

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DE METODOLOGIAS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS
INDUSTRIAIS UTILIZANDO AGENTE CLORO**

Nicolas Draheim

Trabalho de Graduação
apresentado ao Departamento de
Engenharia Química da
Universidade Federal de São
Carlos.

Orientador: Prof.º Dr.º Antônio José Gonçalves da Cruz

São Carlos – SP

2020

BANCA EXAMINADORA

Trabalho de Graduação apresentado no dia 14 de dezembro de 2020 perante a seguinte banca examinadora:

Orientador: Antonio José Gonçalves da Cruz, DEQ/UFSCar

Convidado: Antônio Carlos Luperni Horta, DEQ/UFSCar

Professor da Disciplina: Rodrigo Béttega, DEQ/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Minha mais sincera gratidão a todos vocês.

RESUMO

Na busca por um método de maior eficiência de tratamento de águas industriais em torres de resfriamento na indústria em geral, o agente cloro é um sanitizante amplamente empregado, inclusive em aplicações para consumo humano. Porém devido a existência de vários métodos de obtenção do cloro livre na água, faz-se necessária uma análise mais a fundo de tais métodos. O presente trabalho objetiva, a partir de resultados de um estudo de caso realizado, analisar os agentes sanitizantes mais comuns em aplicação: gás cloro, hipoclorito de sódio e dióxido de cloro, suas vantagens e desvantagens, bem como a sua relevância no cenário de tratamento de água de torres de resfriamento. Por fim será proposto, a utilização de dióxido de cloro a partir de uma de suas rotas de obtenção com produção e aplicação *in loco* a partir de um gerador químico com entradas de clorito de sódio e ácido clorídrico. Esta proposta foi comparada com a aplicação de hipoclorito de sódio a partir de análises pré e pós geração de dióxido. Os resultados então foram analisados para uma consideração final sobre a escolha de agente para tratamento de água em torres de resfriamento. Concluiu-se que, após uma análise das condições operacionais e características do sistema, o dióxido de cloro mostrou ótimos resultados de aplicação no tratamento microbiológico de torres de resfriamento.

Palavras-chave: Cloro, torre de resfriamento, tratamento de água.

ABSTRACT

Looking for a more efficient method of industrial water treatment in cooling towers at general industries, the chlorine agent is a sanitizer widely used, including in applications for human consumption. However, due to the existence of several methods of obtaining free chlorine in water, a more in-depth analysis of such methods is necessary. The present work aims to study and, based on the results of a case performed, analyze the most common sanitizing agents in use: chlorine gas, sodium hypochlorite and chlorine dioxide, their advantages and disadvantages, as well as its relevance in the cooling tower treatment scenario. At last, it was proposed, the use of chlorine dioxide from one of its obtaining routes through on-site production and application from a chemical generator using inputs of sodium chlorite and hydrochloric acid. This work compared the application of sodium hypochlorite from pre- and post-generation of chlorine dioxide. Then the results were analyzed for a final consideration on the choice of agent for water treatment in cooling towers. It was concluded that, after the analysis of the operational conditions and characteristics of the system, the chlorine dioxide showed better results on the microbiology treatment in the refrigeration towers.

Key-words: Chlorine, cooling tower, water treatment.

SUMÁRIO

1	Introdução	8
2	Revisão bibliográfica	11
2.1	Torre de resfriamento	12
2.2	Microbiologia	17
2.2.1	Algas	17
2.2.2	Fungos	19
2.2.3	Bactérias	20
2.3	Tratamento microbiológico	22
2.3.1	Cloro	22
2.3.2	Ozônio	26
2.3.3	Permanganato de potássio	27
2.3.4	Quaternário de amônia	27
2.4	Aplicação de cloro	28
2.4.1	Gás cloro	28
2.4.2	Hipoclorito de sódio	32
2.4.3	Dióxido de cloro	36
2.5	Métodos de geração de dióxido de cloro	39
2.5.1	Gás cloro + clorito de sódio	39
2.5.2	Gás cloro aquoso + clorito de sódio	41
2.5.3	Ácido + clorito de sódio	42
3	Materiais e métodos	45
3.1	Água bruta	45
3.2	Água tratada	45
3.3	Perdas	45
3.3.1	Perda por arraste	45
3.3.2	Perda por evaporação	46
3.3.3	Perda por purga	46
3.3.4	Perda líquida	46
3.4	Reposição	46
3.5	Ciclo de concentração	46
3.6	Análises químicas	47

4 Resultados e discussão.....	48
5 Conclusão	57
6 Referências bibliográficas.....	58

LISTA DE FIGURAS

2.1 Esquema simplificado de torre de resfriamento	12
2.2 Tipos de torre de resfriamento	13
2.3 Esquema de torre de resfriamento de corrente cruzada	14
2.4 Esquema de torre de resfriamento contracorrente	15
2.5 Incidência de alga na estrutura de torre de resfriamento	18
2.6 Problemas de distribuição de água devido à matéria orgânica no recheio	19
2.7 Eficácia de compostos na destruição de <i>E. coli</i>	24
2.8 Curva de valores de CT para inativação de <i>Giardia</i> a 10 °C por cloro livre.....	25
2.9 Curva de valores de CT para inativação de <i>Giardia</i> no pH 7 por cloro livre	29
2.10 Formação de produtos sanitizantes a 20 graus Celsius.....	29
2.11 Tempo para sanitização de acordo com a dosagem.....	38
2.12 Esquema de produção de ClO ₂ a partir de gás cloro	40
2.13 Esquema de produção de ClO ₂ a partir de gás cloro aquoso	42
2.14 Produção de dióxido de cloro a partir de rota ácida	43
4.1 Fluxo de água de resfriamento simplificado	47
4.2 Esquema simplificado de aplicação de ClO ₂ gerado <i>in loco</i>	49
4.3 Instalação de gerador de dióxido de cloro <i>in loco</i>	50
4.4 Gráfico de comparação de ciclos e perda líquida no sistema	52
4.5 Petrifilm do crescimento microbiológico de amostra da bacia.....	53
4.6 Estimativa do tempo de retorno de investimento de gerador de ClO ₂	56

LISTA DE TABELAS

2.1 Condições de crescimento para algas.....	18
2.2 Condições de crescimento para fungos.....	20
2.3 Condições de crescimento para bactérias.....	21
2.4 Toxicidade do gás cloro ao sistema respiratório.....	31
2.5 Tabela de concentrações de hipoclorito de sódio comercial	34
4.1 Característica do sistema de torres de resfriamento.....	48
4.2 Características água bruta de alimentação	50
4.3 Dados coletados da bacia coletora do sistema de torre de resfriamento	51
4.4 Resultado de concentração do sistema de torre de resfriamento	52
4.5 Resultado de contagem microbiológica em amostra da bacia.....	53
4.6 Estimativa de custo da aplicação de hipoclorito de sódio + quaternário de amônia	55
4.7 Estimativa de custo da aplicação de dióxido de cloro + quaternário de amônia	38

1. INTRODUÇÃO

A água pode ser considerada um dos recursos indispensáveis para a vida humana, tanto na manutenção da própria existência, quanto no desenvolvimento da qualidade de vida. Desde a invenção do motor a vapor, tão importante quanto o combustível a ser utilizado, era o fluido responsável pela transferência energética; com isso a água, que já tinha seu uso amplamente conhecido na área agrícola, foi incorporada ao meio industrial, tendo seu portfólio de aplicações ampliado desde então.

Com o passar do tempo, a variedade de aplicações da água como insumo, possibilitou a construção de vários complexos industriais que a utilizavam tanto no estado de vapor, como no estado líquido. Porém, através dos anos, os equipamentos e estruturas, que necessitam de água, evoluíram e sua utilização, exigiam por sua vez, uma água de melhor qualidade, com características extremamente diferentes das encontradas em captações superficiais ou profundas (WHITE, 2010).

Tal necessidade, também foi observada após vários estudos de qualidade de água para o consumo humano, e, apesar das diferentes características entre consumo humano e industrial, a necessidade de processos de tratamento com o objetivo de adequação à qualidade dos equipamentos também passou a ser prioridade no âmbito industrial, assim como humano nas décadas finais do século XX (WHITE, 2010).

Nos dias atuais, a preocupação com o consumo de água em unidades industriais pode ser observada como uma prioridade na indústria, a partir de todos os relatórios de sustentabilidade publicados anualmente. Com este objetivo, o tratamento de água realiza importante papel na redução de captação de água e conseqüentemente maior qualidade no reuso deste insumo dentro das instalações.

O consumo de água em uma planta industrial, pode ser dividido basicamente em 4 subcategorias: Troca energética, consumo por processo, limpeza de equipamentos e consumo humano. Os dois últimos, tendem a ter uma participação reduzida no montante de água total, sendo os dois primeiros os maiores consumidores (CHEREMISINOFF, 1981).

Este trabalho foca na primeira categoria, água utilizada em processos de troca térmica, mais especificamente no tratamento de águas em torres de resfriamento, uma tecnologia aplicada em vários segmentos industriais. Este equipamento, individualmente, em alguns setores produtivos, pode ser um dos maiores consumidores de água captada superficialmente, gerando assim, a necessidade de um estudo mais detalhado de como aplicar técnicas de tratamento.

Para abordar os métodos de tratamento, será utilizado o agente cloro como aplicação comum, representado pelo gás cloro, hipoclorito de sódio e dióxido de cloro e, futuramente, também serão analisadas as rotas de produção do dióxido de cloro. Além disso, serão abordados, outros métodos de tratamento de água, cuja aplicação é encontrada em menor escala, tais como ozônio e permanganato de potássio.

Por fim, será realizado o estudo realizado da troca do agente hipoclorito de sódio aplicado pela instalação de um equipamento gerador de dióxido de cloro em uma planta de produção de etanol, açúcar e bioenergia do interior de São Paulo, analisando seus resultados analíticos e comparando suas características visuais. Também será realizada uma breve análise econômica da implementação do novo projeto de tratamento em comparação ao anterior.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O tema de tratamento de água data de vários séculos atrás, de povos mais antigos que perfuravam o solo na busca de água ou assentavam-se próximos a corpos hídricos. Porém, foi somente no século XVII, quando foram iniciados estudos sobre a qualidade de água consumida e estruturaram-se planos e projetos, para garantir o abastecimento das cidades em constante e rápida expansão. Em paralelo ao desenvolvimento de estudos químicos, o avanço da biologia e da medicina proporcionou a caracterização de agentes infecciosos cujo meio de transmissão é a água. A partir da segunda metade do século XIX, é quando se pode observar um grande avanço no estudo e determinação da qualidade de água como um fator de saúde pública (JOHNSON, 1978)

A primeira diferenciação determinada é a fonte de água, sendo ela de origem superficial, sendo proveniente de rios, lagos, lagoas e oceanos, ou de origem subterrânea, obtida da perfuração de poços. Essa separação deve ser realizada pois a susceptibilidade de patógenos encontrados em tais fontes, podem ser bem diferentes. Outras características também podem ser observadas, tais como a presença de minerais e compostos orgânicos, que, apesar de não terem efeito prejudicial à saúde, tornam o consumo de água desagradável do ponto de vista de odor, gosto e coloração. A partir dessa necessidade de aplicar um agente biocida para garantir a qualidade de água, foi que surgiram os primeiros estudos e aplicações do agente cloro (WHITE, 2010).

Foi, no início do século XX, que o tratamento de água com o cloro como agente biocida, começou a ser implementado na Europa e no Estados Unidos. Algumas epidemias, como as de Tifo e Cólera, tiveram sua origem no consumo de água contaminada, além de outras doenças em menor escala. Já na segunda metade do século XX, essas doenças já estavam catalogadas e o tratamento de água para consumo humano já possuía o cloro como agente sanitizante amplamente utilizado. Com o avanço das técnicas de tratamento de água potável, desenvolveu-se também, uma base de conceitos para o tratamento de águas industriais (WHITE, 2010).

A qualidade de água a ser atingida varia com o objetivo que ela possui dentro do processo e em qual equipamento ela será utilizada. Dependendo da aplicação e das condições de operação de um equipamento, a água adicionada pode sofrer uma ampla

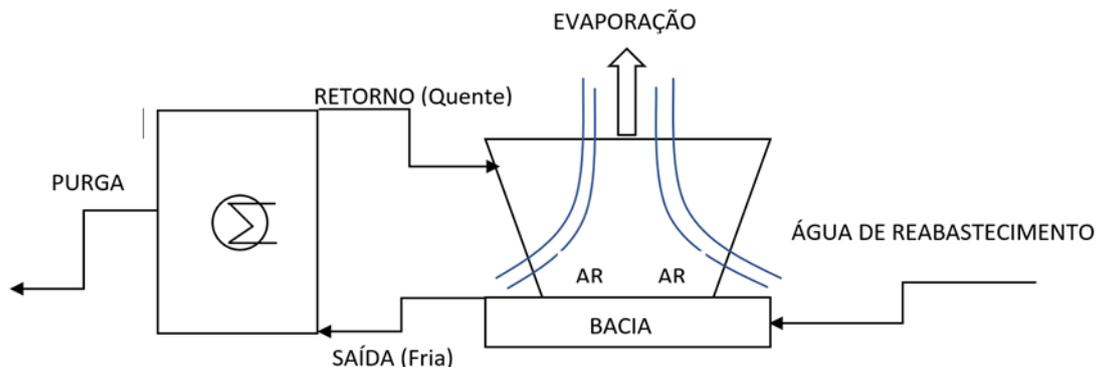
quantidade de pré-tratamentos (CHEREMISINOFF, 1981). Como o objetivo do presente trabalho é focar em sistemas que utilizam torres de resfriamento, serão abordados a seguir os tipos de tratamento mais encontrados, bem como seus pontos positivos e negativos.

2.1 Torres de resfriamento

Torres de resfriamento são equipamentos utilizados desde grandes estabelecimentos comerciais até grandes plantas industriais (TOMBERLIN, 2018). Reservada a mudança na capacidade de resfriamento, em ambos os casos, possuem o mesmo objetivo, retirar o excesso de calor da água que circula no sistema, disseminando este calor para a atmosfera.

