04 em solução e na presença de ferro, alumínio ou manganês, na concentração de 4mg/L, correspondem às Figura 53 até Figura 55. Houve similaridade no resultado das imagens obtidas para as amostras com Am7 e Am9: ambas apresentaram estruturas grandes, de formato geométrico definido e bem diferentes da Am8, contendo D04 e manganês, cujas estruturas apresentaram-se mais arredondadas e de menor tamanho. Vale lembrar que, conforme o resultado do planejamento de experimentos, os metais que mais afetaram a atuação do D04 foram de fato ferro e alumínio. A escala utilizada foi de 20µm.

A seguir são comparadas três amostras contendo os três metais. Na Figura 56, a amostra não possui dispersante (branco), enquanto nas amostras das Figuras 57 e 58Figura 56 foram utilizados os dispersantes D03 e D04, respectivamente.

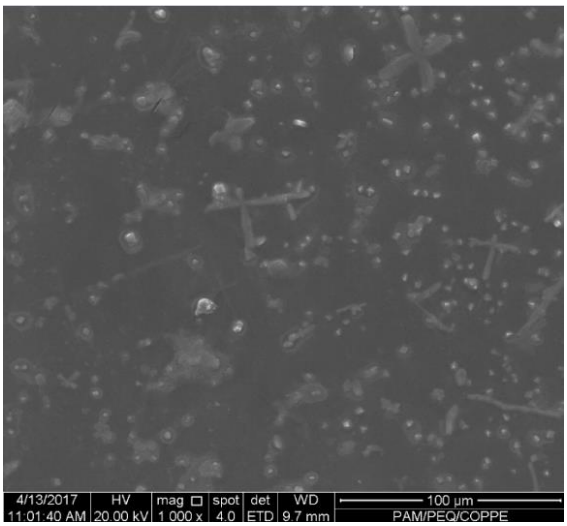

Figura 56 - Am3 - Ensaio 9 = Branco+ [Fe] + [Al] + [Mn]

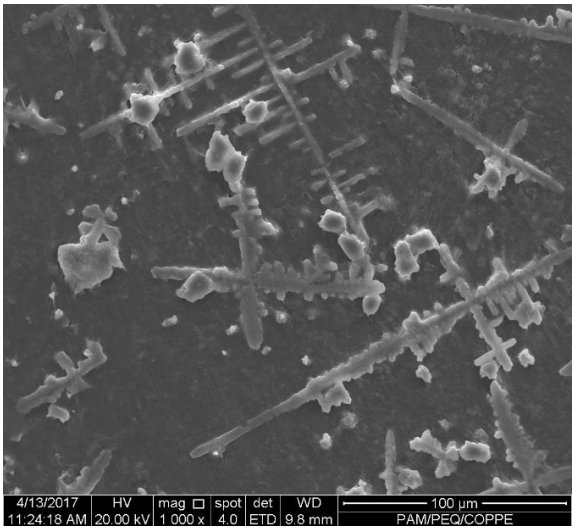

Figura 57 - Am5 - Ensaio 9 = D03 + [Fe] + [Al] + [Mn]

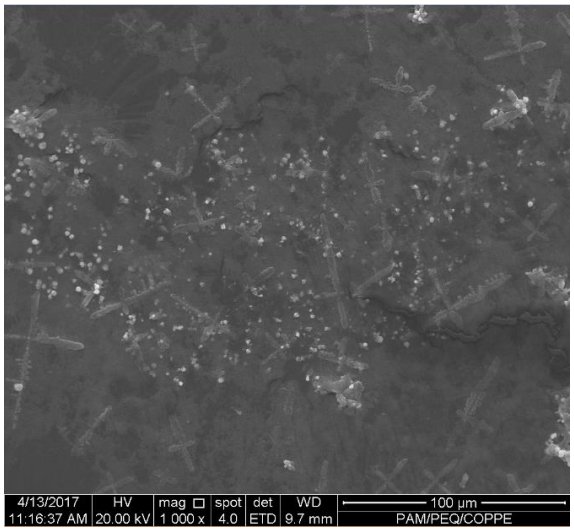

Figura 58 - Am4 - Ensaio 9 = D04 + [Fe] + [Al] + [Mn]

Conforme apresentado, são observadas imediatamente partículas bem menores e próximas na Figura 58, que contém o dispersante D04. Em contrapartida, na Figura 57 formas maiores e mais alongadas se destacam no ensaio do D03, produto cujo resultado não favorável foi apresentado na maioria dos testes de performance. Já o branco, na Figura 56, com metais, expõe outro perfil: partículas espalhadas, irregulares e algumas alongadas, aparentemente de maiores diâmetros que os da Amostra 4. Vale ressaltar que nos resultados do planejamento de experimentos, na condição de Ensaio 9 (com excesso de todos os metais), os pontos centrais do dispersante D04 apresentaram desempenho ligeiramente melhor no %inibição de precipitado que o D03, embora o perfil de ambos nas imagens obtidas por MEV seja muito diferente. Na Amostra 4 os cristais parecem ter sido redissolvidos em partes menores, enquanto na Amostra 5 parecem distorcidos.

4.6 TAMANHO DAS PARTÍCULAS

4.6.1 Caso do Dispersante D03

Para o produto D03 foram realizadas análises de distribuição de tamanho de partículas com amostras nas concentrações de 5mg/L, 15mg/L e 30mg/L e sem dispersantes, todos em duas bateladas, chamadas de Amostra 1 e Amostra 2. Para cada amostra por batelada foram realizadas 3 leituras no equipamento *ZetaSizer*, e para cada qual foi gerado um histograma. Os principais resultados selecionados são apresentados a seguir. No final deste item é realizada uma comparação entre os tamanhos médios obtidos, bem como da influência da concentração de dispersantes.

O tamanho médio de partículas do dispersante D03 apresentou significativa redução no diâmetro conforme a concentração aplicada. A seguir Figura 59 representa um típico histograma gerado para a concentração de 5mg/L, com PdI em torno de 0,601 e tamanho médio de 616 nm. Mesmo apresentando um pico de 1161 nm e outro de 298,6 nm, ambos com semelhante intensidade de 50%, neste estudo é considerado como parâmetro o valor médio, pois o objetivo é comparar se a adição de dispersante de fato propiciará a formação de partículas menores.

		Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 616,0	Peak 1:	1161	50,7	281,6
PdI: 0,601	Peak 2:	298,6	49,3	64,05
Intercept: 0,968	Peak 3:	0,000	0,0	0,000
Result quality : Good				

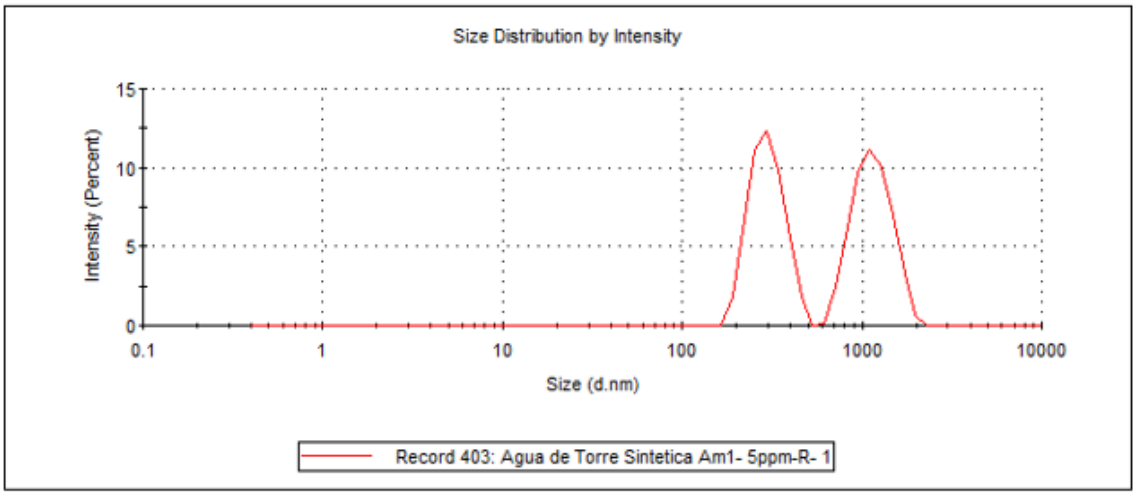

Figura 59 - Histograma de tamanho de partícula D03 - 5mg/L.

Na Figura 60 bserva-se uma relevante redução de diâmetro médio de partículas e, conforme a , nota-se que a utilização do dispersante D03 em maior concentração, no caso 30mg/L, também originou histogramas típicos, porém com pico sensivelmente mais largo, refletindo um menor valor de PdI (neste caso igual a 0,223). Observa-se que algumas destas partículas ficaram em escala de nanomateriais (menor que 100 nm), demonstrando ser mais efetiva a atuação da concentração de 30mg/L do dispersante D03 que a de 5mg/L.

			Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm):	227,3	Peak 1:	268,1	98,9	128,2
PdI:	0,241	Peak 2:	5315	1,1	387,9
Intercept:	0,948	Peak 3:	0,000	0,0	0,000
Result quality :	Good				

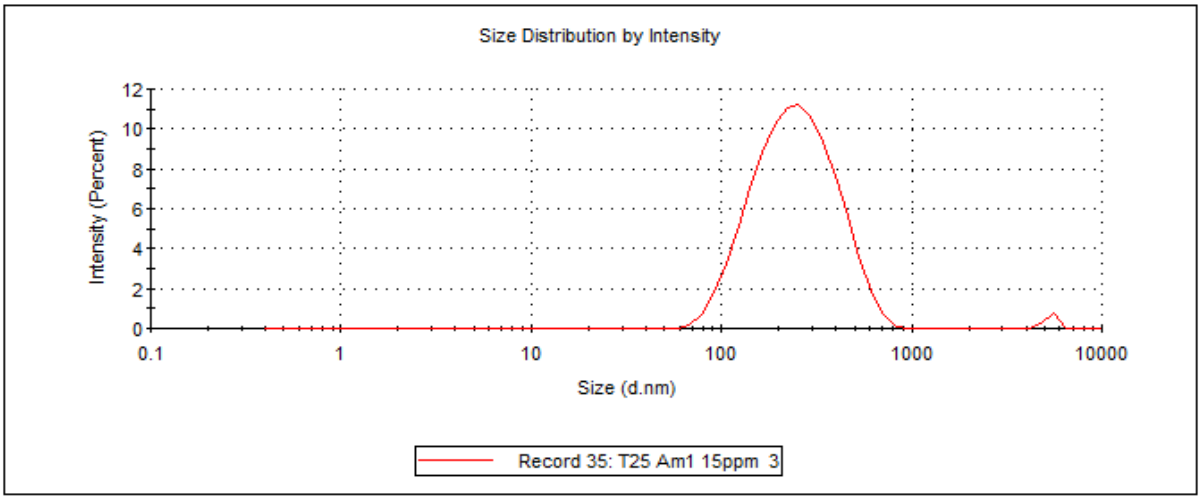

Figura 60 - Histograma de tamanho de partícula D03 - 15mg/L

		Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 145,3	Peak 1:	188,6	100,0	94,54
PdI: 0,223	Peak 2:	0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,955	Peak 3:	0,000	0,0	0,000
Result quality : Good				

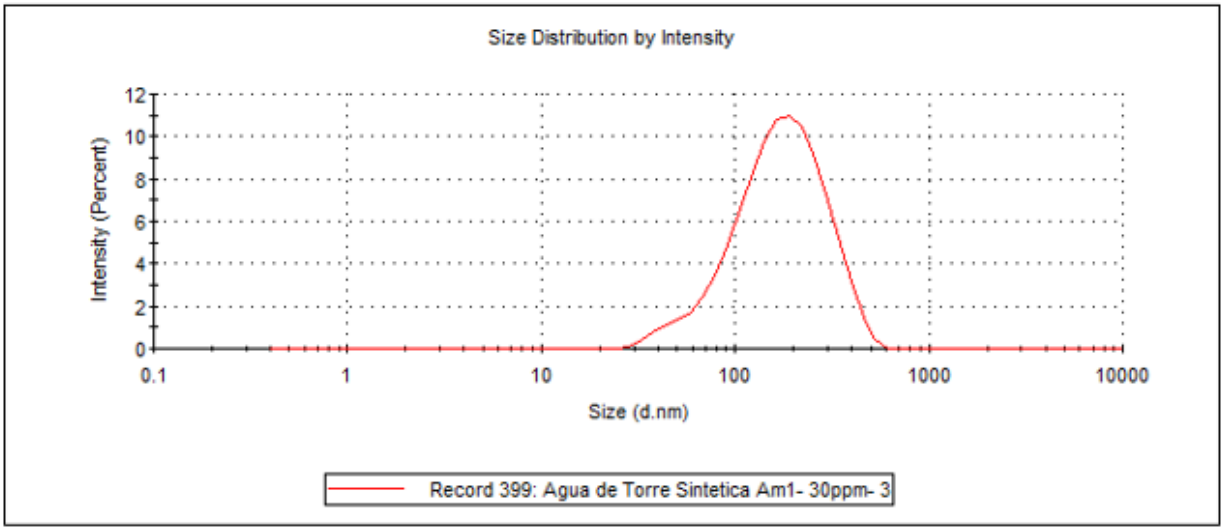

Figura 61 - Histograma de tamanho de partícula D03 - 30mg/L

Dando continuidade ao estudo dos tamanhos de partícula, como referência tomar-se-á os valores de diâmetro médio das amostras sem dispersante (branco). A Tabela 15, a seguir, apresenta algumas medidas das amostras aplicadas, todas com PdI igual a 1,00. Dada a grande variação de diâmetro médio das amostras sem dispersante, sugere-se que seria interessante analisá-las em outro equipamento, a fim de poder realizar-se a leitura de diâmetros maiores.

Apesar de ser considerada baixa a concentração de D03, houve significativa redução parcial dos tamanhos das partículas nos testes com aplicação de 5 mg/L de produto se comparado com os valores médios do branco, descritos na Tabela 15 abaixo.

Tabela 15 – Dãmetro médio das amostras D03 sem dispersante (branco)

D médio (nm) - Branco	Intensidade
4089	100%
2835	100%
3041	100%
4478	100%

A Figura 62 a seguir apresenta a variação dos diâmetros médios obtidos e, como referência, pode-se adotar o valor da amostra sem dispersante (branco), que foi de 4089 nm. Os termos Am1 e Am2 se referem às amostras em duplicatas. Para as de maior concentração de dispersantes, de 30mg/L, obteve-se cerca de 145 nm de diâmetro,

enquanto a concentração de 5 mg/L apresentou como tendência a redução em torno de 4 vezes o diâmetro médio se comparado ao branco.

Esta pronunciada redução de diâmetros médios obtidos pode sugerir que a aplicação do polímero dispersante atuou na solução, modificando a formação de flocos grandes do branco e inibindo a precipitação através da formação de partículas de menor diâmetro que permanecem em solução.

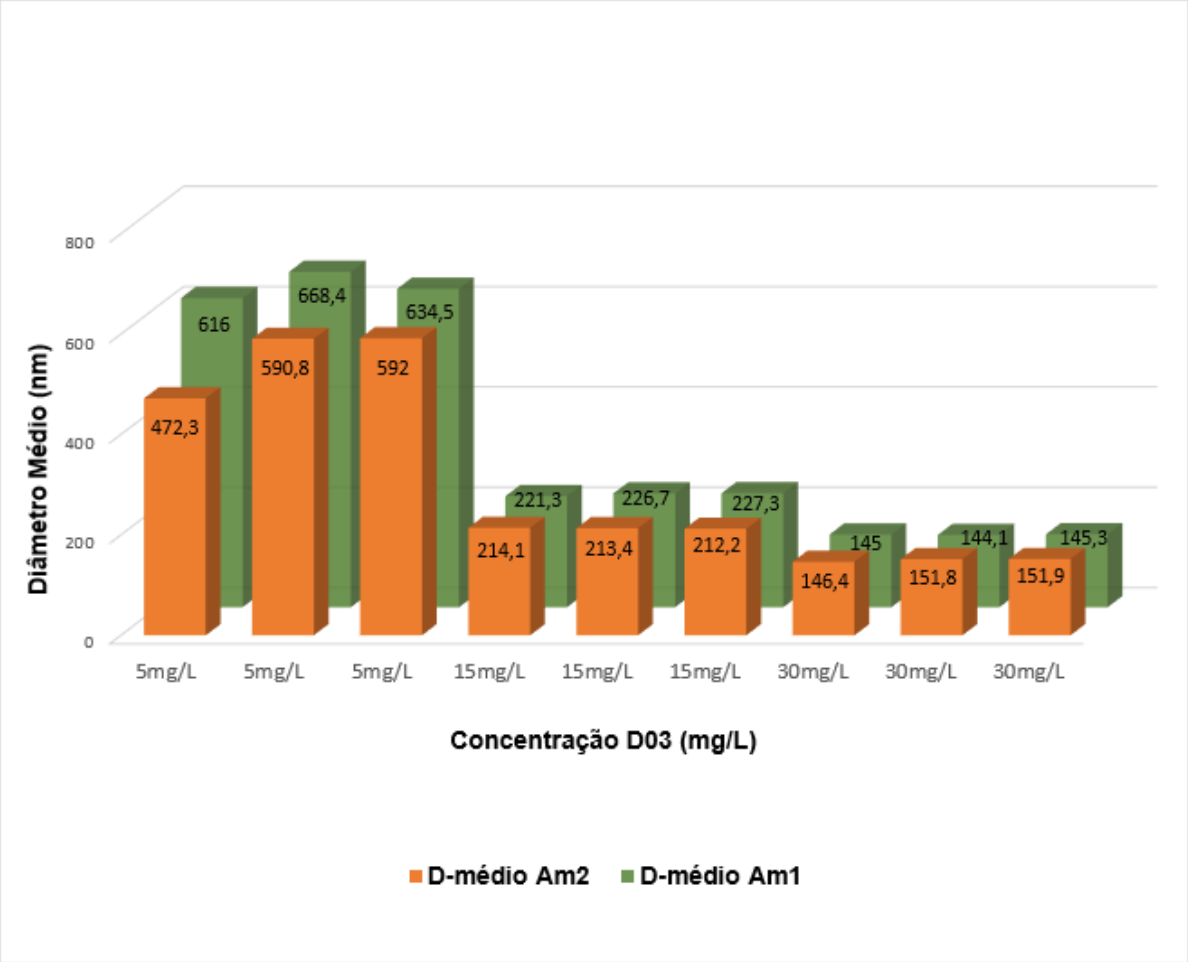

Figura 62 - Diâmetro médio de tamanho de partícula por concentração - D03 e 2mg/L de ferro

Na Figura 62 nota-se também uma pronunciada redução de tamanho entre os pontos de 5 e 15 mg/L, porém baixa variação entre 15 e 30mg/L. A concentração entre 5 e 15 mg/L de D03 pode corresponder à dosagem mais indicada para a água de um sistema de resfriamento com características semelhantes às da que foi utilizada nos estudos: água sintética contendo teor de ferro de até 2 mg/L. Vale lembrar que os testes de cromatografia iônica para amostras similares indicavam o máximo de eficiência de D03 com concentração entre 15 e 20mg/L.