A Figura 2.1 apresenta um esquema ilustrativo de funcionamento de uma torre de resfriamento.

Figura 2.1. Esquema simplificado de torre de resfriamento

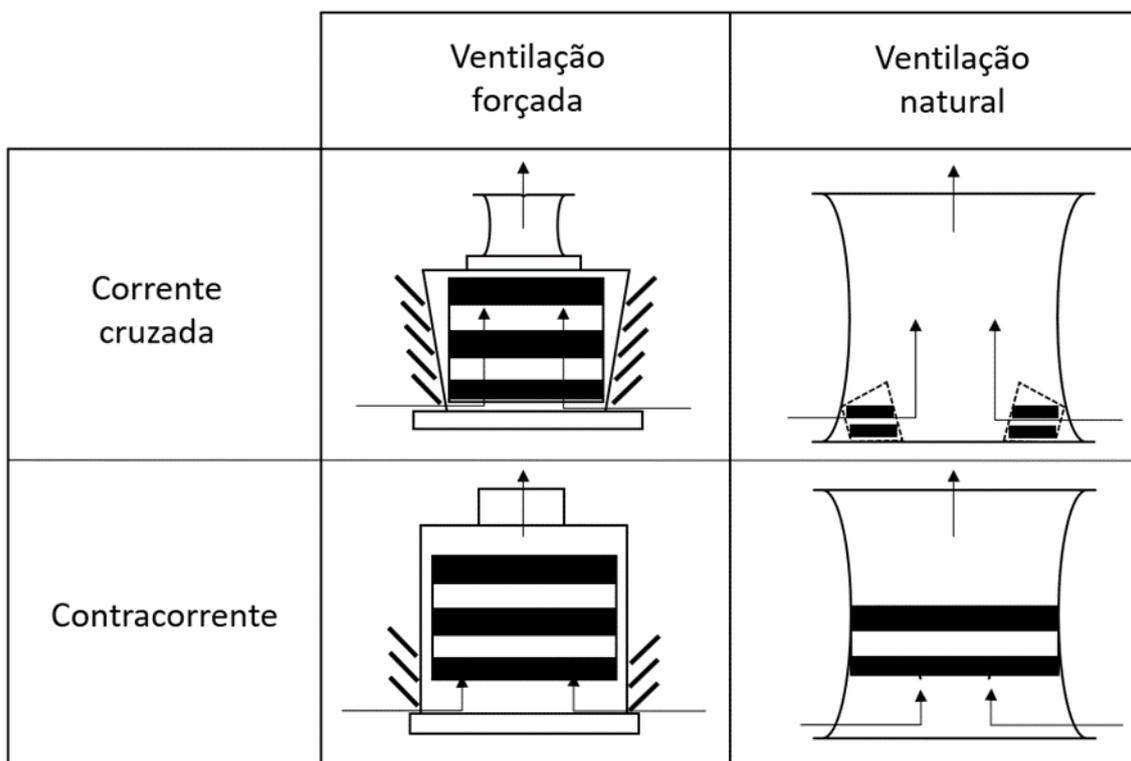


Fonte: Adaptado de Cheremisinoff, 1981

Observando a figura 2.1, é possível analisar, de forma simplificada, o princípio de funcionamento de um sistema de torre de resfriamento. Um equipamento de troca térmica envia seu fluido de resfriamento (água) à torre, onde o objetivo é ter a sua temperatura reduzida para então voltar ao trocador de calor. Na torre, por sua vez, há na parte

inferior, uma bacia de volume de água e na parte superior, um exaustor que puxa ar das laterais para o topo. Este movimento que o ar realiza, faz com que parte do volume de água quente entre em evaporação diminuindo assim a sua temperatura. Purga e reabastecimento são necessários para manter a quantidade de água idealmente com baixas oscilações do volume bem como suas características químicas (CHEREMISINOFF, 1981). Existem torres com diversas configurações de funcionamento, tipo de fluxo de ar, enchimento, pressão; porém sendo observado em todas, este princípio em comum (vide Figura 2.2).

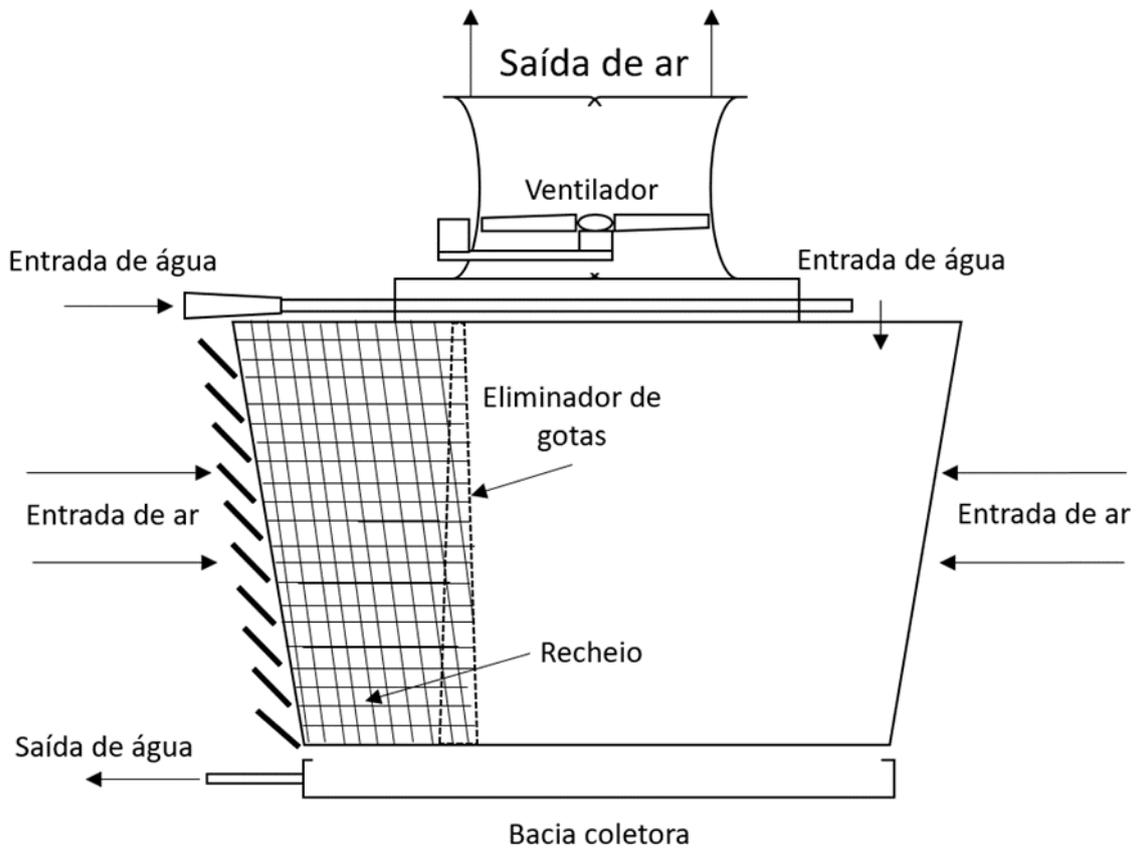
Figura 2.2. Tipos de torre de resfriamento.



Fonte: Adaptado de Cheremisinoff, 1981

Apesar dos diferentes tipos de torres de resfriamento, serão abordados os de fluxo mecânico, cujo princípio é o mesmo do sistema do estudo de caso do presente trabalho. As Figuras 2.3 e 2.4 ilustram os esquemas de cada um de forma mais detalhada, sendo separado em corrente cruzada e contracorrente.

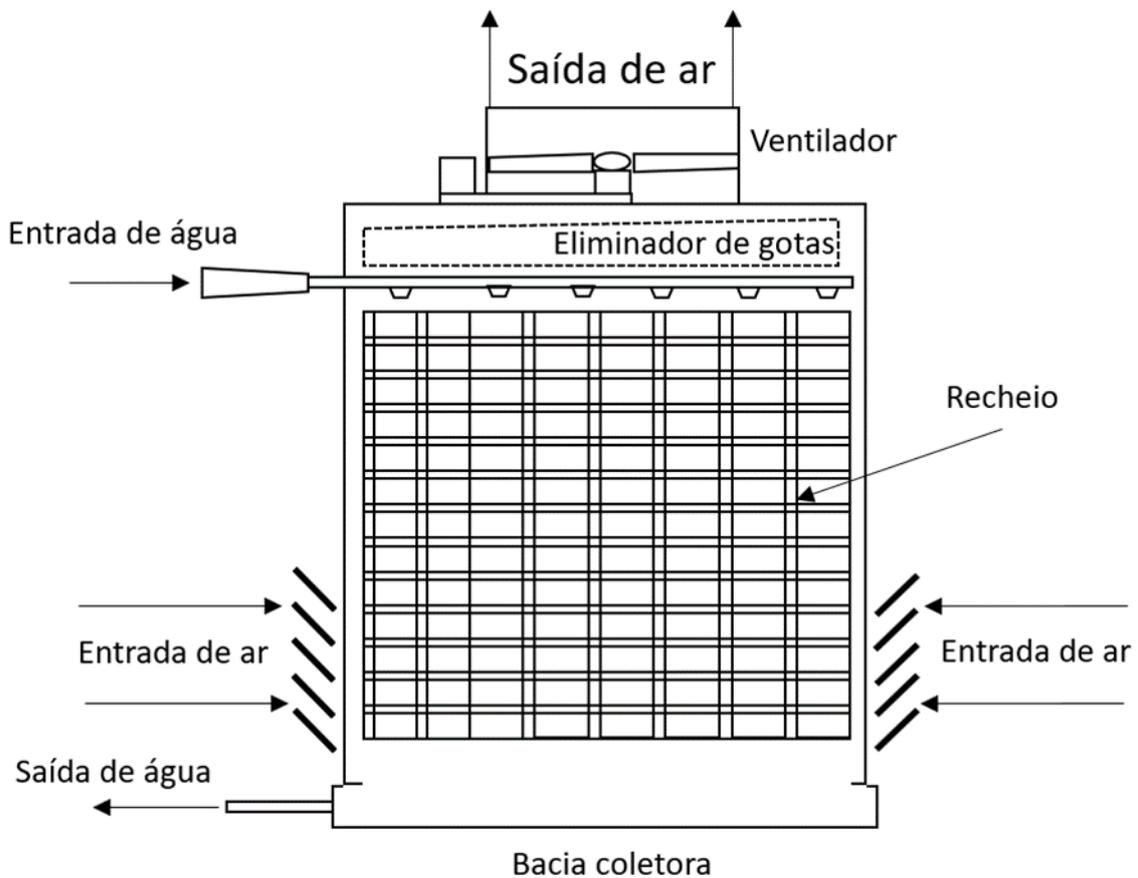
Figura 2.3. Esquema torre de resfriamento de corrente cruzada



Fonte: Adaptado de Cheremisinoff, 1981

Neste esquema da torre acima (corrente cruzada), é possível observar que o ar atravessa o recheio da torre entrando em contato com a água quente tendo direções diferentes (ar horizontal e água vertical). Já no exemplo ilustrado na Figura 2.4, nota-se que a corrente de ar e de água se encontram na mesma direção (vertical), porém com sentidos opostos (CHEREMISINOFF, 1981).

Figura 2.4. Esquema torre de resfriamento contracorrente.



Fonte: Adaptado de Cheremisinoff, 1981

Vale observar em ambos os esquemas, ilustrados nas Figuras 2.3 e 2.4, a presença de um anteparo após o contato da água com o ar, este é o eliminador de gotas, responsável por evitar o arraste de gotículas de água, reduzindo assim a necessidade de água de reposição. Vale ressaltar também que a presença de recheio nessas torres tem função de aumentar o rendimento do equipamento e evitar a necessidade de construção de torres de altura elevada. Por outro lado, como será visto a seguir, incrustações e entupimentos são problemas potencializados nestes casos (CHEREMISINOFF, 1981).

Com o objetivo de analisar os métodos de tratamento de água utilizado neste sistema, é necessário primeiramente compreender as situações mais comuns que ocorrem em torres de resfriamento. Carbonatos e sulfatos de cálcio, além de sódio e ferro são os sólidos dissolvidos encontrados em mais casos. Gases como dióxido de carbono, também são encontrados em maior quantidade. Também podem ser vistos sólidos insolúveis como

argila, terra e outros compostos orgânicos presentes no ambiente ao redor. E por último, observa-se que em determinadas condições, há um ambiente favorável para a proliferação de microbiologia. Os problemas mais comuns encontrados são: corrosão, incrustação, sólidos suspensos, microbiologia e vazamento de óleo (CHEREMISINOFF, 1981).

A corrosão em sistemas de torre de resfriamento pode levar à falha do equipamento, por comprometimento de parte da estrutura. Outra consequência, inclusive mais comum, é a deposição de material na tubulação do trocador de calor. Com a corrosão, ocorre a dissolução do metal estrutural que então é carregado através do conjunto de tubos do trocador de calor, causando uma perda de eficiência da troca térmica realizada. Métodos de tratamento mais comuns incluem aplicação de sequestrantes de oxigênio e de inibidores de corrosão (CHEREMISINOFF, 1981).

A incrustação observada em torres de resfriamento deriva da concentração da água no volume estático da bacia. Analisando o esquema de uma torre de resfriamento, é possível analisar que a evaporação gerada, diminui o volume presente na bacia, aumentando assim, a concentração dos sais solúveis. É importante lembrar que o volume estático, não significa que ele não tem movimento, mas sim que o volume deve ser mantido o mesmo através da reposição de água. A formação de depósitos ocorre com a precipitação e crescimento cristalino quando há água em contato com uma superfície metálica. Mesmo sais com solubilidade alta em água a temperaturas mais baixas, devido a variações de concentração, temperatura e pH, incrustações a partir de sais como carbonato de cálcio e fosfato de cálcio podem ocorrer. Também são comuns, problemas com partículas insolúveis na água que, devido à baixa agitação na bacia, aglomeram-se e por sua vez, depositam nas superfícies (CHEREMISINOFF, 1981).

Analogamente aos problemas observados com a corrosão, os depósitos criam uma superfície de baixa troca térmica comprometendo o rendimento do sistema de troca de calor. Os métodos de tratamento mais comuns encontrados podem ser divididos em dois simples: Condições operacionais ideais e aplicação de agentes dispersantes e surfactantes. As condições operacionais consistem em realizar a purga do volume de acordo com a necessidade para sempre haver uma concentração de sais solúveis abaixo do ponto de saturação. Outra condição ideal, é a agitação do volume na bacia; com a agitação previne-se o efeito de aglomeração de elementos não solúveis. Dispersantes e surfactantes têm como objetivo impedir a aglomeração de partículas através da criação de uma superfície

de carga semelhante. Uma vez não havendo aglomeração, a purga é responsável por retirar estas partículas e renovar o volume (CHEREMISINOFF, 1981).

O vazamento de óleo é o único problema que não pode ser controlado ou tratado de maneira preventiva, sendo necessária uma ação corretiva de renovação do volume de água utilizado no sistema de refrigeração (CHEREMISINOFF, 1981).

2.2 Microbiologia

Microrganismos estão presentes em todos os ambientes, porém o sistema de torres de refrigeração, de acordo com as características de cada biotipo, pode se tornar um ambiente favorável para o crescimento de certas culturas. A seguir, serão apresentadas características de cada tipo de microrganismo mais encontrado (SAMIMI, 2013).

2.2.1 Algas

Podem ser considerados como parâmetros básicos para crescimento de algas como sendo ar, água e sol (WHITE, 2010). Algas em torre de resfriamento podem acelerar o processo de corrosão além do acúmulo de compostos nitrogenados e sílica. Além dos problemas de origem química, também é possível observar o acúmulo de matéria orgânica criando um impedimento de fluxo de água e ar no sistema como pode ser observado nas figuras 2.5 e 2.6. A Tabela 2.1 apresenta as faixas de temperatura e pH necessárias para o crescimento (SAMIMI, 2013).

Tabela 2.1. Condições de crescimento para algas

Alga	Exemplo	Condições de crescimento	
		Temperatura (°C)	pH
Verde	<i>Chlorella</i>	30 - 35	5/5 - 8/9
	<i>Ulothrix</i>		
	<i>Spirogyra</i>		
Azul - Verde	<i>Anacystis</i>	35 - 40	6/5 - 8/9
	<i>Phomidium</i>		
	<i>Osillatoria</i>		
Diátomos	<i>Flagilaria</i>	17,7 - 35,6	5/5 - 8/9
	<i>Cyclotella</i>		
	<i>Diatorma</i>		

Fonte: Adaptado de Samimi (2013)

Figura 2.5. Incidência de alga na estrutura de torre de resfriamento.



Fonte: Acervo Pessoal

Figura 2.6. Problemas de distribuição de água devido à matéria orgânica no recheio



Fonte: Acervo Pessoal

2.2.2 Fungos

Para (SAMIMI, 2013) e (CHEREMISINOFF, 1981), um perigo em potencial, devido a presença de fungos no sistema, é o consumo de madeira, como fonte de alimento, que pode causar danos estruturais às torres de resfriamento. A Tabela 2.2 apresenta as condições de temperatura e pH para o crescimento de fungos.

Tabela 2.2. Condições de crescimento para fungos

Fungo	Exemplo	Condições de crescimento	
		Temperatura (°C)	pH
Ascomicetes	<i>Aspergillus</i>	0 - 37,8	2 a 8
	<i>Penicilium</i>		
	<i>Fusarium Alternaria</i>		
Levedura	<i>Torula</i>	0 - 37,8	2 a 8
	<i>Saccharomyces</i>		
Basidiomycota	<i>Poria Lenzites</i>	0 - 37,8	2 a 8
Efeito		Partes de cloro por milhão de partes de ar em volume	

Fonte: Adaptado de Samimi (2013)

2.2.3 Bactéria

Em sistemas de refrigeração, bactérias também são comumente encontradas. Apesar de ser possível determinar várias classificações para os organismos encontrados, são apresentados na Tabela 2.3 alguns dos mais importantes encontrados em torres de resfriamento (SAMIMI, 2013).

Tabela 2.3. Condições de crescimento para bactérias

Bacteria	Exemplo	Condições de crescimento	
		Temperatura (°C)	pH
Aerobic Sheath	<i>Aerobacter</i>	20 - 40	4 a 8
	<i>Aerogenes</i>		
	<i>Flavobacteriom</i>		
	<i>Proteus Vulgais</i>		
	<i>Pseudomonas Aeroginosa</i>		
	<i>Serratia</i>		
Aerobic Shielded	<i>Bacillus Mycoides</i>	20 - 40	5 a 8
	<i>Bacillus Subtilis</i>		
Aerobica Sulfurosa	<i>Tiobacillus</i>	20 - 40	0,6 a 6
	<i>Thio o Xdans</i>		

Fonte: Adaptado de Samimi (2013).

As bactérias em geral, quando estão em estado contínuo de crescimento e acumulação em um sistema de refrigeração, geram problemas de corrosão e sedimentação. Aliadas à presença de algas, produtoras de oxigênio por fotossíntese, a corrosão por bactérias é elevada e pode comprometer o funcionamento do equipamento (CHEREMISINOFF, 1981).

Existe um caso em especial a ser citado sobre bactérias, a *Legionella*. Segundo o Center of Disease Control (CDC), este tipo de bactéria, normalmente encontrado em ambientes de água doce pode se tornar um problema de saúde pública quando estes focos estão presentes em centros urbanos ou locais de grande circulação. Ainda segundo o CDC, a transmissão da *Legionella* é feita através do contato com a água contendo a bactéria. A absorção desta água contaminada seja por via oral, seja por via aérea, é o suficiente para contaminar o indivíduo. Com relação a torres de resfriamento, ingestão de água por via oral é algo de baixa probabilidade de ocorrer. Por outro lado, apesar da existência de anteparos para evitar a dispersão de gotículas para fora do sistema, torna o sistema de refrigeração um foco em potencial da doença (CDC, 2020).

2.3 Tratamento microbiológico

Apesar de a água utilizada no sistema de torres de resfriamento não ser adequada ao consumo humano, os problemas biológicos com algas, fungos e bactérias são semelhantes aos encontrados em estações de tratamento de água para consumo humano. Por consequência, o tratamento realizado, em ambas as situações, possui várias semelhanças, sendo, a principal delas, a presença do cloro como elemento sanitizante comum (CHEREMISINOFF, 1981) e (WHITE, 2010).

2.3.1 Cloro

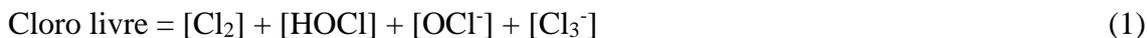
O cloro, como biocida, é uma excelente aplicação, devido a sua capacidade de destruir membranas de células bacterianas e a habilidade de destruir enzimas e proteínas de organismos mais complexos (WHITE, 2010)

Muito se discute sobre a descoberta do cloro. Existem registros desde a idade média, porém, é convencionalizado que a confirmação da descoberta foi feita por Karl W. Scheele, através da reação de dióxido de manganês e ácido hidrocloreídrico ou ácido muriático. Após Scheele, houve grande atenção ao gás produzido e durante décadas, foram estudados e conduzidos novos processos de produção do gás até, no final do século XIX, quando o processo eletrolítico foi estabelecido (WHITE, 2010).

No início do século XX, há registros de comunidades europeias que utilizam o cloro como agente sanitizante. Além do efeito biocida, viu-se que, o cloro reduzia efeitos de gosto e de odor na água, melhorando assim suas características para consumo. Porém, apesar destas características, foi somente na segunda metade do século, que, agências reguladoras e universidades estabeleceram métodos de análise e de aplicação eficiente do sanitizante (WHITE, 2010).

O primeiro conceito importante é o cloro livre. O cloro livre pode ser analisado como a soma das concentrações das espécies tendo o átomo de cloro nos estados de oxidação 0 e +1, os quais não estão combinados com amônia ou compostos orgânicos

nitrogenados (WHITE, 2010). A equação 1 representa os compostos considerados como cloro livre.



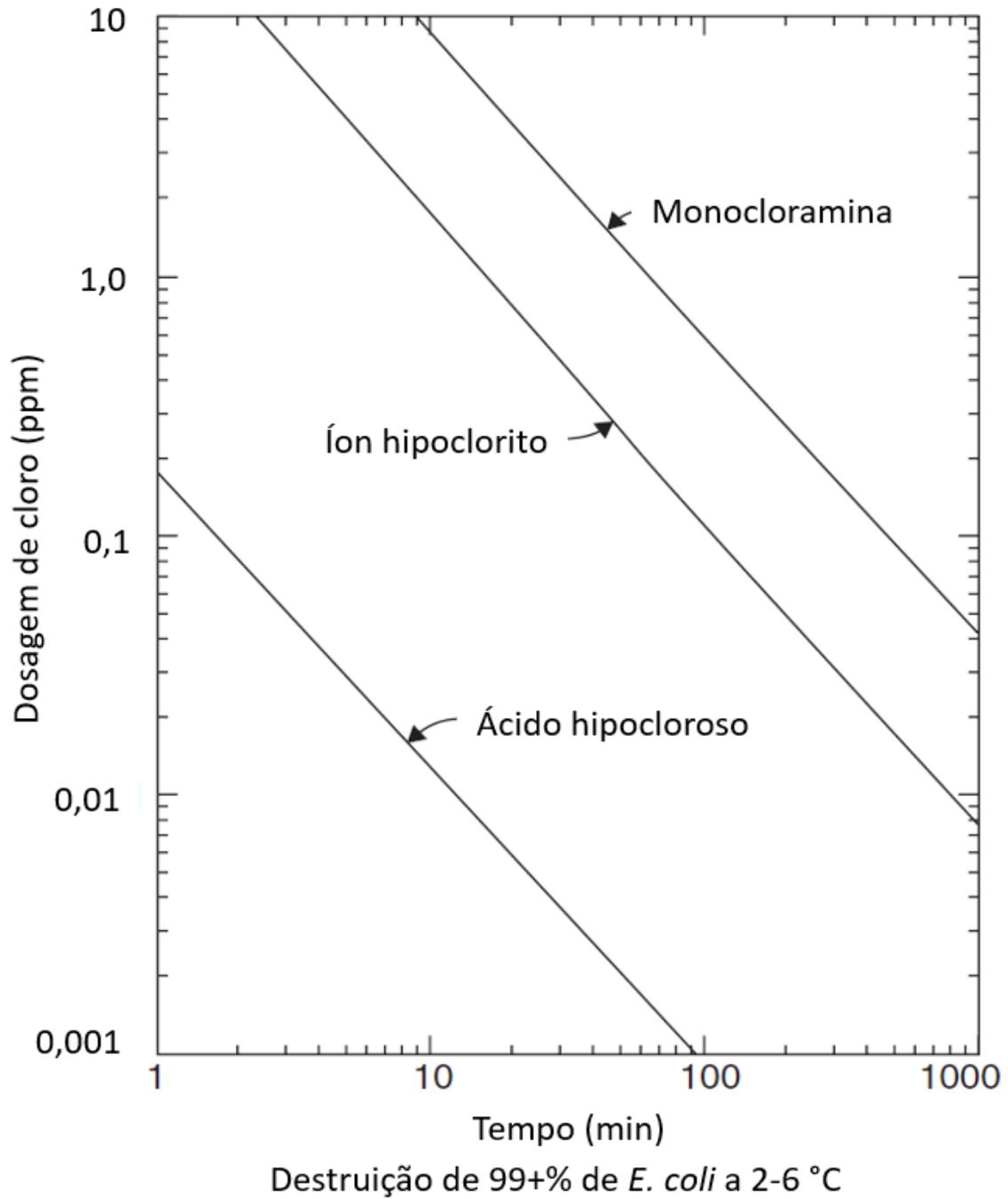
Quando dosado, o cloro livre considerado pode ser apenas a soma dos dois primeiros termos (Cl_2 e HOCl), já que os dois últimos não têm presença significativa em soluções concentradas. O cloro livre é o agente responsável por atacar as células e mecanismos de troca de energia dos organismos presentes na água (WHITE, 2010).

A EPA (Environmental Protection Agency) junto com outros pesquisadores, desenvolveu mais um conceito importante para o tratamento, o CT. O CT consiste na relação entre “C”, a quantidade de cloro livre residual após um tempo de contato definido e “T”, o tempo de contato quando pelo menos 90% do volume de água foi exposto ao cloro residual (EPA, 1999). Estes valores de CT ainda variam com a temperatura e pH do meio em que estão inseridos devido ao equilíbrio das reações 2 e 3 (WHITE, 2010).



Com o aumento de pH, ambas as equações tendem para maior formação de H^+ . Com isso, a diminuição de HOCl e Cl_2 , diminui o rendimento biocida do cloro. A temperatura, segundo o autor, possui efeito direto com a taxa de desinfecção. Indicando assim que quanto maior a temperatura, maior a taxa de desinfecção do cloro (CLARK et al., 1964). A figura 2.7 mostra a eficácia de cada íon no combate à bactéria *E. coli* em uma faixa específica de temperatura (2-6 °C).

Figura 2.7. Eficácia de compostos na destruição de *E. coli*.