4.6.2 Caso do Dispersante D04

O mesmo estudo foi realizado utilizando-se o dispersante D04, cujo tamanho de partículas médio apresentou também acentuada redução no diâmetro conforme aumentou-se a concentração aplicada. Como referência tomar-se-á os valores de diâmetro médio das amostras sem dispersante (branco). A Tabela 16 apresenta algumas medidas das amostras aplicadas, todas com PdI igual a 1,00:

Tabela 16 - Tamanho médio das amostras D04 sem dispersante (branco)

D médio (nm) - Branco	Intensidade
3676	100%
2808	100%
4355	100%
2516	100%

Como há uma grande variação nos diâmetros médios obtidos, é possível que haja partículas que apresentem diâmetros com faixas maiores que não foram observadas, dado o limite de detecção do equipamento (faixa de 5µm). Embora seja a água sintética com mesma composição, para esta batelada de D04 foram obtidos nos brancos diâmetros médios maiores que os brancos do teste do dispersante D03. É importante comparar os resultados do dispersante com seu respectivo branco. Além disso, pequenas precipitações podem ocorrer durante a leitura da amostra dentro do equipamento, devido à tendência de sedimentação de partículas no momento da análise.

As Figuras 63, 64 e 65 apresentadas a seguir exibem alguns exemplos de histogramas gerados para as amostras concentração de 5 mg/L, 15 mg/L e 30 mg/L, respectivamente. Observa-se novamente significativa redução de valor médio do tamanho das partículas a partir do deslocamento dos picos da direita para a esquerda.

Finalmente, na Figura 66, observa-se pouca redução de tamanho de partículas entre as concentrações 15 e 30 mg/L. Porém, diferentemente do observado com o produto D03, pode-se notar maior redução de tamanho médio da série Am1, com cerca de 2000nm na concentração de 5mg/L, e 210nm a 15mg/L. Tal resultado reforça o valor da concentração ótima em 10mg/L encontrado na cromatografia da Etapa I para a dosagem do dispersante D04, em sistema operando com solução contendo íons contendo teor de ferro de até 2 mg/L.

		Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 653,9	Peak 1:	810,1	78,7	239,0
Pdl: 0,646	Peak 2:	200,5	17,2	40,18
Intercept: 0,956	Peak 3:	5393	4,2	313,9
Result quality : Good				

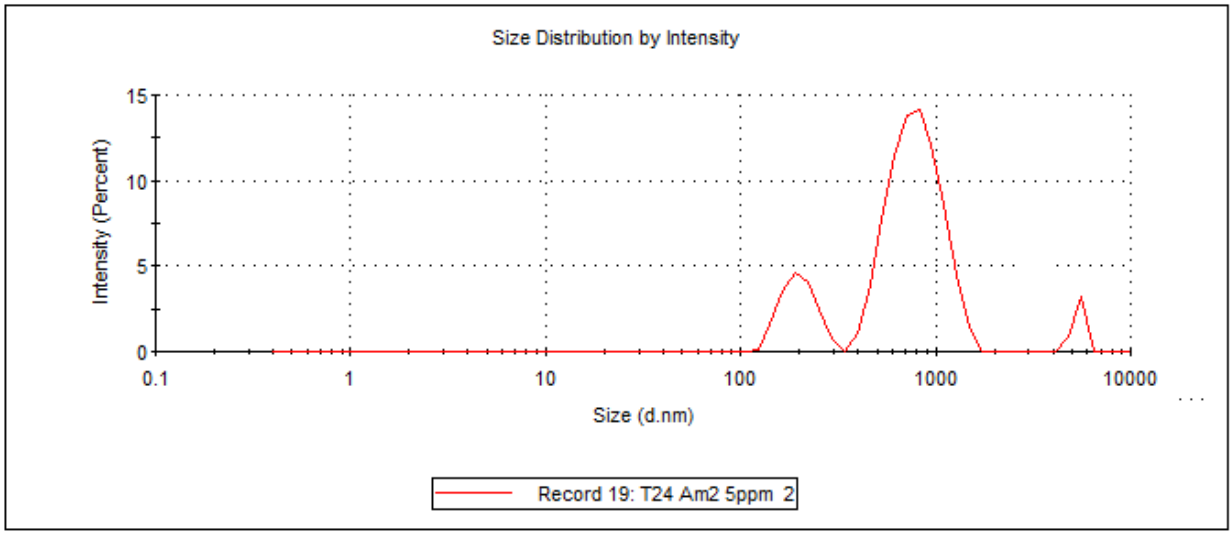

Figura 64 - Histograma de tamanho de partícula D04 - 5mg/L

		Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 204,0	Peak 1:	251,1	98,7	132,0
Pdl: 0,203	Peak 2:	4538	1,3	859,6
Intercept: 0,946	Peak 3:	0,000	0,0	0,000
Result quality : Good				

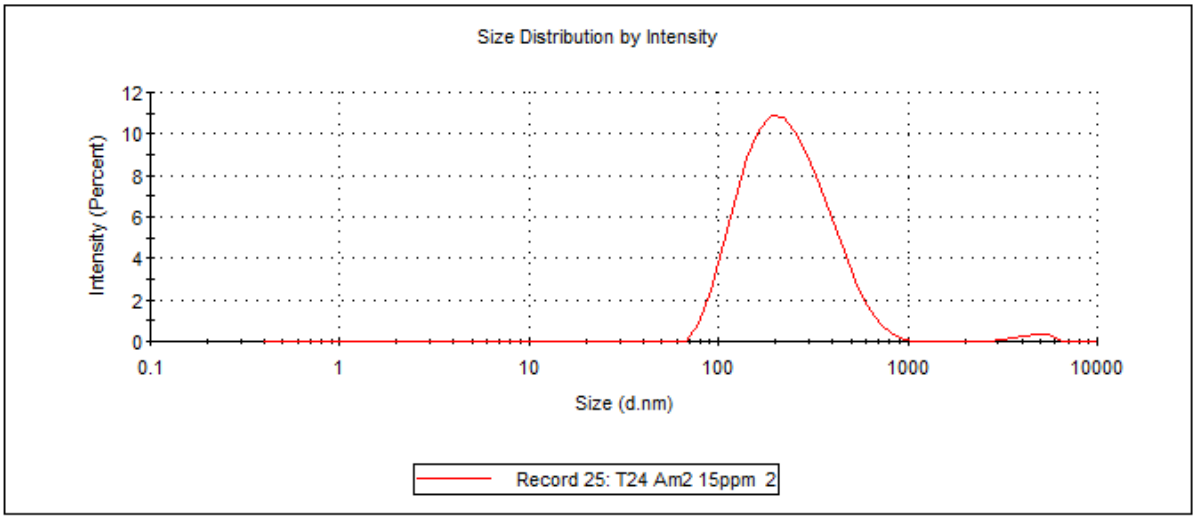

Figura 63 - Histograma de tamanho de partícula D04 - 15mg/L.

		Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 165,0	Peak 1:	185,0	99,3	76,34
PdI: 0,224	Peak 2:	36,80	0,7	6,833
Intercept: 0,946	Peak 3:	0,000	0,0	0,000
Result quality : Good				

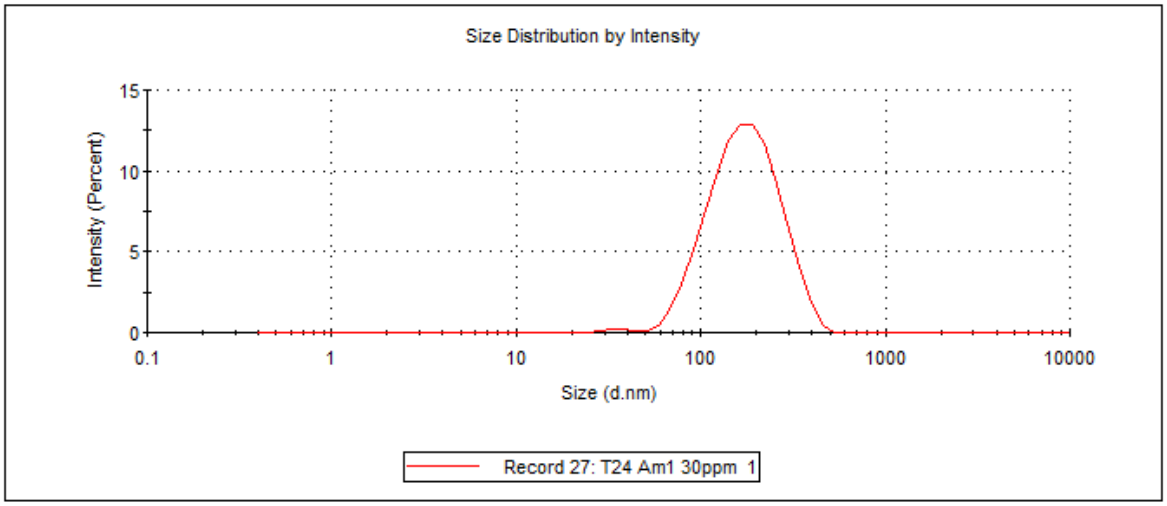

Figura 65 - Histograma de tamanho de partícula D04 - 30mg/L

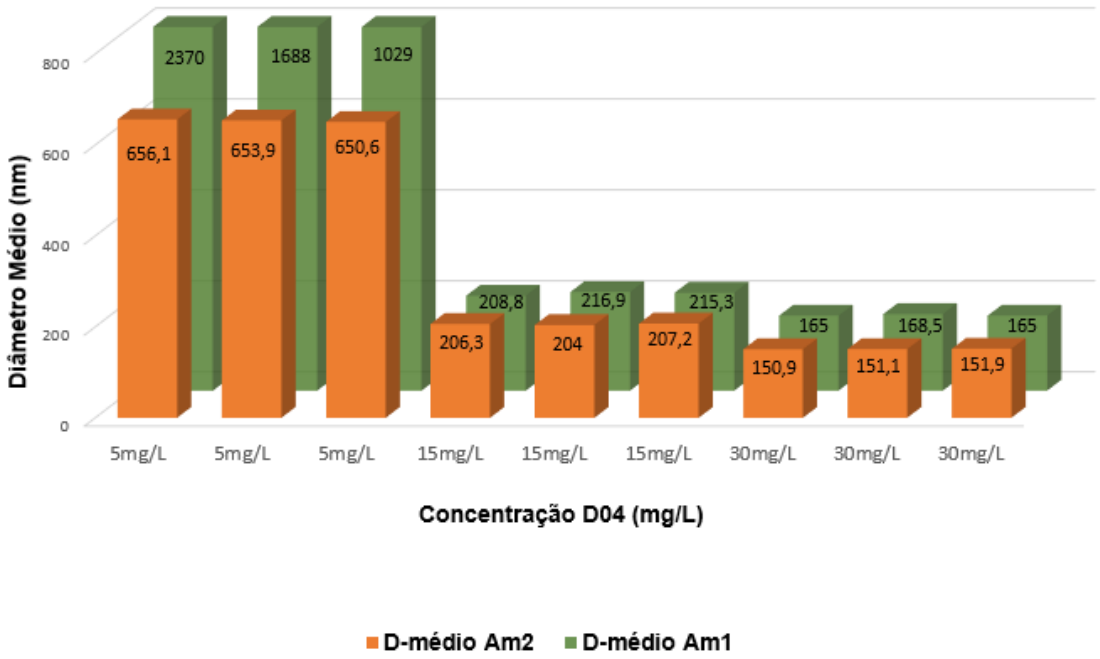

Figura 66 - Diâmetro médio de tamanho de partícula por concentração - D04 e 2mg/L de ferro

4.7 MATRIZ DE DESEMPENHO E RECOMENDAÇÕES

O presente estudo permitiu elaborar esta matriz de desempenho qualitativa dos dispersantes, na qual encontram-se agrupados alguns resultados obtidos na Etapa I, descrita na Tabela 17. Esta pode servir como modelo de recomendação na escolha do tipo de dispersante, em diversos cenários de tratamento.

Tabela 17 - Matriz de desempenho dos dispersantes

Dispersante	[Fe] 2mg/L	[Fe] e [Mn] 2mg/L
D01	**++**	**++**
D02	**+++**	**+++**
D03	**+**	**+**
D04	**+++**	**+++**
D05	**+++**	**+++**

Legenda: + fraco, ++ razoável, +++bom

Tendo como base os resultados acima, na Etapa II foi avaliada a atuação de um dispersante considerado “bom” (D04) e um dispersante considerado “ruim” (D03), mediante outras técnicas analíticas, como MEV e tamanho de partículas.

Em termos de tratamento de água de torre de resfriamento, recomenda-se a adoção de estratégias para a remoção de alumínio no pré-tratamento da água de reposição, e a inibição de corrosão, de modo a reduzir o teor de ferro presente, garantindo assim uma performance satisfatória dos dispersantes.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou diferentes dispersantes comerciais empregados no tratamento de águas de torres de resfriamento. A partir dos resultados obtidos, pôde-se concluir que é possível realizar um estudo comparativo com base nas metodologias apresentadas. O efeito do tipo de dispersante na inibição de formação de precipitados pôde ser comparado a partir de uma solução matriz contendo íons de interesse.

A Etapa I permitiu investigar a concentração ótima de cinco dispersantes comerciais, para sistemas com ferro e ferro-manganês, porém mediante uma concentração fixa de metais em solução de 2mg/L. Verificou-se que alguns dispersantes do tipo ácido acrílico (D02 e D04) foram mais favoráveis para reduzir a precipitação dos íons, assim como o terpolímero acrílico maleico sulfonado (D05), todos apresentando eficiência de 80% em concentrações a partir de 11mg/L. No entanto, para o dispersante D03, a inibição de precipitado apresentou baixo desempenho (60%), mostrando-se muito sensível à presença de ferro e ferro com manganês em solução.

A turbidez, quando aliada à cromatografia, demonstrou ser uma propriedade capaz de auxiliar a determinação da concentração ótima de dispersante a ser empregado.

Na Etapa II, tanto D03 e D04 se mostraram muito suscetíveis à presença de alto teor de alumínio, e D03 na combinação alumínio e ferro e na combinação dos três metais avaliados. Ou seja, o alumínio, na faixa de concentração de 2mg/L a 4 mg/L na solução aquosa sintética pode reduzir a ação do dispersante D03 de 77% para 20% e do D4 de 83% para 53%, comprometendo a eficiência destes produtos comerciais testados. Este efeito negativo ocasionado pelo alumínio é menos intenso na presença de ferro e relativamente mais brando para manganês em solução aquosa.

Na análise de MEV foi observada a formação de cristais, e notaram-se modificações causadas pela ação do dispersante, através do Efeito *Threshold*. As amostras sem metais apresentaram cristais mais arredondados, caracterizando assim uma melhor atuação dos dispersantes na ausência de metais.

Além disso, na análise de microscopia das amostras contendo ferro, alumínio e manganês, foi possível observar ações distintas dos dispersantes D03 e D04 quanto ao formato dos cristais apresentados, justificando assim os bons resultados do dispersante

D04 na maioria dos testes de inibição de incrustação realizados através da Cromatografia Iônica, bem como o fraco desempenho do D03.

Finalmente, na verificação de tamanho de partícula, tanto D03 quanto D04 obtiveram bons resultados em termos de perfil de redução de tamanho médio, com destaque para o D04 que reduziu de 3676nm no branco para 207nm na utilização de 15mg/L de dispersante, devido ao fato de sua concentração ótima ser menor que a do D03, conforme constatado na Etapa 1.

Portanto, a partir dos diversos cenários estudados neste trabalho, pode-se afirmar que o produto comercial D04, representando o grupo dos copolímeros à base de ácido acrílico, manteve-se como uma boa alternativa de dispersante para o tratamento de água de sistemas de resfriamento, com concentração ótima na faixa de 5,74mg/L a 10,4 mg/L para testes com ferro e ferro combinado com manganês na solução aquosa sintética e nas condições de concentrações de dispersantes avaliados.

Para concluir, as metodologias aplicadas neste trabalho são estratégias úteis para classificar os dispersantes comerciais, bem como para sugerir melhorias no tratamento de água de resfriamento visando reduzir a formação de incrustações e corrosões associadas dentro de sistemas de de resfriamento, tais como torres e seus acessórios, tubulações envolvidas e equipamentos de troca térmica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar o potencial Zeta das amostras, em especial nos casos com acentuada queda de eficiência da %inibição, como nas amostras do sistema [Fe] e [Mn], no ponto de 15mg/L, bem como em alguns pontos de 30mg/L;

- Avaliar individualmente a tensão superficial de cada dispersante em diferentes concentrações aquosas. Verificar se excede a concentração micelar crítica e se há formação de micelas, o que justificaria a redução da %inibição em concentrações de dispersantes acima de 15mg/L.

- Quanto à análise de distribuição de tamanhos de partícula, recomenda-se explorar outras faixas de tamanho (maiores), a fim de contribuir para a análise das amostras de branco e de concentração de 5mg/L., cujos tamanhos médios apresentaram maior variação entre si;

- Seria interessante explorar a sinergia destes dispersantes, pois estes se comportam de maneira diferente depedendo do meio. Sugere-se a mistura de produtos com características diferentes, visando aumentar a %inibição de precipitado

- Investigar e validar com mais dados a variação de turbidez das amostras como potencial parâmetro indicativo de %inibição de dispersantes.