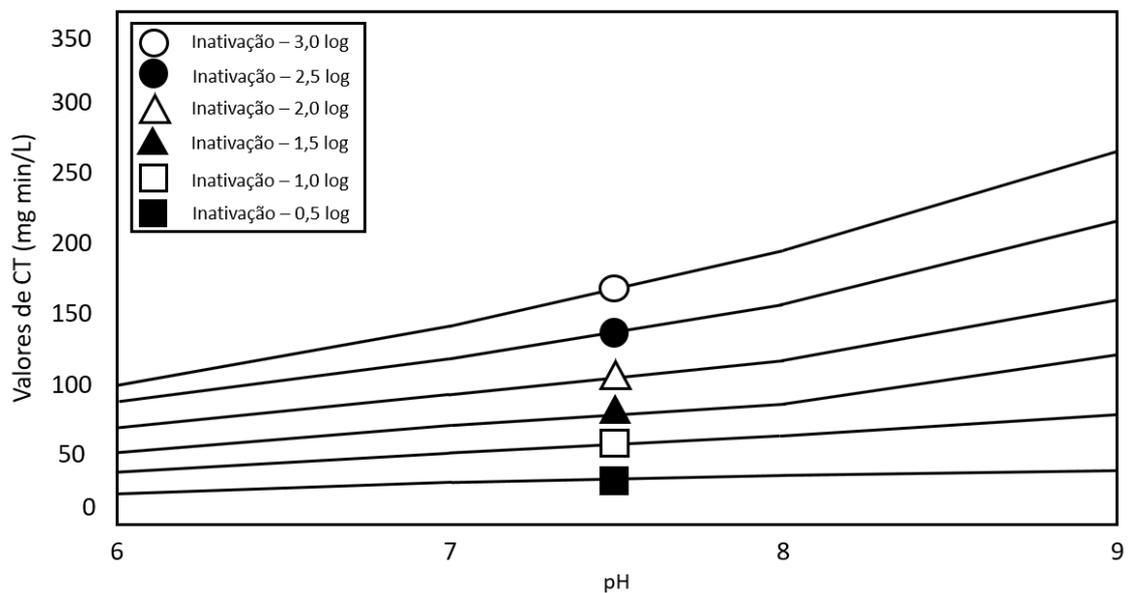
Fonte: Adaptado de White, 2010

É possível notar que em uma dada concentração, o tempo de contato necessário entre a bactéria e o sanitizante, é menor para o HOCl, do que o OCl⁻. Ainda no gráfico, há a comparação com a monocloramina (NH₂Cl), porém a adição de amônia e cloro não

é prática comum no tratamento de água, desde o período das grandes guerras quando houve racionamento de amônia no Estados Unidos e na Europa (WHITE, 2010).

A partir dos estudos de CT com variáveis de temperatura e pH fixas, a EPA produziu uma série de informações referente aos microrganismos mais comuns encontrados na água (EPA, 1999). As figuras 2.8 e 2.9 mostram esses exemplos.

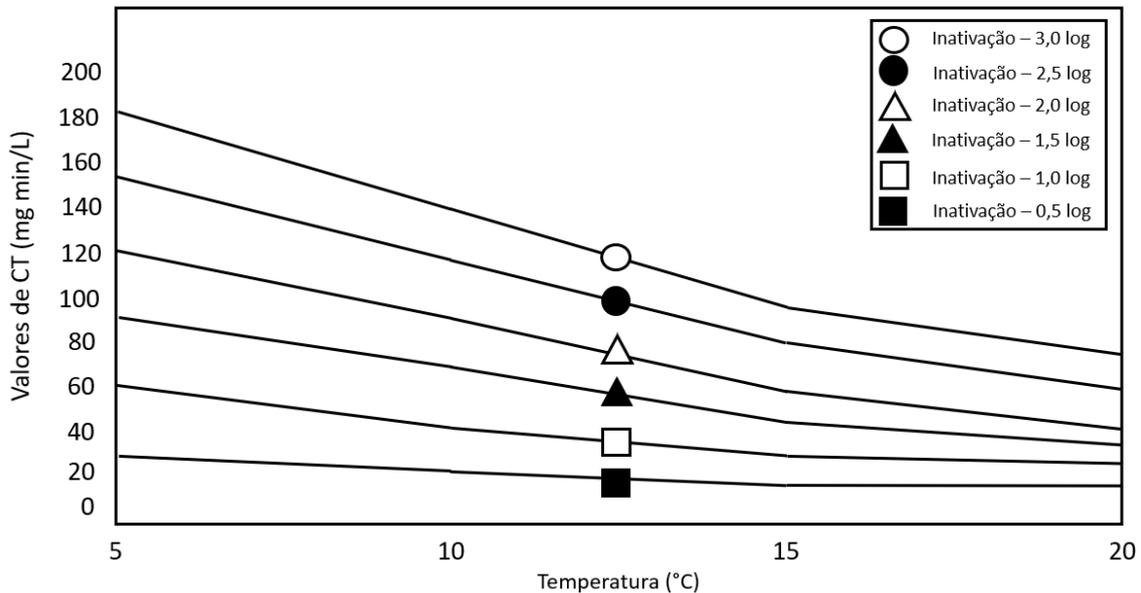
Figura 2.8. Curva de valores de CT para inativação de *Giardia* a 10 °C por cloro livre



Fonte: Adaptado de EPA, 1999

A inativação apresentada na figura 2.8 consiste na redução da contagem de microrganismos em base exponencial, ou seja, se na água houver uma população de 1×10^6 UFC/mL, a redução de 3,0 log, levará a contagem final a 1×10^3 UFC/mL.

Figura 2.9. Curva de valores de CT para inativação de *Giardia* no pH 7.0 por cloro livre



Fonte: Adaptado de EPA, 1999

Apesar do cloro ser o agente sanitizante mais comum, também existem outros agentes de aplicação. Dentre eles, podem ser citados o Ozônio, o permanganato de potássio e o quaternário de amônia.

2.3.2 Ozônio

O ozônio é um dos oxidantes mais fortes utilizados no tratamento de água. Tem uma forte ação em microrganismos mais comuns como *Escherichia coli*, *Giardia lamblia* e *Cryptosporidium oocysts* em certas condições de aplicação. Além das características biocidas, o ozônio é utilizado para tratamento de compostos orgânicos sintéticos, remoção de cor, turbidez, odor e coprodutos da cloração. Assim como o cloro, a desinfecção por ozônio data do início do século XX em comunidades europeias (EDZWALD, 2011).

Segundo Demers e Renners (1992), o ozônio é um agente sanitizante muito mais poderoso do que seus pares, especialmente o cloro. Porém, o uso do ozônio é limitado a

aplicações diretas, pois diferente do cloro, não há como aplicar o agente e deixar residual de sanitizante com o objetivo de reduzir a proliferação futura de microrganismos. Por outro lado, sistemas de aplicação conjunta (O₃ + Cloro) são alternativas interessantes para estruturas de tratamento de água potável. Para uso industrial, a utilização do ozônio é reduzida.

2.3.3 Permanganato de potássio

O permanganato de potássio pode ser aplicado no tratamento de água com objetivos semelhantes aos seus pares. Controle de gosto e odor, remoção de turbidez e controle biológico são funções desempenhadas por este agente. Assim como o ozônio, o permanganato tem a função de coibir a geração de coprodutos da aplicação de cloro em sistemas de tratamento. Por outro lado, assim como o ozônio, não é recomendado a utilização deste agente como único, pois não é possível haver permanganato residual, já que o excesso deste sal, tende a modificar a coloração da água para um tom rosa, algo que não pode ser aplicado em tratamento de água potável e incomum em sistemas industriais (WHITE, 2010).

Em ambos os casos demonstrados, os dois agentes têm ótima ação corretiva em sistemas contaminados ou com uma fonte de água superficiais com alta incidência de microrganismos. No entanto, em sistemas de circulação de água ou de abastecimento, é importante manter as características durante todo o percurso e o cloro é o agente que, aplicado sozinho, garante essas condições (WHITE, 2010).

2.3.4 Quaternário de amônia

O quaternário de amônia também pode ser utilizado como biocida, porém diferente do cloro, o princípio sanitizante não é a oxidação. Os biocidas não oxidantes em geral, atacam a microbiologia impedindo a respiração molecular ou destruindo a sua parede celular. Pela natureza do composto, é bem mais estável na circulação de água em

um sistema de resfriamento garantindo um residual para evitar novas contaminações (EDZWALD, 2010).

2.4 Aplicação de cloro

Como visto no tópico anterior, o cloro livre na água é o agente sanitizante que ataca a microbiologia presente, além de inibir o crescimento de novas culturas. Porém, existe mais de uma rota de aplicação de compostos a base de cloro para garantir a presença de cloro livre no sistema. Os três métodos mais comuns de aplicação são: gás cloro, hipoclorito de sódio e dióxido de cloro. A seguir, serão abordados cada um destes produtos, bem como suas vantagens e desvantagens, além de suas rotas de produção (WHITE, 2010) e (EPA, 1999).

2.4.1 Gás cloro

O gás cloro, quando aplicado na água, hidrolisa rapidamente formando HOCl, conforme a reação (4).



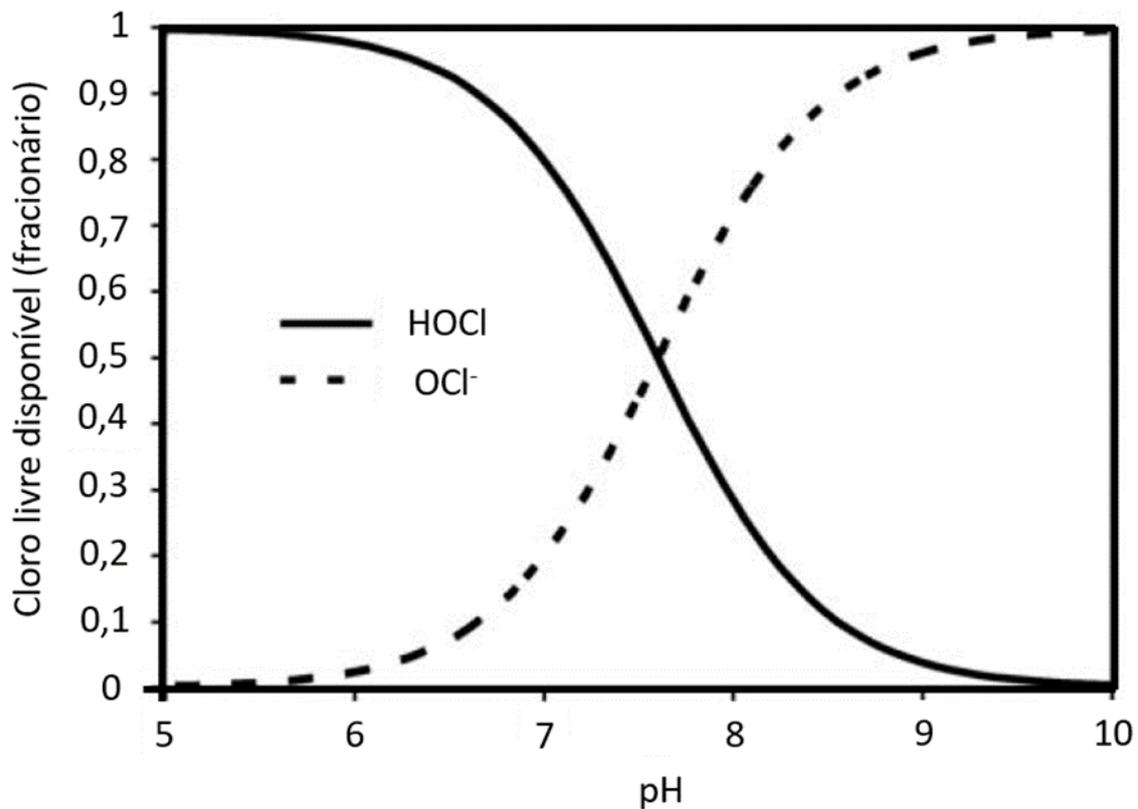
O ácido hipocloroso por sua vez também dissocia em água de acordo com a reação (5).



Importante ressaltar nessas equações, é o equilíbrio de acordo com o pH. Segundo White (2010), pH menores que 6,5 fazem com que não haja a dissociação do HOCl. Entre

6,5 e 8,5, é possível encontrar HOCl e seus íons dissociados no ambiente de tratamento. Já acima de 8,5, a dissociação do HOCl é completa e somente encontram-se íons OCl⁻. Sendo assim, para obter um melhor efeito biocida, é importante manter o pH mais baixo já que o HOCl tem o melhor rendimento dentre os sanitizantes. A figura 2.13 demonstra a relação do pH com a presença de cloro livre no sistema (EDZWALD, 2010).

Figura 2.10. Formação de produtos sanitizantes a 20 graus Celsius.



Fonte: Adaptado de Edzwald, 2011

A adição de gás cloro em correntes de água de refrigeração é normalmente feita de forma contínua, na qual o gás cloro é injetado a vácuo numa linha paralela de água, para então ser adicionado ao sistema como um todo. Todo o processo de aplicação envolve a complexidade da estrutura de manutenção do cloro com o objetivo de evitar qualquer acidente. Segundo (EDZWALD, 2011), a aplicação de gás cloro vem perdendo espaço no tratamento de água pública devido a sua periculosidade de operação.

Analisando a aplicação de cloro gás no tratamento de água, é possível destacar as seguintes vantagens:

- O cloro inativa uma grande faixa de microrganismos patogênicos, além de evitar a proliferação de fungos e algas no sistema (WHITE, 2010).
- O cloro também age como desinfetante secundário, ou seja, é capaz de deixar residual no sistema, criando assim um programa preventivo de tratamento e possibilitando o transporte desta água sem o risco de problemas na tubulação (WHITE, 2010).
- Controle de gosto e odor, mais indicado em situações de tratamento de água para consumo humano (WHITE, 2010).
- Remoção de ferro e manganês. O cloro é capaz de oxidar Fe^{2+} e Mn^{2+} , formando óxidos de ferro e manganês, altamente insolúveis nas temperaturas e pH de operação. Uma vez precipitado, podem ser removidos nas purgas realizadas (WHITE, 2010). Conforme as reações (6) e (7).



- Remoção de Sulfeto de hidrogênio. O cloro possui a capacidade de oxidar o H_2S , transformando-o em enxofre que precipita e íons sulfato. Pode ser aplicado também carbonato de cálcio, que por sua vez reage com o sulfato presente, formando um sal insolúvel que pode ser retirado do sistema através de purga (WHITE, 2010). As reações (8) e (9) mostram o efeito do cloro com sulfeto de hidrogênio.