- Utilizar outras técnicas analíticas como impedância eletroquímica (cronoamperometria), espectrometria através de método do cloreto estanhoso, ou trasmitância por UV para estudar o fenômeno da dispersão.

- Caracterização dos produtos comerciais: avaliar possível degradação dos dispersantes com técnicas como TGA (análise termogravimétrica) e infravermelho.

REFERÊNCIAS

Al-ROOMI, Y. M., HUSSAIN, K.F., Al-RIFAIE, M. Performance of inhibitors on CaCO3 scale deposition in stainless steel & copper pipe surface. **Desalination**, v 375, p. 138-148, 2015.

AMJAD, Z.; KOUTSOUKOS, P. G. Evaluation of maleic acid based polymers as scale inhibitors and dispersants for industrial water applications. **Desalination**, v. 335, p. 55-63, 2014.

AMJAD, Z.; ZUHL, Robert W.;The Influence of Water System Impurities on the Performance of Deposit Control Polymers as Particulate Dispersants. **Association of Water Technologies, Inc. Annual Convention**, 9 to 13 October, Dallas, TX, 2001.

CABRAL, U.S.; Avaliação da proteção do inibidor de corrosão através do estudo comparativo entre o sinergismo do Zn+2 e Ca+2, com o ácido hidroxietilideno difosfônico; **Dissertação de Mestrado, COPPE/PEMM/UFRJ,** Rio de Janeiro, 2008.

CALISTER JR., W. D.; Ciência e Engenharia de Materiais, uma Introdução. **Editora LTC,** 5ª Ed, Rio de Janeiro, 2002.

CIRONE, C.; Shen, C.; JACOBI, A. M.; WANG, X.; Fouling of Enhanced Tubes for Condensers used in Cooling Tower Systems: a Literature Review. **Applied Thermal Engineering**, Vol. 79, 2015.

Di FELIPPO, M.; Cooling Tower Water Quality Parameters for Degraded Water. California Energy Commission, **PIER Energy-Related Environmental Research**, 2006. CEC-500-2005-170.

ECKENFELDER, W. W.; ENGLANDE, A. J.; FORD, D.L.; **Industrial Water Quality**; Mc Graw-Hill, quarta edição, 2008.

FU, C.; ZHOU, Y.; HUANG, J.; XIE, H.; LIU, G.; WU, W.; SUN, W.; Control of Iron(III) Scaling in Industrial Cooling Water Systems by the Use of Maleic Anhydride–Ammonium Allylpolyethoxy Sulphate Dispersant; **Adsorption Science & Technology,** Vol. 28, No. 5, 2010

GONDIM, N. M. G.; Alternativas para a redução do consumo de água e energia em Sistemas de Água de Resfriamento e Geração de Vapor em Refinarias de Petróleo do Brasil. **Dissertação de Mestrado do Programa de Engenharia Ambiental (PEA)**, Escola de Química e Escola Politécnica, UFRJ, Rio de Janeiro, 195 f., 2014.

REBESCHINI, J.; Avaliação de Aditivos Químicos para Dissolver Incrustação Inorgânica de Sulfato de Bário em Poços de Petróleo. **Dissertação de Mestrado** da Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências – Comissão de Programa Multidisciplinar de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 136 f., 2010.

HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. Princípios de Análise Instrumental. 6 ed, São Paulo, **Ed. Bookman**, 2009.

KAVITHA, A L.; VASUDEVAN T., PRABU, H.G.; Evaluation of synthesized antiscalants for cooling water system application. **Desalination**, v.268,p. 38-45, 2011.

NISHIDA, I.; OKAUE, Y.; YOKOYAMA, T.; The inhibition abilities of multifunctional polyelectrolytes for silixa scale formation in cooling water systems: Role of nonionic functional group. **Jornal of Colloid and Interface Science**, v. 360, p.110-116, 2011.

MIRRE, R. C.; YOKOYAMA, L.; PESSOA, F. L. P.; Reúso de Água em Processos Químicos: Modelo Integrado para Gerenciamento Sustentável, 1 ed, Rio de Janeiro, **Ed. Annris**, 2015.

MARIANO, J.B., Impactos ambientais do refino de petróleo, Rio de Janeiro: **Ed. Interciência**, 2005.

MAGIC NET 3.2, software da Metrohm para cromatografia iônica. Maiores detalhes em https://www.metrohm.com/en/support-and-service/software-center/magic-net/, acessado em 17 de janeiro de 2018

MONTEIRO, J. P.; MAGRINI, A.; SZKLO, A. S.; NUNES, R. T. S., Gerenciamento de Águas na Indústria de Refino de Petróleo. **Revista Meio Filtrante,** ed. 29, 2007.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEER (NACE) 11106, **Monitoring and Adjustment of Cooling Water Treatment Operating Parameters**, 2006.

NATIONAL FIRE PROTECTION ASSOCIATION (NFPA) 214, **Standard on Water Cooling Towers**, 2016.

NEVES, D. L. C.; TEIXEIRA J. C. G.; ANDRADE, C. A.; JAMBO, H. C. M.; ROCHA, M. S., Falhas em tubos de Caldeiras por Mecanismo de Corrosão Cáustica. **6° COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Materiais e 22° CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão**, Salvador, Bahia, 2002

NUNN, R. G.; Water Treatments Essentials for Boiler Plant Operation,1a ed, New York, **Ed. McGraw-Hill**, 1997.

PONCE-ORTEGA, J. M.; SERNA-GONZÁLEZ, M.; JIMÉNEZ-GUTIERREZ, A.; Optimization model for re-circulating cooling water systems. **Computers and Chemical Engineering,** v. 34, p.177-195, 2010.

RICHTER, C. A.; Água Métodos e Tecnologia de Tratamento. **Ed. Blucher**, 1ª Ed, 352 f., 2009

SANTOS, F. R. A.; Contactores com membranas para transporte de ozônio em sistemas gás/líquido para o tratamento de águas e efluentes. **Tese de Doutorado em Programa de Engenharia Química/COPPE, UFRJ,** Rio de Janeiro, 130 f., 2015.

SILVA, V. N.; Estudo do Comportamento de Biocidas Alternativos ao Cloro na Presença de Inibidores de Corrosão Aplicados em Sistemas de Resfriamento Industrial; **Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de**

Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 94 f., 2013.

STANDISH, M. Ground up: Designing New Polymers for Independent Water Treatment Companies; **AWT Annual Convention**, Texas, 2014

STATISTICA, software da Statsoft, utilizado nas análises estatísticas. Maiores detalhes em http://www.statsoft.com/Products/STATISTICA-Features, acessado em 17 jan 2018

SPINELLI, L.; Avaliação da Compatibilidade Química de Aditivos Poliméricos usados na Indústria de Petróleo; **Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas, UFRJ,** Rio de Janeiro, 163 f., 2005.

VANELLI, C. A.; Conservação de água em refinaria de petróleo: o caso da REVAP. **Dissertação de Mestrado do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Energia, Universidade Federal de Itajubá**, Minas Gerais, 151 f., 2004.

VEIGA, A. A.; Estudo do Efeito Biocida do Cloro e do Peróxido de Hidrogênio em Sistemas de Resfriamento com Reúso de Efluente como Água de Reposição. **Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos,** Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 286 f., 2010.

7 ANEXO A

Análise estatística do Planejamento A

Realizou-se uma análise de variância com todas as interações entre os fatores, considerando todas as ordens, se verificando que a curvatura e a interação simultânea dos três fatores não eram estatisticamente significativas, considerando um nível de confiança de 95% (p-level < 0,05). O coeficiente de determinação R^2 foi de 0,84828 e o R^2 ajustado 0,77243. Tais resultados permitem definir que o modelo é capaz de descrever as variáveis em questão; entretanto,

Tabela A.1 – Análise de variância dos resultados do planejamento A sem a interação não significativa. ANOVA; R-sqr=0,84828; Ajustado: 0,77243

Dispersante D03 – ANOVA – Rsqr = 0,84828; R Ajustado = 0,77243					
Fatores	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	p
Bloco	14,55	1	14,548	0,7566	0,433484
(1) Ferro	2784,15	1	2784,145	144,7936	0,000273
(2) Manganês	1161,79	1	1161,787	60,4205	0,001477
(3) Alumínio	6000,05	1	6000,052	312,0417	0,00006
(1)*(2)	7,45	1	7,453	0,3876	0,567298
(1)*(3)	1264,87	1	1264,869	65,7814	0,001257
(2)*(3)	10,73	1	10,726	0,5578	0,496656
Lack of Fit	1934,00	10	193,400	10,0581	0,019800
Puro Error	76,91	4	19,228		
Soma Quadrática	13254,49	21			

Outra análise que pode ser feita é através do teste F, ou seja, os valores de F calculado, apresentados na Tabela A.1, devem ser comparados com o valor de F tabelado (4,26), de acordo com o número de experimentos e grau de liberdade adotado. A relevância de um fator é constatada quando o valor de F calculado for maior que o valor de F tabelado, o que se verificou neste estudo.

Buscando legitimar se o modelo se adequava aos dados experimentais, verificou-se a normalidade dos resíduos. A Figura A.1 representa a probabilidade normal dos resíduos, que permite definir como satisfatória a adequação do modelo.

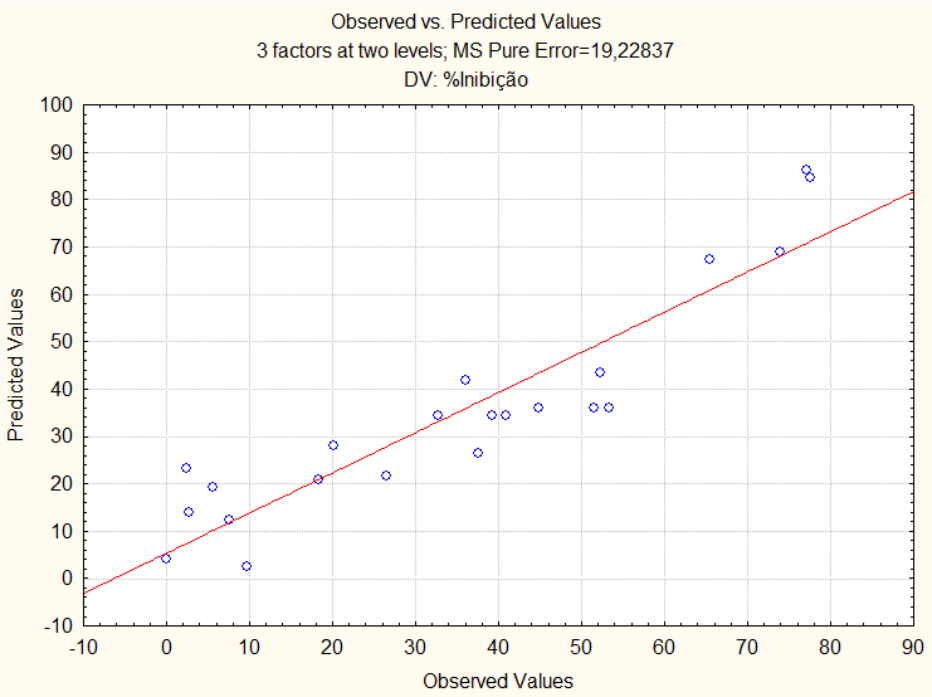

Figura A.1 - Probabilidade normal de resíduos

Outro teste realizado no intuito de verificar a adequação do modelo é a homogeneidade da variância, que pode ser observada na Figura A.2. Os resultados sugerem que a variância não apresenta uma distribuição totalmente homogênea.

A Figura A.3 apresenta um histograma, com análise quantitativa (Shapiro-Wilk, Kolgomorov-Smirnov) para verificação do modelo através do teste da normalidade dos resíduos. Para que a distribuição seja considerada adequada, o valor de p deve ser maior que 0,05. Considerando-se que o gráfico de probabilidade normal foi satisfatório, pode-se atribuir a baixa representação de distribuição no histograma ao tamanho do *n* amostral.

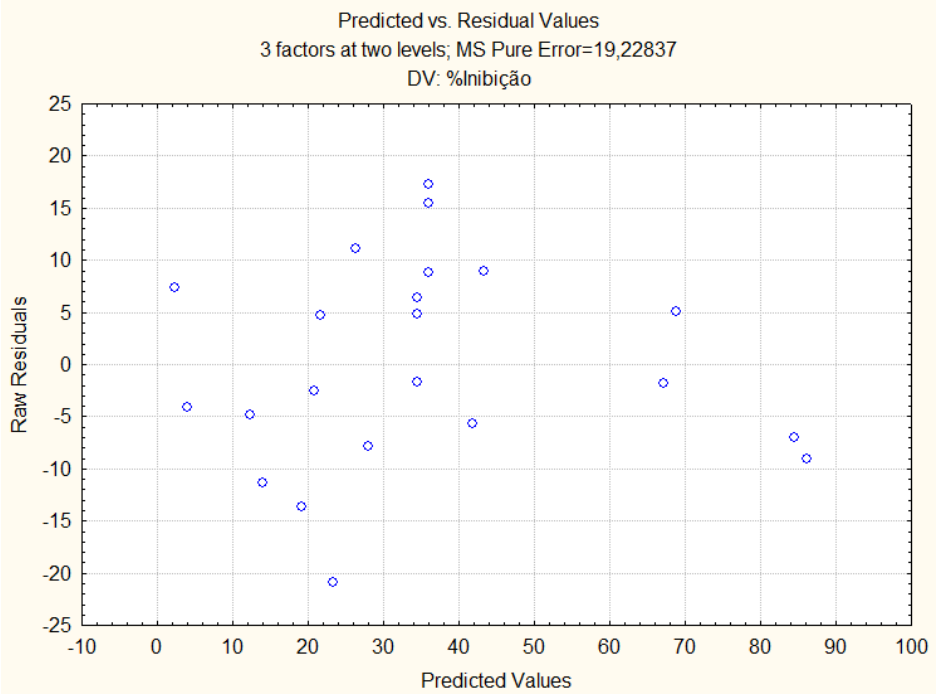

Figura A.2 – Resíduos brutos e valores previstos

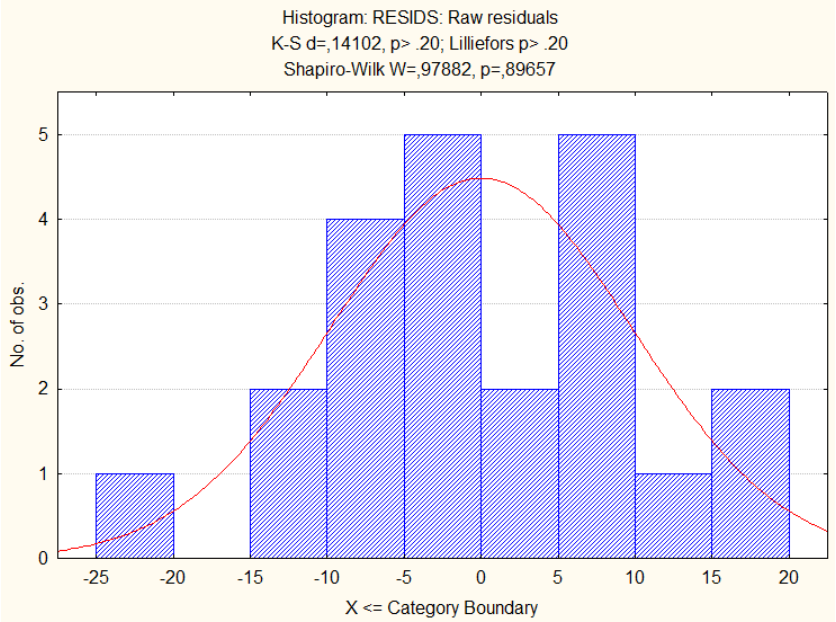

Figura A.3

De acordo com a Figura A.4, na ausência de alumínio, ferro e manganês ocorre uma %inibição alta (gráfico à esquerda). As retas não se cruzam, o que significa que não há interação significativa entre concentração [Fe] com a concentração [Mn]. O aumento de [Fe] por si só proporciona intensa redução %inibição (de 45 a 15%) mesmo na ausência de [Al]. Observa-se também que em maiores percentuais de alumínio

(gráfico da direita) ocorre uma acentuada queda do %inibição, para as soluções concentração máxima de [Fe] e sem [Fe], em alto ou baixa concentração de [Mn]. Nessa condição, conforme o gráfico à direita, ambos são muito afetados pela alta concentração de alumínio.