Como é possível notar, o cloro possui além de funções sanitizantes, também reage com compostos orgânicos e inorgânicos para melhorar a qualidade do tratamento de água (WHITE, 2010). Por outro lado, a aplicação de gás cloro também possui deficiências, como será abordado a seguir.

O gás cloro, devido à sua toxicidade, exige um transporte e manuseio muito complexo. A tabela 2.4 resume os efeitos tóxicos do gás em relação à concentração no ar.

Tabela 2.4. Toxicidade do gás cloro ao sistema respiratório

Efeito	Partes de cloro por milhão de partes de ar em volume
Incômodo no nariz	0,014 - 0,054
Incômodo na garganta	0,04 - 0,097
Coceira no nariz e tosse ou secreção nas vias aéreas	0,06 - 0,3
Queimadura dos olhos e dor após 15 min	0,35 - 0,72
Irritação dos olhos e sistema respiratório, tosse, falta de ar e dor de cabeça	Acima de 1,0
Dor no peito, vômito, respiração forçada e tosse	30
Pneumonitis tóxica e edema pulmonar	40 - 60

Fonte: Adaptado de White, 2010

É indicado que o sistema de cloração esteja dentro de uma câmara, na qual estão presentes medidores de concentração, capazes de medir e interromper o abastecimento, ou até selar a câmara, caso o nível atinja um valor específico. Ainda em instalações industriais, podem ser montados lavadores de gases para os quais são enviados os conteúdos da câmara para limpeza (EDZWALD, 2011).

Outra desvantagem da aplicação de cloro no tratamento de água é a formação de subprodutos a partir de compostos orgânicos presentes naturalmente na água. Entre eles,

são mais comuns os trihalometanos, ácidos haloacéticos, halocetonas, haloacetoneitrilas, entre outros (WHITE, 2010).

Somente na década de 1970, que estudos surgiram sobre a formação de trihalometanos (THM) no tratamento de água a partir de cloro. Os trihalometanos estudados são clorofórmio, bromofórmio, bromodiclorometano e clorodibromometano. A grande preocupação da formação destes compostos é o efeito cancerígeno que eles possuem após exposição durante um longo prazo, uma questão de alta complexidade para água de consumo humano. (STEVENS et al, 1989), estudou o comportamento da formação dos trihalometanos e estabeleceu a relação com o pH. Foi possível observar que a pH superiores a 9,4; há formação superior de THMs do que em pH mais baixos (5,0). Este estudo, aliado com a eficiência do cloro como sanitizante, demonstram a necessidade de operar-se num pH baixo e com poucas variações.

Também é possível considerar, em casos nos quais há na água de recirculação a presença de amônia, a forte redução da quantidade de cloro livre disponível para uso como biocida. Segundo (WHITE, 2010), na presença de amônia, o cloro tende à formação de cloraminas, as quais também possuem função biocida, porém em um rendimento muito inferior ao HOCl e OCl⁻.

2.4.2 Hipoclorito de sódio

A origem do hipoclorito de sódio está interligada à descoberta do gás cloro. Logo após Scheele, outros pesquisadores como Berthollet, Labarraque e Tennant desenvolveram o método de produção alterando inicialmente o processo de dissolução do “gás de Scheele” em água e adição de hidróxido de potássio para a utilização de soda cáustica. Do século XIX aos dias atuais, novas rotas de produção foram desenvolvidas e continuam a ser estudadas. Hoje, o hipoclorito de sódio tem ampla faixa de utilização em vários segmentos, desde o tratamento de águas até limpezas domésticas e comerciais (WHITE, 2010).

Segundo (EDZWALD, 2011), a produção de hipoclorito de sódio já é conhecida desde o início do século XX, que consiste numa eletrólise de cloreto de sódio, representada pela reação (10).



Em valores médios, consomem-se 3,5 kg de sal, para 125 L de água e um consumo energético de 5,5 kwh; formando NaClO 0,8% e H₂.

Além da eletrólise, também é possível formar hipoclorito de sódio a partir da reação entre gás cloro e hidróxido de sódio, conforme a reação (11).



O hipoclorito de sódio pode ter sua concentração escritas de formas variadas, em percentual, em massa, em percentual de cloro livre e massa de cloro livre. Importante notar aqui que o objetivo do tratamento de água é a injeção de cloro livre em um sistema para garantir a desinfecção do meio (WHITE, 2010). A tabela 2.5 apresenta as concentrações comerciais de hipoclorito de sódio e a sua correspondência em cloro livre.

Tabela 2.5. Tabela de concentrações de hipoclorito de sódio comercial.

Comercial %	Gravidade específica	Cl ₂ livre (g/L)	Densidade (lb/gal)	Cl ₂ livre (wt %)	NaOCl (wt %)	Cl ₂ livre (lb/gal solução)
0,8	1,01	8	8,44	0,80	0,84	0,07
2	1,034	20	8,62	1,93	2,03	0,17
4	1,062	40	8,86	3,77	3,95	0,33
6	1,089	60	9,08	5,51	5,78	0,50
8	1,116	80	9,31	7,17	7,53	0,67
10	1,1142	100	9,53	8,76	9,20	0,83
12	1,168	120	9,74	10,27	10,79	1,00
12,5	1,175	125	9,80	10,64	11,17	1,04
15	1,206	150	10,06	12,44	13,06	1,25

Fonte: Adaptado de White, 2010

O efeito sanitizante do hipoclorito de sódio ocorre através da dissociação do NaClO na água, conforme a reação (12).



Quando se observa o íon OCI^- , é possível recordar de seções anteriores que a efetividade deste íon na desinfecção é menor do que o HOCl. Sendo assim, para um mesmo efeito sanitizante, é necessária uma dosagem maior de hipoclorito de sódio do que seria o equivalente em aplicação de gás cloro (EDZWALD, 2011).

O hipoclorito de sódio também sofre o efeito de degradação em condições ambientes, sendo influenciado, segundo (WHITE, 2010), pela concentração inicial, pH, temperatura e exposição à radiação UV. A degradação é demonstrada pelas reações (13) e (14), na qual o hipoclorito volta a forma original de cloreto de sódio, em clorato e em oxigênio.



Segundo (WHITE, 2010), a temperatura e concentração inicial do hipoclorito tem efeito direto em relação à taxa de decomposição. Isso pode ser observado, pela equação (15).

$$\text{Taxa de degradação} = k \cdot (C)^2 \quad (15)$$

Na qual k é uma função de temperatura, na qual uma maior temperatura fornece uma maior energia para a ativação da reação de degradação do hipoclorito de sódio. C é a concentração de hipoclorito de sódio (WHITE, 2010).

Por sua vez, o pH exerce uma função bem característica, em uma solução de hipoclorito de sódio com presença ácida, a reação (16) pode ser encontrada.



A princípio, pode-se pensar que é interessante trabalhar o sistema com adição de ácido com o objetivo de maximizar a produção de HOCl que possui efeito sanitizante superior, assim como é visto com a aplicação de gás cloro. Por outro lado, quando se toma que o hipoclorito de sódio é uma fonte de OCl^- constante até sua degradação no meio, pode-se observar a ocorrência de outra reação, (17), desta vez irreversível (EDZWALD, 2011).



Esta por sua vez produz o íon ClO_3^- , cuja ação sanitizante é extremamente inferior aos seus pares. Sendo assim, recomenda-se a adição de soda 0,025% para manter o pH próximo de 12 com o objetivo de manter o hipoclorito de sódio estável (EDZWALD, 2011).

A radiação UV no hipoclorito de sódio, causa o efeito chamado de fotólise que acelera a decomposição do hipoclorito em oxigênio, assim como a temperatura. Logo, é recomendado manter o agente em tanques fechados sem incidência de luz solar (EDZWALD, 2011).

Desse modo, há duas considerações a serem tomadas no processo de decisão. A primeira é a qualidade e distância da fonte de hipoclorito de sódio. O hipoclorito de sódio comercializado varia de 12 a 15% em concentração, com isso os níveis de dosagem necessários para a obtenção de cloro livre são bem inferiores à geração do mesmo no local (0,8%). Por outro lado, caso seja necessário manter estoque elevado devido a dificuldades logísticas potenciais, é necessário analisar a viabilidade considerando a degradabilidade do produto, especialmente em regiões tropicais como o Brasil, onde a temperatura média e incidência solar são consideráveis em relação aos estudos feitos no Estados Unidos e Europa (EDZWALD, 2011).

Além destes fatores, segundo o manual da (EPA, 1999) o hipoclorito de sódio também forma DBPs, especialmente os trihalometanos. Além de requerer um consumo energético para a eletrólise, maior do que a aplicação dos seus pares quando a geração ocorre no local.

Em relação à segurança, o hipoclorito de sódio possui um risco inferior quando comparado ao gás cloro, facilitando assim o seu acesso em aplicações de tratamento de água (EDZWALD, 2011).

2.4.3 Dióxido de cloro

O dióxido de cloro (ClO_2) foi descoberto por Sir Humphrey Davy em 1811, através da reação entre clorato de potássio e ácido sulfúrico. A reação deu origem ao gás ClO_2 . Posteriormente, foram feitas alterações no método inicial, trocando-se o ácido e o

sal, mas que culminaram na atual fórmula para produção em larga escala conforme reação (18) (WHITE, 2010).



A aplicação inicial do dióxido de cloro foi como agente branqueador na indústria de papel e celulose. Foi, somente na metade do século XX, que a utilização do dióxido de cloro como desinfetante pode ser encontrado. No caso específico do Reino Unido, foi observada a eficácia do agente sobre clorofenóis e alga, sem observar reação com compostos de amônia em paralelo. Na segunda metade do século XX, houve uma expansão da utilização do dióxido de cloro como biocida em processos industriais, tratamento de efluentes, indústria alimentícia, entre outros (WHITE, 2010).

O dióxido de cloro é uma molécula extremamente instável e torna-se explosivo a concentrações acima de 4% na forma gasosa e, caso comprimido, acima de 40 graus celsius na forma líquida. Esta instabilidade faz com que o dióxido de cloro não possa ser estocado ou transportado em grandes quantidades. Sendo assim, a geração in loco é a única maneira viável de se obter o agente para o tratamento em aplicações industriais ou de utilidade pública (WHITE, 2010).

O poder sanitizante do dióxido de cloro como comparativo aos outros agentes a base cloro e, apesar do ClO_2 não fazer parte do grupo de compostos geradores de cloro livre (não forma HOCl , nem OCl^-), construiu um método de análise de cloro livre equivalente. Segundo os cálculos, tem-se a seguinte relação (GORDON et al, 1992).

O ClO_2 tem 52,6% em massa de cloro e a oxidação do dióxido de cloro passa por 5 mudanças de carga de valência de acordo com a reação 19 (WHITE, 2010).



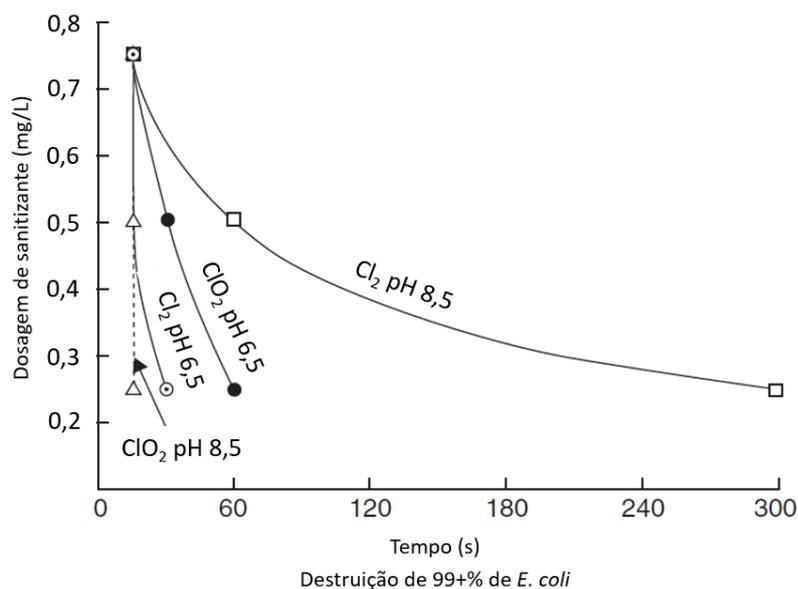
Sendo assim, é possível notar que, teoricamente, o poder oxidante do dióxido de cloro é $5 \times 52,6 = 263\%$ ou 2,63 vezes mais forte. Por outro lado, é importante notar que

no tratamento de água, a reação de oxidação não é completa, sendo assim, o valor 2,63 é um rendimento teórico calculado. Também é possível considerar que o poder oxidante do ClO_2 vem do seu potencial redutivo (0,95 eV) que, em pH 7, é responsável por oxidar material orgânico (WHITE, 2010).

Devido ao princípio oxidante do dióxido de cloro, a seletividade do agente o coloca em um patamar diferente dos seus pares. O ClO_2 não forma reações de substituição nem reage com a amônia presente na água. Com isso a formação de coprodutos que é vista na aplicação de gás cloro e hipoclorito, é reduzida e o seu rendimento oxidante não é afetado pela presença de amônia ou aminas primárias (EDZWALD, 2011).

Outro ponto a ser analisado é a eficiência do dióxido de cloro numa faixa de pH mais abrangente em relação aos pares. Devido ao fato de o ClO_2 ser aplicado na forma gasosa na corrente de água e não hidrolisar facilmente, o poder oxidante permanece relativamente intacto. O rendimento oxidante do dióxido é garantido em pH de 6 a 10. Com isso, é possível avaliar a ótima performance do agente em situações industriais, onde a variação de parâmetros de qualidade pode sofrer alterações devido a mudanças no processo ou contaminações (WHITE, 2010). A figura 2.11 mostra, em várias dosagens, o tempo necessário para a destruição de 99% ou mais de *E. coli* num pH de 6,5.