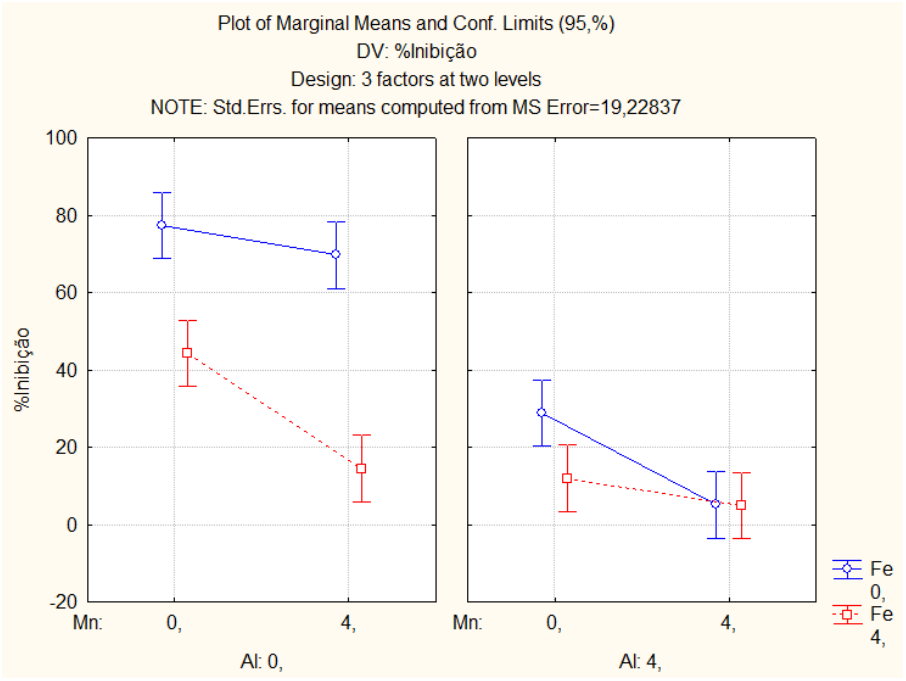

Figura A.4

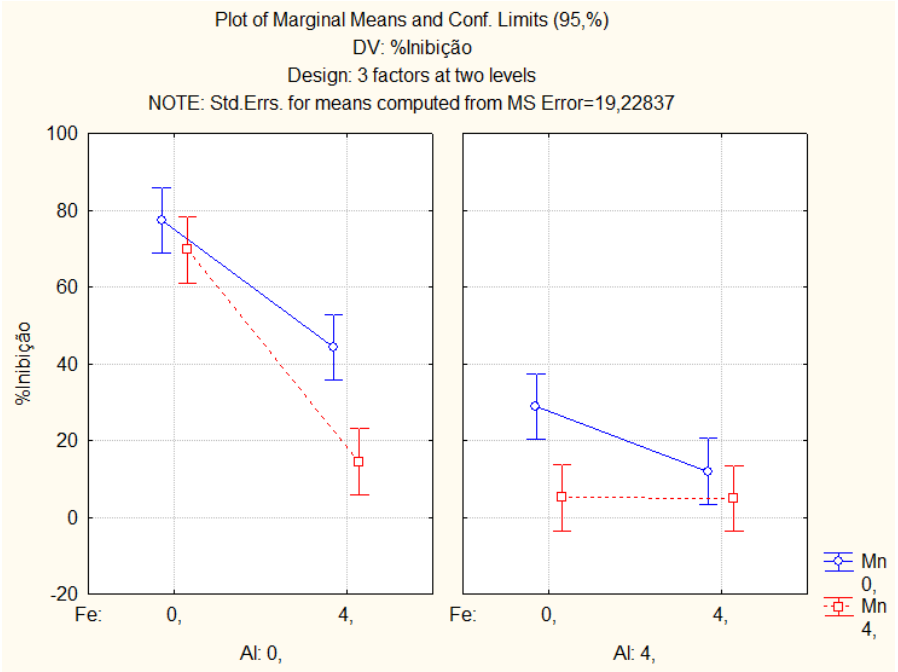

Figura A.5

Na Figura A.5 à esquerda, na ausência de alumínio, a variável concentração de [Mn] apresenta valores próximos de %inibição, seja em baixo ou alto teor de [Fe]. No gráfico da direita, aumentando a concentração de alumínio, nota-se uma queda brusca da %inibição pela variável [Mn]. Em condições extremas de [Fe] estas retas também se cruzariam, o que torna possível afirmar que os fatores interagem entre si.

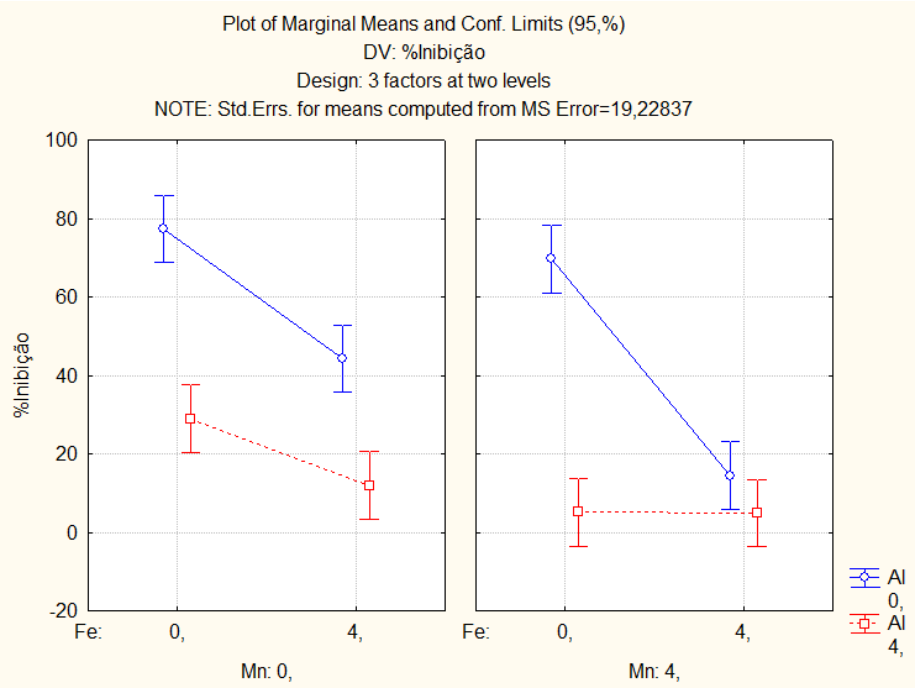

Figura A.6

Conforme observado na Figura A.6, a ausência de alumínio, ferro e manganês proporciona uma %inibição alta (gráfico à esquerda). As retas não se cruzam, o que significa que não há interação significativa entre concentração [Fe] com a concentração [Al], isto é, a redução de %inibição ocorre independentemente em ambos os casos. O aumento de [Fe] por si só proporciona intensa redução %inibição (de 78 a 49%) mesmo na ausência de [Al], representada pela reta azul. Observa-se no gráfico à direita, adicionando 4mg/L de manganês, ocorre uma acentuada diminuição do %inibição, para as soluções concentração máxima de [Fe] e sem [Fe], em alto ou baixa concentração de [Al]. Nessa condição, conforme o gráfico à direita, todas as soluções são afetadas pela adição de manganês (4mg/L), porém com diferentes intensidades. O excesso de manganês, quando avaliado isoladamente, não é tão prejudicial a %inibição, que decai de 78% (gráfico da esquerda) para 70% (gráfico da direita). Fica evidente que o efeito causado pela alta concentração de [Al] a %inibição é mais drástico: %inibição menor

que 20%. No aumento de concentração do [Mn] (gráfico da direita) as linhas quase cruzam, evidenciando a forte intercorrelação dos fatores [Fe] e [Al].

8 ANEXO B

Análise estatística do Planejamento B

Para o dispersante D04 realizou-se uma análise de variância com todas as interações entre os fatores, considerando todas as ordens, se verificando que a curvatura e a interação simultânea dos três fatores não eram estatisticamente significativas, considerando um nível de confiança de 95% (p-level < 0,05). Apenas um fator foi tido como estatisticamente significativo. O coeficiente de determinação R^2 foi de 0,7971 e o R^2 ajustado 0,67224. Tais resultados permitem definir que o modelo é capaz de descrever as variáveis em questão; entretanto, com certa limitação, dado o baixo valor do coeficiente de determinação.

Tabela B.1 – Análise de variância dos resultados do planejamento B

Dispersante D04 – ANOVA – Rsqr = 0,7971; R Ajustado = 0,67224					
Fatores	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	p
Bloco	14,13	1	14,128	0,02531	0,881304
Curvatura	23,08		23,075	0,04134	0,848806
(1) Ferro	4158,96	1	4158,960	7,45101	0,052462
(2) Manganês	1282,00	1	1281,998	2,29677	0,204224
(3) Alumínio	6681,43	1	6681,428	11,97015	0,025823
(1)*(2)	368,64	1	368,640	0,66044	0,462004
(1)*(3)	1,63	1	1,626	0,00291	0,959550
(2)*(3)	96,04	1	96,040	0,17206	0,699569
Lack of Fit	981,18	9	109,020	0,19532	0,980194
Puro Error	2232,70	4	558,174		
Soma Quadrática	15839,78	21			

Para este dispersante testado entraria no modelo apenas o coeficiente do termo em vermelho, com p< 0,005, significativo estatisticamente.

Continuando as análises, foi abordado o teste F, ou seja, os valores de F calculado, apresentados na Tabela B.2, devem ser comparados com o valor de F tabelado, de acordo com o número de experimentos e grau de liberdade adotado. A

relevância de um fator é constatada quando o valor de F calculado for maior que o valor de F tabelado, o que se verificou neste estudo.