Figura 2.11. Tempo para sanitização de acordo com a dosagem.



Fonte: Adaptado de White, 2010

Apesar de não gerar trihalometanos nem ácidos haloacéticos, a aplicação de dióxido de cloro também produz coprodutos que devem ser controlados. Os dois principais são ClO_2^- e ClO_3^- . Além de reduzir o rendimento de oxidação do dióxido de cloro no tratamento de água, estes dois íons devem ter sua concentração controlada em água para consumo humano (EPA, 1999).

A produção de clorito é beneficiada em ambientes de pH superiores (acima de 6) e a produção de clorato é maximizada em níveis de pH próximos de 3,5. Sendo assim, chega-se na situação que o controle de pH favorece um dos dois coprodutos inevitavelmente. Além do pH, outros fatores influenciam a produção destes coprodutos, sendo eles a presença de cloro livre ou ozônio na água, impurezas na matéria prima utilizada na geração do dióxido de cloro e exposição a luz solar. Em casos de tratamento de água nos quais se deseja retirar o clorito da água, pode ser aplicado sulfito que reage de acordo com a equação 20 (WHITE, 2010).

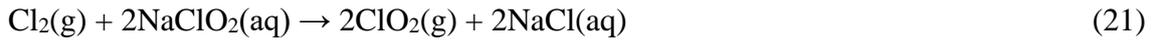


2.5 Métodos de geração de dióxido de cloro

Os métodos de geração do dióxido de cloro podem variar entre si quanto aos insumos aplicados, consumo de água e energia e, por consequência, taxas de produção e rendimento. As rotas aqui apresentadas serão avaliadas de acordo com a sua ocorrência em ambientes de tratamento de água industrial e potável encontrados nos autores citados (WHITE, 2010; EPA, 1999; EDZWALD, 2011)

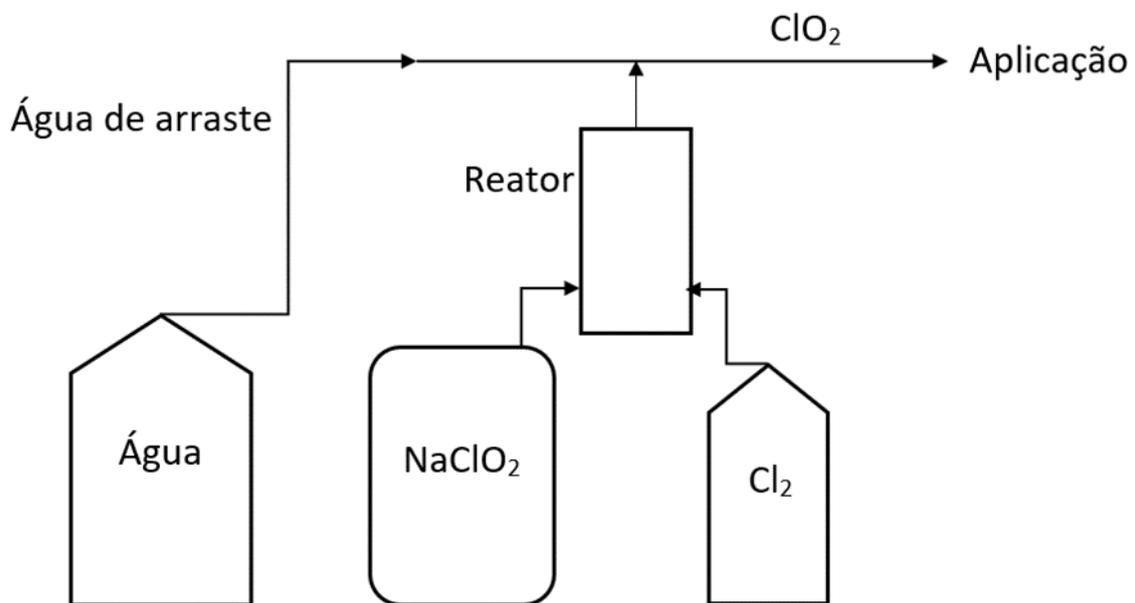
2.5.1 Gás cloro + Clorito de sódio

O primeiro método apresentado é a produção de dióxido de cloro a partir de gás cloro e clorito de sódio. A reação 21 representa esta produção (WHITE, 2010).



Este processo, foi durante várias décadas, o padrão encontrado em plantas de tratamento de água devido principalmente à rapidez de formação do dióxido de cloro. Com isso, a partir de uma alimentação constante de gás cloro e clorito de sódio, era possível manter uma produção estável do agente garantindo a qualidade do tratamento necessária. Na figura 2.12, é possível analisar o processo.

Figura 2.12. Esquema de produção de ClO₂ a partir de gás cloro.



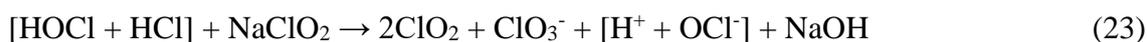
Fonte: Adaptado de White, 2010

Neste sistema, a produção do dióxido ocorre por vácuo induzido no reator. A necessidade do vácuo se dá neste caso devido ao dióxido de cloro concentrado é explosivo, sendo assim, cortando o oxigênio do reator, o risco é minimizado. Em outras rotas de obtenção do ClO₂, será aplicada uma corrente de água em uma das entradas do reator que serão responsáveis por manter o agente diluído. Uma alternativa é diluir com N₂ o gás cloro aplicado, assim evita-se a presença do oxigênio no reator. A eficiência encontrada é considerada alta (<95%), tem a produção de clorato reduzida e a solução de

ClO₂ a ser aplicada tem o pH próximo de 7, garantindo a alta eficiência oxidante do agente. Por outro lado, existe o mesmo risco de segurança encontrado na aplicação direta do gás cloro no tratamento. Este sistema ainda possui tanques de gás cloro que são considerados de alto risco quando se analisa a segurança da instalação (WHITE, 2010).

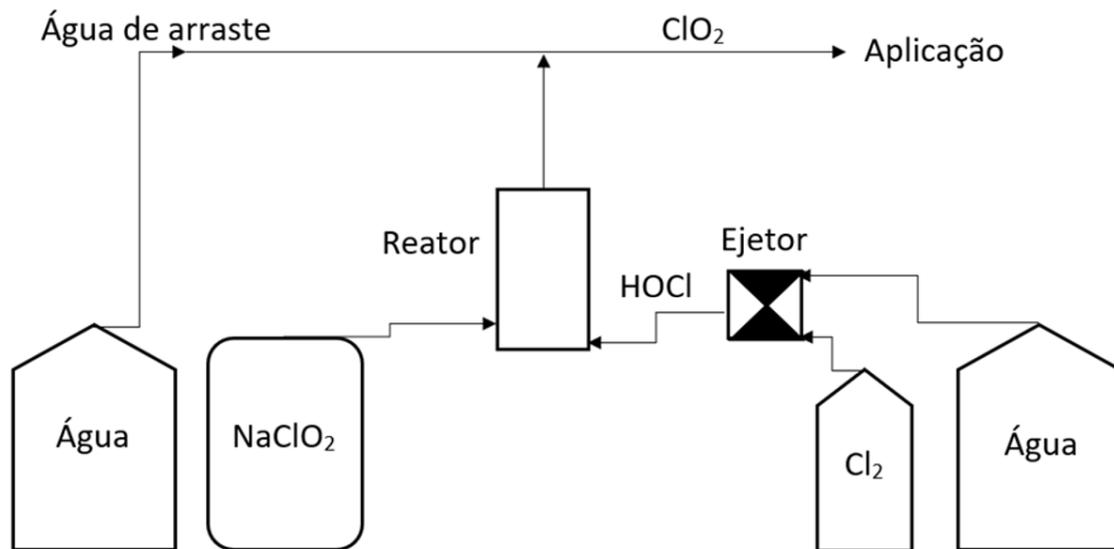
2.5.2 Gás cloro aquoso + Clorito de sódio

O segundo método a ser apresentado é a produção de dióxido de cloro a partir do gás cloro dissolvido em água com hipoclorito de sódio. Neste caso, é possível separar o sistema em duas reações 22 e 23.



Neste método, os rendimentos de produção estão na faixa de 80 a 90%, a produção de cloratos é maior que na adição de gás cloro direto e ainda a velocidade de reação é mais lenta, podendo comprometer um fluxo constante de dióxido de cloro ao ponto de aplicação. Requer a adição de cloro em excesso para garantir o rendimento e a neutralização do hidróxido de sódio formado. Por consequência nota-se no efluente um pH próximo de 3,5 devido ao excesso de cloro. Na figura 2.13, é possível compreender o fluxo do processo (WHITE, 2010).

Figura 2.13. Esquema de produção de ClO_2 a partir de gás cloro aquoso.

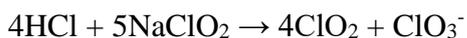


Fonte: Adaptado de White, 2010

Ainda neste método, existe uma aplicação interessante para recuperar o cloro em excesso adicionado. O método é conhecido como reciclagem do cloro aquoso ou “Loop Francês”. Neste caso, a solução de dióxido de cloro formada com excesso de cloro é retornada em parte ao ponto de aplicação do cloro aquoso. O reciclo adicionado eleva o rendimento do reator em aproximadamente 10 pontos percentuais, garantindo assim um nível de produção equivalente à adição direta de gás cloro ao clorito de sódio. Por outro lado, a mesma situação de risco à saúde é encontrada neste método, pois, apesar de o gás cloro ser diluído pré reator, ainda são necessários reservatórios de gás mantidos em uma câmara fechada com controle de concentração para evitar vazamentos (EDZWALD, 2011).

2.5.3 Ácido + Clorito de sódio

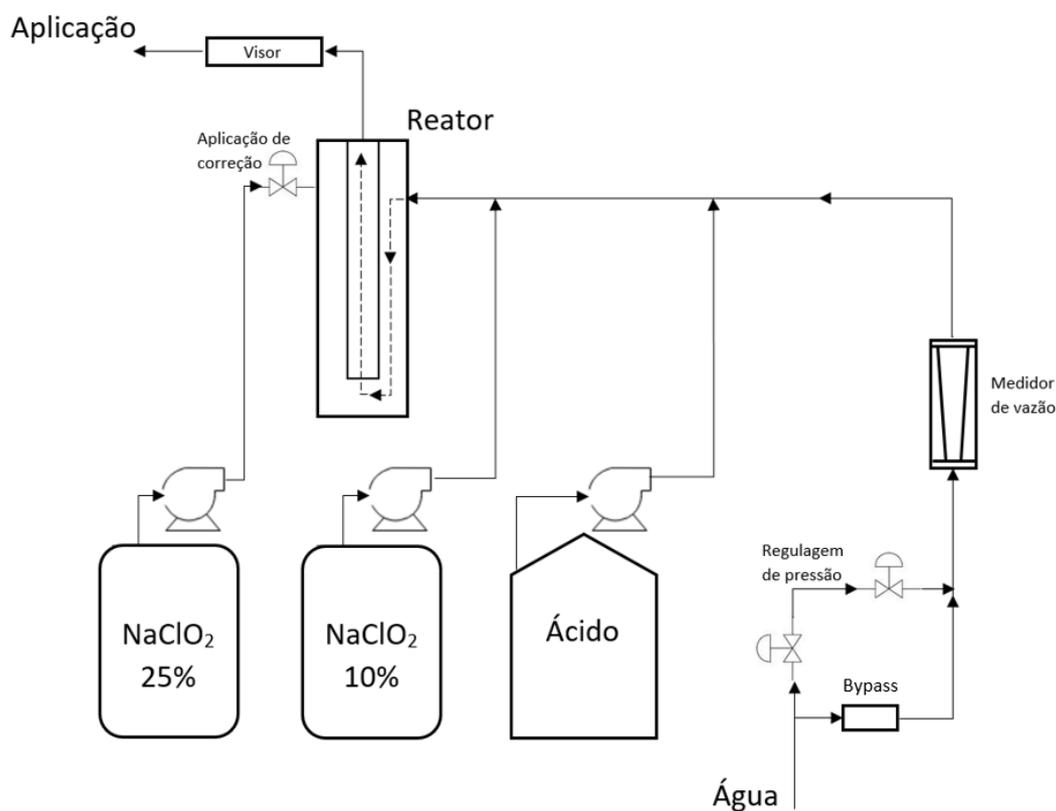
A alternativa principal à utilização do gás cloro, seja em aplicação direta ou indireta, é a rota ácido e clorito de sódio. Apesar de serem encontradas rotas utilizando ácido sulfúrico, o mais comum é a aplicação de ácido clorídrico conforme a reação 24 (EDZWALD, 2011).



(24)

Nesta rota, é possível observar um gargalo operacional em um gerador. Enquanto nas rotas que utilizam o gás cloro, a produção máxima de um gerador chega a aproximadamente 500 kg/dia, na rota ácida não passa de 20 kg/dia. Além disso, pode ser considerados outros fatores como a baixa velocidade de reação, produção de efluente com baixo pH, possibilidade de formação de clorato e um rendimento máximo de 80%. A figura 2.14 representa a produção de dióxido de cloro num reator a partir de clorito de sódio e H^+ , no caso, ácido clorídrico (HCl) (WHITE, 2010).

Figura 2.14. Produção de dióxido de cloro a partir de rota ácida



Fonte: Adaptado de White, 2010

Analisando os dados de produção de dióxido de cloro, é possível concluir que as rotas que possuem gás cloro, são mais vantajosas, devido aos rendimentos superiores, assim como é visto na capacidade sanitizante do próprio gás cloro aplicado diretamente. Por outro lado, há dois fatores que minimizam as vantagens operacionais, a segurança e a toxicidade dos coprodutos (EDZWALD, 2011; WHITE, 2010).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta etapa do trabalho tem como objetivo estabelecer alguns conceitos de forma resumida que serão importantes para a análise dos resultados. Também serão abordados os métodos de análise química das características presentes na etapa de resultados.