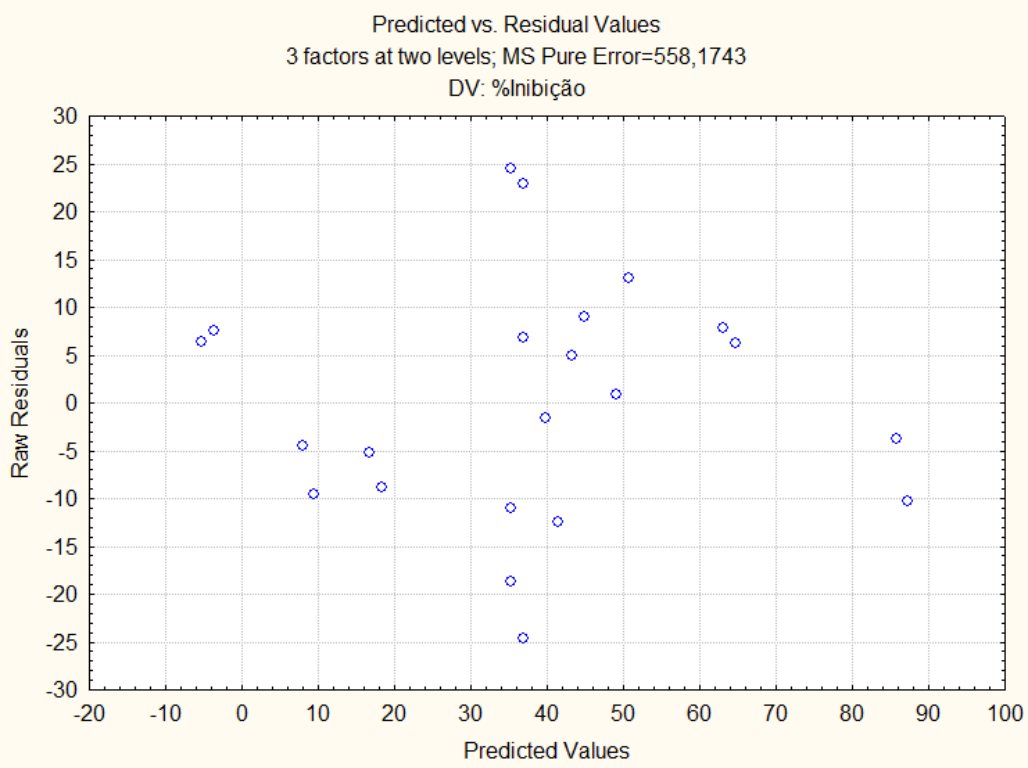

Figura B.1– Resíduos brutos e valores previstos

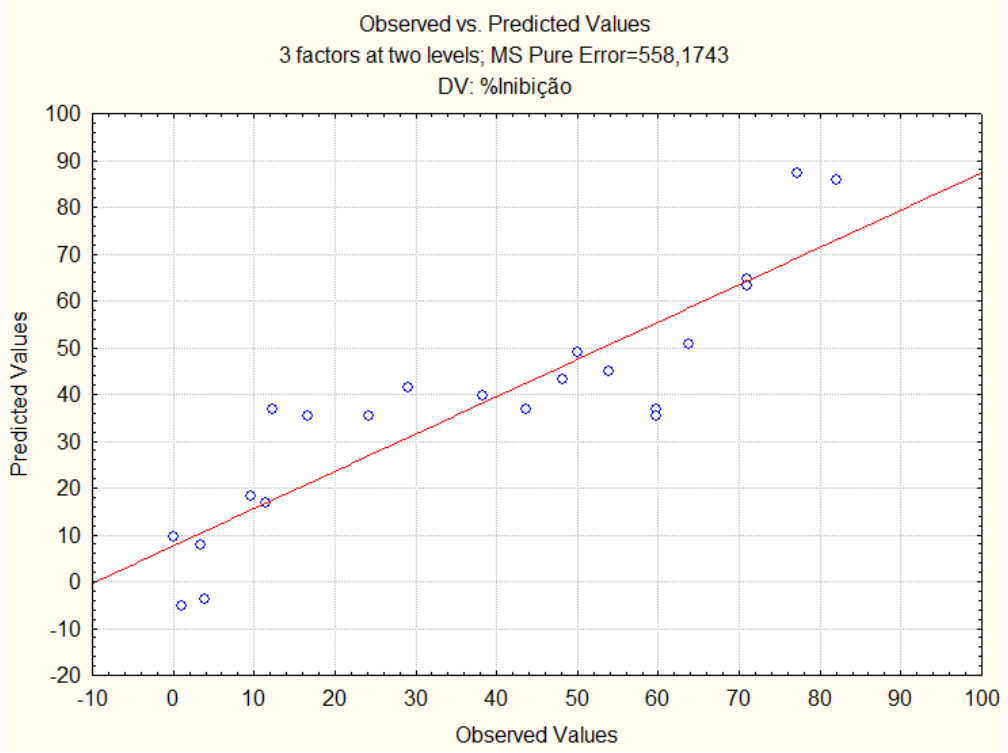

Figura B.2 - Probabilidade normal de resíduos

Com objetivo de verificar se o modelo se adequava aos dados experimentais, verificou-se a normalidade dos resíduos. A Figura B.1 representa a probabilidade normal dos resíduos, que permite definir como satisfatória a adequação do modelo, enquanto que a Figura B.2 mostra a probabilidade normal dos resíduos. Os pontos, no geral, apresentam-se próximos a reta, o que reforça a suposição da normalidade dos resíduos.

Foi realizado também o Teste de Shapiro, para confirmar a hipótese de normalidade dos resíduos. Para que a distribuição seja considerada adequada, o valor de p deve ser maior que 0,05. Através da análise do histograma, considerou-se que a distribuição dos resíduos segue um padrão normal.

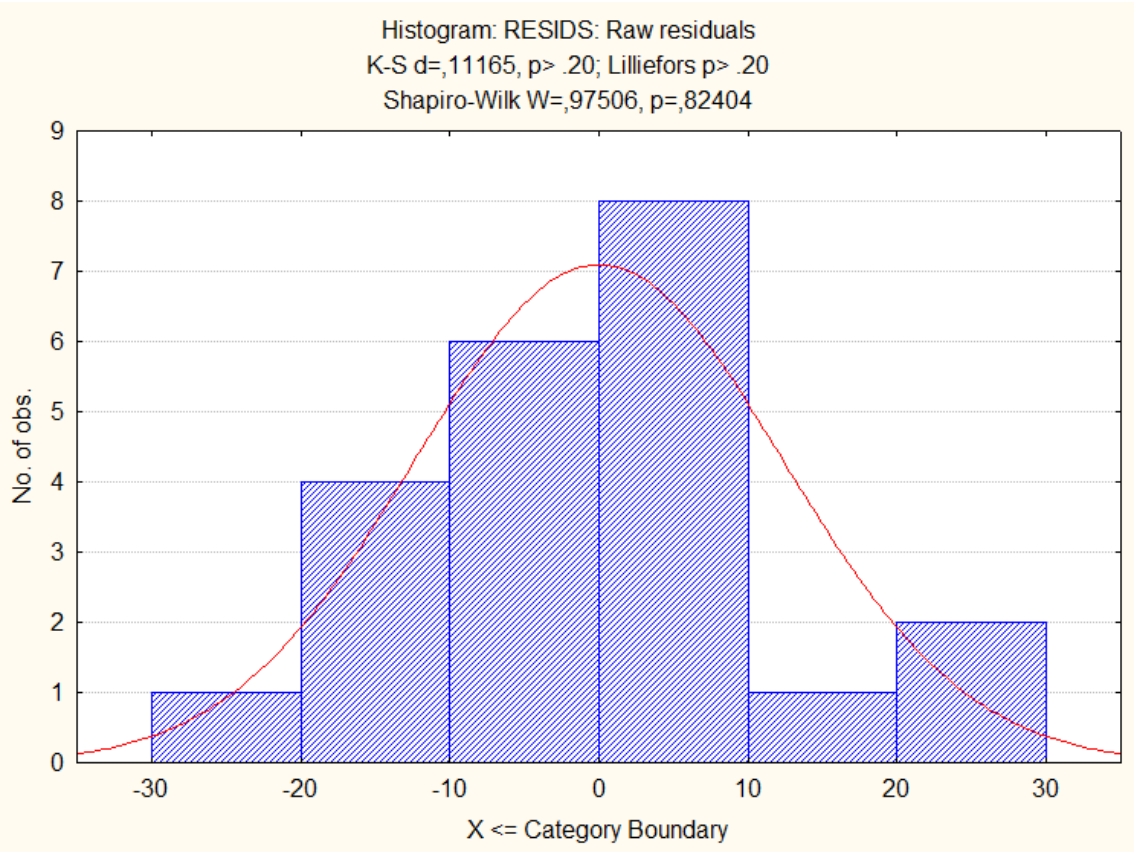

Figura B.3: Teste de Shapiro

9 ANEXO C

Matriz de procedimentos dos experimentos da Etapa I

Tabela C.1 - Procedimentos da Etapa I

Dispesante	Metodologia	Metal	Duplicata	Tempo de estufa	Fator de diluição	Teste de Turbidez
D01	Cromatografia de Cátions	Fe^{+3}	Não	23h	10:1 em água mili-q	Não
D02			Não	22h		Não
D03			Não	21h		Não
D04			Não	23h		Não
D05			Não	22h		Não
D01	Cromatografia de Ânions		Não	22h	5:1 em água mili-q	Sim
D02			Não	23h		Sim
D03			Não	21h		Sim
D04			Não	22h		Sim
D05			Não	22h		Não
D01	Cromatografia de Ânions	Fe^{+3} Mn^{+2}	Sim	24h	5:1 em água mili-q	Sim
D02			Sim	22h		Sim
D03			Sim	23h		Sim
D04			Sim	22h		Sim
D05			Sim	22h		Sim
D01	Cromatografia de Ânions	Fe+3 Al+3	Não	22h	5:1 em água mili-q	Sim