3.1 Água bruta

Água bruta é a água captada superficialmente na indústria em questão, utilizada como reposição no conjunto de torres de resfriamento.

3.2 Água tratada

Água tratada é o fluido que circula no sistema de torres de resfriamento e trocadores de calor. É chamado de tratada devido à aplicação de sanitizantes e tratamento químico.

3.3 Perdas

Perda é qualquer volume de água que sai do sistema de torres (bacia + linhas).

3.3.1 Perda por arraste

Perda ocasionada pelo fluxo de ar que leva consigo gotículas de água para a atmosfera.

3.3.2 Perda por evaporação

Redução do volume de água devido à mudança de fase de líquido para vapor e liberação deste vapor à atmosfera.

3.3.3 Perda por purga

Redução do volume de água devido a descarga de conteúdo da bacia coletora com o objetivo de reduzir concentração de algo indesejado no sistema.

3.3.4 Perda líquida

Somatório da perda por arraste e perda por purga.

3.4 Reposição

Volume de água necessário para manter o volume fixo de água circulando no sistema.

3.5 Ciclo de concentração

Cálculo realizado para verificar a eficácia do tratamento realizado bem como um possível problema de contaminação ou de corrosão presente no sistema. O cálculo é realizado de acordo com a equação 25.

$$Ciclos = \frac{\textit{característica atual}}{\textit{(característica entrada)}} \quad (25)$$

Importante analisar que as características analisadas (sílica, dureza, ferro, cloretos e condutividade) devem ter ciclos semelhantes, do contrário, há a possibilidade de haver algum problema no sistema. Uma contagem de ciclo maior é o desejado em um sistema de tratamento, pois reduz a quantidade de água de reposição necessária e de produto aplicado. Por outro lado, este ciclo é limitado pelo ciclo máximo que o equipamento pode ser operado. Por exemplo, uma torre de resfriamento deve ter no máximo 2000 de condutividade, considerando que a alimentação tem condutividade 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, o ciclo máximo deste sistema pode ser 10, mesmo que outras características permitam ciclos maiores (EDZWALD, 2011).

3.6 Análises químicas

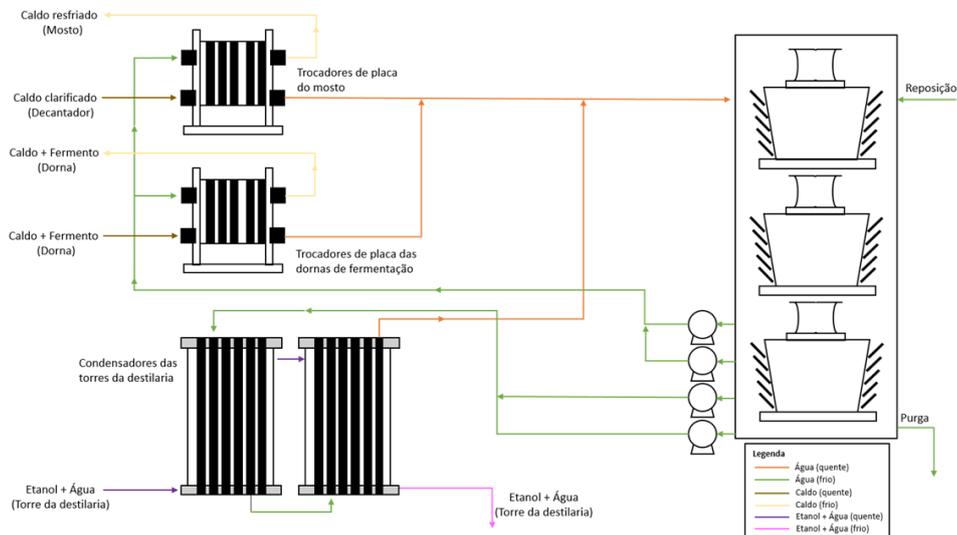
Tanto a água bruta (alimentação) quanto a água tratada eram analisadas diariamente. As análises tinham como objetivo determinar a turbidez, o pH, a sílica, a dureza, o ferro, os cloretos, a condutividade e a CTB (contagem total de bactérias).

Para poder analisar os resultados de maneira mais sólida, foi utilizada uma média aritmética das análises diárias de cada uma das características apontadas num período de 21 dias.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O caso abordado por este trabalho consiste na geração de dióxido de cloro em um conjunto de torres de resfriamento que fornecem água fria para a fermentação e destilaria em uma usina de etanol, açúcar e energia. A figura 4.1 mostra o fluxo de água dentro do sistema analisado.

Figura 4.1. Fluxo de água de resfriamento simplificado.



Fonte: Acervo pessoal

Com base no esquema, é possível observar que o conjunto de torres tem como objetivo, fornecer água fria para os trocadores de placa das dornas de fermentação e para resfriamento de caldo utilizado na composição do mosto. Além disso, através de outra linha, o conjunto também fornece água fria para os condensadores da destilaria. Vale notar também, que apesar de o conjunto possuir 3 torres, a bacia coletora é a mesma para todas, sendo assim, os dados apresentados na Tabela 4.1, correspondem ao conjunto e, não somente a um módulo.

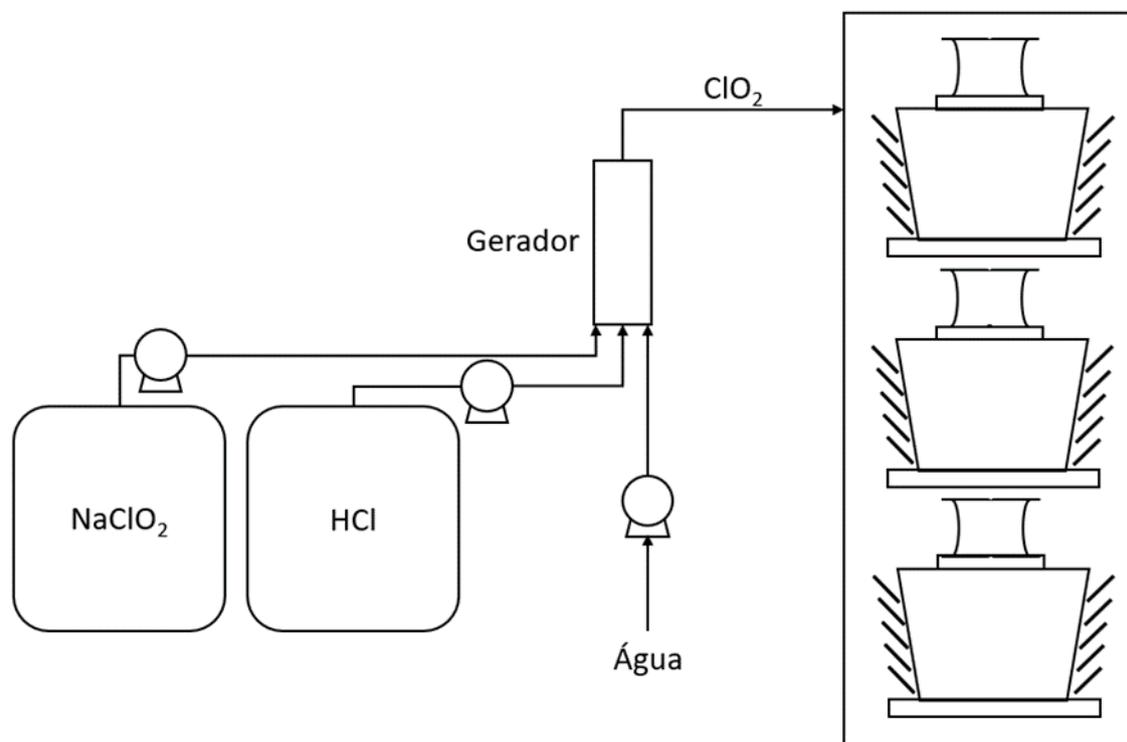
Tabela 4.1. Características do sistema de torres de resfriamento.

Característica	Dado	Unidade
Volume	2567	m ³
Vazão	7700	m ³ /h
Delta T	15	°C
Perdas		
Arraste	11,6	m ³ /h
Evaporação	175,3	m ³ /h
Purga	32,3	m ³ /h
Líquida	43,9	m ³ /h
Reposição	219,2	m ³ /h

Fonte: Acervo Pessoal

Os valores apresentados na Tabela 4.1 são uma média de 21 dias dos valores analisados no período. Apesar de a figura 2.14 (WHITE, 2010) indicar a presença de dois tanques de clorito de sódio em diferentes concentrações, no cenário analisado, há somente um tanque de NaClO₂ a 12% conforme a Figura 4.2

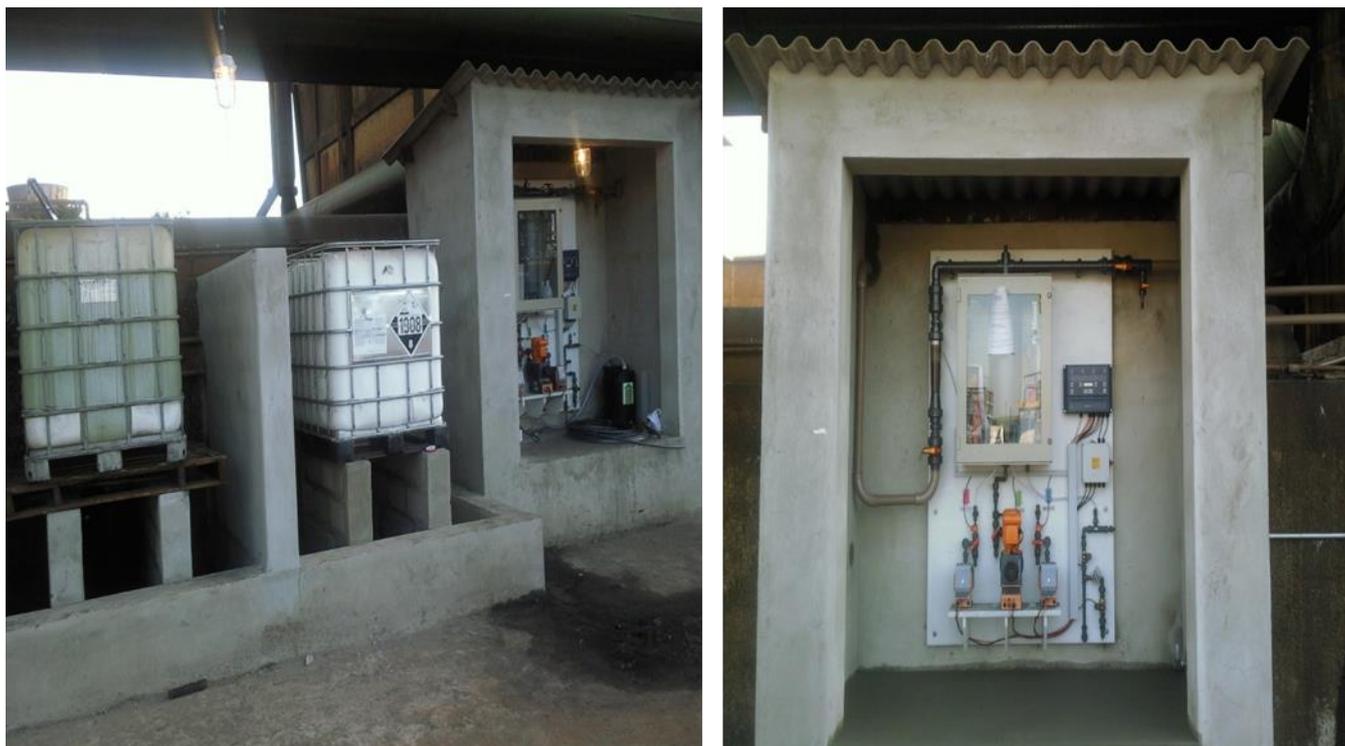
Figura 4.2. Esquema simplificado de aplicação do dióxido de cloro gerado *in loco*.



Fonte: Acervo pessoal

A Figura 4.3 mostra o esquema instalado no local, com gerador e tanques de produto.

Figura 4.3. Instalação de gerador de dióxido de cloro *in loco*.



Fonte: Acervo Pessoal

Com o objetivo de avaliar o tratamento necessário para este sistema, importante notar qual a qualidade da água de alimentação do sistema. A Tabela 4.2 consolida os valores médios de um período de 21 dias de coleta.

Tabela 4.2. Características água bruta de alimentação

Característica	Valor	Unidade
Turbidez	21,38	NTU
pH	6,93	
Sílica	4,01	mg/L
Dureza	15,84	mg/L
Ferro	0,20	mg/L
Cloretos	12,28	mg/L
Condutividade	94	$\mu\text{S/cm}$
CTB	$5,06 \times 10^3$	UFC/mL

Fonte: Acervo pessoal

A partir destes valores é importante identificar o objetivo do tratamento de água da torre, pois, é baseado nestas características de água bruta que é possível analisar a eficácia do tratamento. Por outro lado, seria possível argumentar caso os parâmetros de alimentação fossem “ruins” o suficiente que prejudicassem o funcionamento do sistema, os objetivos do tratamento poderiam ser inferiores aos parâmetros de entrada, porém não é este o caso em questão.

Neste caso, também é considerado como objetivo o aumento de ciclos de concentração na torre de resfriamento, pois, desse modo, reduz-se o custo específico de aplicação de dióxido de cloro no tratamento. Após a instalação do equipamento, foram coletados e agrupados por média aritmética os dados compilados na tabela 4.3 considerando um período de 7 dias cada.

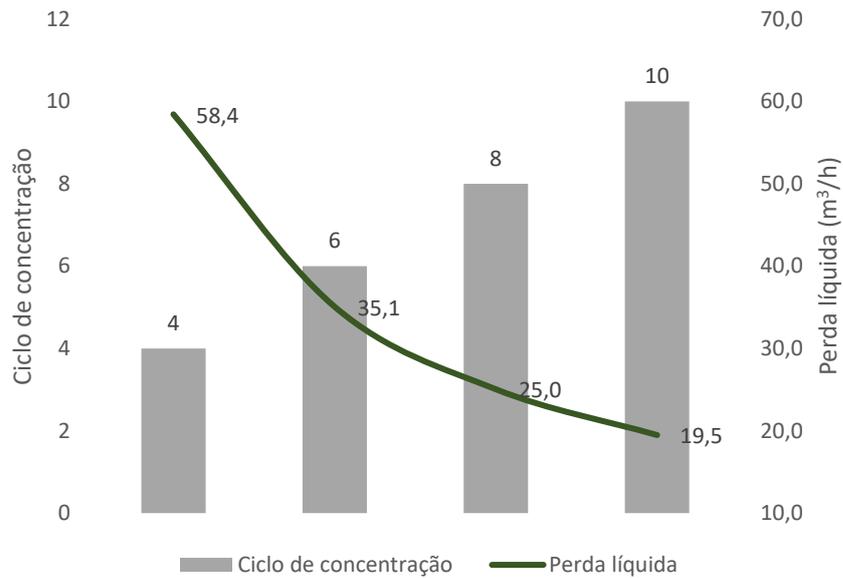
Tabela 4.3. Dados coletados da bacia coletora do sistema de torre de resfriamento.

Característica	Período 01	Período 02	Período 03	Período 04	Unidade
pH	7,80	7,9	8	8	-
Sílica	16,00	25	33	42	mg/L
Dureza	68,00	96	129	167	mg/L
Ferro	1,30	1,21	1,63	2,05	mg/L
Cloretos	49,00	83	99	131	mg/L
Condutividade	378	665	768	989	μS/cm
CTB	$3,24 \times 10^7$	$4,05 \times 10^5$	$7,05 \times 10^4$	$3,08 \times 10^4$	UFC/mL

Fonte: Acervo Pessoal

A Figura 4.4 estabelece a importante relação entre os ciclos da torre e a perda líquida calculada.

Figura 4.4. Gráfico de comparação de ciclos e perda líquida no sistema.



Fonte: Acervo pessoal.

A Tabela 4.4 agrupa os dados de ciclo calculados para os períodos analisados.

Tabela 4.4. Resultado de ciclos de concentração do sistema de torre de resfriamento.

Característica	Período 01	Período 02	Período 03	Período 04
Sílica	4,10	6,23	8,28	10,37
Dureza	4,29	6,06	8,14	10,54
Ferro	6,50	6,05	8,15	10,25
Cloretos	3,99	6,76	8,06	10,67
Condutividade	4,03	7,09	8,18	10,54

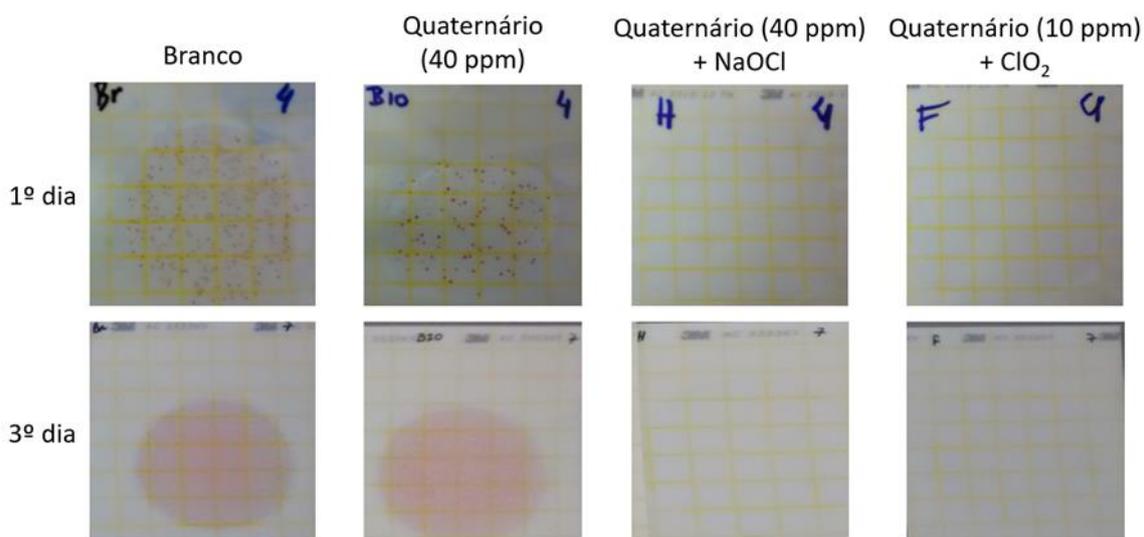
Fonte: Acervo pessoal

Com base nos resultados dos ciclos calculados é possível notar o crescimento periódico nos ciclos garantindo assim uma menor dosagem necessária tanto de biocidas quanto de inibidores de corrosão e dispersantes. Ainda vale ressaltar um dado no período 01, o resultado de ciclo do Ferro indica uma concentração maior do que os seus pares analisados em uma mesma água de alimentação. Analisando somente o número, é possível imaginar que o sistema esteja sofrendo um processo corrosivo no qual Ferro é perdido do sistema de tubulações e equipamentos.

Deste modo, é possível analisar que apesar de o cloro ser um biocida, ele também pode realizar um tratamento do sistema de forma secundária, pois uma das causas de processo corrosivo é a presença de microbiologia. Sendo assim, o dióxido de cloro pode ter uma abrangência maior de tratamento. Vale ressaltar que problemas corrosivos de origem físico-química devem ser abordados com outros produtos.

Outra análise do resultado importante a ser realizada é a microbiológica, o foco do tratamento com o dióxido de cloro. Esta análise é comparada em redução de ordem da população de bactérias, além é claro, do efeito visual no equipamento. A Figura 4.5 mostra um comparativo entre os tratamentos realizados no sistema.

Figura 4.5. Petrifilm do crescimento microbiológico de amostra da bacia.



Fonte: Acervo Pessoal

A Tabela 4.5 mostra o resultado da contagem da análise visual. Importante notar que quando a análise se torna colorida (rosa), isso é caracterizado na tabela como incontável.

Tabela 4.5. Resultado de contagem microbiológica em amostra da bacia.

Produto	1×10^4	1×10^5	1×10^6
	1º dia	2º dia	3º dia
Branco	332	incontável	incontável
Quaternário (40 ppm)	142	34	incontável
Quaternário (40 ppm) + NaOCl	0	0	0
Quaternário (10 ppm) + ClO ₂	0	0	0

Fonte: Acervo Pessoal

Junto com a análise do resultado químico do tratamento, também foi realizado uma análise econômica do caso apresentado. Este estudo foi realizado considerando somente os efeitos da construção e operação da unidade de dióxido de cloro (análise incremental). As tabelas 4.6 e 4.7 apresentam os cálculos com custos estimados da aplicação de hipoclorito de sódio (100 ppm) + quaternário de amônia (40 ppm) e da aplicação de dióxido de cloro (0,15 ppm) e quaternário de amônia (10 ppm). Há também no cálculo total dispersantes e inibidores de corrosão, porém para efeito comparativo, não há mudança de concentração ou preço unitário, não gerando impacto à análise. Os valores mostrados nas Tabelas 4.6 e 4.7 têm uma base comparativa temporal de 30 dias.

**Tabela 4.6. Estimativa de custo da aplicação de hipoclorito de sódio +
quaternário de amônia**

Função	ppm	Ciclo 4	Ciclo 6	Ciclo 8	Ciclo 10	R\$/kg
Inibidor de corrosão	20	12.623	7.574	5.410	4.208	15,00
Dispersante inorgânico	20	12.623	7.574	5.410	4.208	15,00
Dispersante orgânico	40	25.245	15.147	10.819	8.415	15,00
Quaternário de amônia	40	48.571	29.143	20.816	16.190	20,00
Dióxido de cloro	100	15.400	15.400	15.400	15.400	2,00
		R\$ 114.461,43	R\$ 74.836,86	R\$ 57.854,90	R\$ 48.420,48	

Fonte: Acervo pessoal

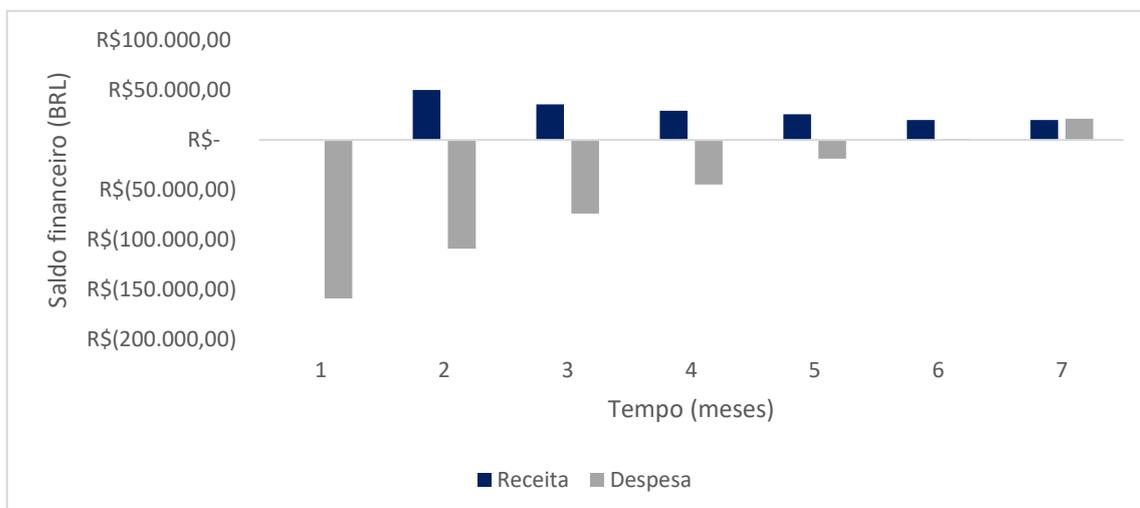
**Tabela 4.7. Estimativa de custo da aplicação de dióxido de cloro +
quaternário de amônia**

Função	ppm	Ciclo 4	Ciclo 6	Ciclo 8	Ciclo 10	R\$/kg
Inibidor de corrosão	20	12.623	7.574	5.410	4.208	15,00
Dispersante inorgânico	20	12.623	7.574	5.410	4.208	15,00
Dispersante orgânico	40	25.245	15.147	10.819	8.415	15,00
Quaternário de amônia	10	12.143	7.286	5.204	4.048	20,00
Dióxido de cloro	0,15	1.663	1.663	1.663	1.663	101,50
		R\$ 64.296,06	R\$ 39.242,91	R\$ 28.505,85	R\$ 22.540,82	

Fonte: Acervo pessoal.

Por outro lado, para avaliação completa da viabilidade do dióxido de cloro, deve ser considerado o valor do gerador que é necessário para o sistema. Atualmente, o valor de um equipamento deste, é cotado aproximadamente em US\$ 30.000,00, que convertendo a reais (5,298 BRL – 1 US\$), fica 158.940,00 BRL. Fazendo uma análise do tempo de retorno do investimento aplicado considerando uma taxa mínima de retorno de 4% ao ano, tem como resultado a Figura 4.6.

Figura 4.6. Estimativa do tempo de retorno de investimento de gerador de ClO₂.



Fonte: Acervo pessoal

Pode-se observar que, no início do sexto mês, o sistema chega ao seu ponto de equivalência. Como a indústria opera em formato de safra, de aproximadamente 7 a 8 meses, é possível considerar que o investimento, de acordo com as condições citadas, tem tempo de retorno inferior a uma safra. Vale ressaltar que apesar de bem interessante, o retorno do dióxido de cloro depende de variáveis não inerentes ao tratamento de água, mas sim a questões comerciais e de excelência operacional.

5. CONCLUSÃO

O tratamento microbiológico de torres de resfriamento pode ser executado por meio de diferentes aplicações, dentre elas, destacam-se os biocidas oxidantes clorados: gás cloro, hipoclorito de sódio e dióxido de cloro. Com a possibilidade de se escolher um método que se adequa a demanda da planta industrial, o presente trabalho levantou um comparativo entre os biocidas analisando suas vantagens e desvantagens. Dos três compostos, o dióxido de cloro se destacou, devido a sua eficiência de tratamento, segurança operacional e economia de insumos. Por outro lado, a aplicação de ClO_2 necessita de um sistema de geração no local, o que pode impactar na decisão sobre qual biocida oxidante utilizar. Por fim, é possível concluir que, após uma análise das condições operacionais e características do sistema, o dióxido de cloro mostrou ótimos resultados de aplicação no tratamento microbiológico de torres de resfriamento.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHEREMISINOFF N. P., CHEREMISINOFF P. N. **Cooling towers, selection, design and practice**. Ann Arbor Science Publishers, 1981.

CLARK, N.A., BERG, G., KABLER, P.W., e CHANG, S.L. **Human Enteric Viruses in Water: Source, Survival and Removability**. Londres: Pergamon Press, 1962.

DEMERS, L.D. e R.C. RENNER. **Alternative Disinfection Technologies for Small Drinking Water Systems**. Denver: AWWARF e AWAA, 1992.

Environmental Protection Agency, **Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual**. 1999.

EZWALD, J. K. **Water quality & Treatment. A Handbook on Drinking Water**. McGraw Hill, 2011.

GORDON, G., et al. **Minimizing Chlorite Ion and Chlorate Ion in Water Treated with Chlorine Dioxide**. J AWWA, 1990.

JOHNSON, J.D., EDWARDS, J.W., e KEESLAR, F. **Chlorine residual measurement cell: The HOCl membrane electrode**. Journal American Water Works Association, 1978.

Legionella (Legionnaires' Disease and Pontiac Fever). Centers for Disease Control, 2020
<<https://www.cdc.gov/legionella/index.html>>. Acesso em: 07/11/2020

SAMIMI, A. **Micro-Organisms of Cooling Tower Problems and How to Manage Them**. Insan: Akademika Publications. 2011.

WHITE, G. C. **Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants**. New York: Wiley-Interscience, 2010.