RITA JOSEANE OLIVEIRA CÂMARA SCHALY

Estudo da Viabilidade do Tratamento Eletromagnético
para Água de Resfriamento em Indústrias Químicas

São Paulo
2015

RITA JOSEANE OLIVEIRA CÂMARA SCHALY

Estudo da Viabilidade do Tratamento Eletromagnético
para Água de Resfriamento em Indústrias Químicas

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências.

São Paulo
2015

RITA JOSEANE OLIVEIRA CÂMARA SCHALY

Estudo da Viabilidade do Tratamento Eletromagnético
para Água de Resfriamento em Indústrias Químicas

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Roberto Guardani

São Paulo
2015

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 06 de Novembro de 2015

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

Catálogo-na-publicação

Schaly, Rita

Estudo da viabilidade do tratamento eletromagnético para água de resfriamento em indústrias químicas / R. Schaly -- versão corr. -- São Paulo, 2015.

118 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Torres de resfriamento 2.Tratamento químico da água 3.Tratamento físico da água I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

*Dedico este trabalho ao meu
esposo Flávio e às minhas filhas
pela compreensão e carinho.*

AGRADECIMENTOS

Ao orientador professor Roberto Guardani, pela oportunidade, paciência e apoio.

Ao amigo Dr. Antônio Ésio Bresciani por toda ajuda, paciência, apoio e incentivo.

Aos professores e funcionários do Departamento de Pós-graduação da Engenharia Química pelos ensinamentos e apoio.

Ao meu esposo Flávio Schaly por sua compreensão, por seu carinho e por seu apoio em cuidar das nossas filhas enquanto eu concluía este projeto.

Às minhas filhas Amanda e Júlia que com os seus sorrisos deram-me forças para buscar cada vez mais o aperfeiçoamento técnico, a fim de proporcionar-lhes uma vida digna.

À minha mãe e avó pelo incentivo nos momentos difíceis e por sempre contribuírem com palavras de apoio e fé.

As minhas amigas que sempre me incentivaram durante a execução deste projeto.

Agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente, na execução deste trabalho.

RESUMO

O segmento industrial é um grande usuário de água e, na maior parte das situações, está localizado junto a aglomerações urbanas, caracterizando situação de dificuldade na obtenção deste recurso para as suas operações. As fontes de água estão cada vez mais saturadas e os processos de tratamento mais sofisticados. O objetivo deste estudo foi avaliar a viabilidade técnico-econômica da implantação do tratamento eletromagnético para água de resfriamento em indústrias químicas, substituindo ou complementando o tratamento químico convencional. O texto descreve inicialmente os fundamentos do tratamento de água baseado na aplicação de campo eletromagnético e, em seguida, os efeitos do uso dessa tecnologia sobre custos anuais de resfriamento em um caso típico da indústria química. Neste estudo foi dada ênfase ao efeito sobre os custos anuais da menor adição de produtos químicos, redução na vazão de purga e de reposição de água, além da redução na frequência de limpeza dos equipamentos e redução da carga poluente nos efluentes líquidos. O estudo foi aplicado a uma torre de resfriamento industrial, para a qual foi elaborado um modelo matemático considerando as taxas de consumo e especificações de água de resfriamento, além de parâmetros do processo de tratamento de água convencional e eletromagnético. São apresentados resultados de um estudo de sensibilidade para diferentes cenários, em que são identificados os fatores com maior efeito sobre os custos. Além disso, na aplicação ao sistema proposto, são estimadas condições ótimas de operação, considerando os ciclos de concentração para os quais pode haver maior redução de custos. Utilizando-se o tratamento eletromagnético para a água de resfriamento, há uma economia significativa, pois o número de paradas para a manutenção dos equipamentos pode ser reduzido. Dessa forma, o produto final do trabalho constitui-se em uma estrutura de cálculo voltada à estimação de custo do tratamento físico de água de resfriamento, o qual pode ser aplicado a diferentes cenários e condições de operação industrial.

Palavras-chave: Tratamento eletromagnético. Torre de resfriamento. Tratamento de água. Ciclos de concentração. Água de resfriamento.

ABSTRACT

The industrial sector is a major water user and in most situations is located next to urban areas, in a situation of increasing difficulty in collecting and treating water resources for its operations. The water sources are becoming more saturated and thus demanding more sophisticated treatment processes. The aim of this study was to evaluate the technical and economic feasibility of the implementation of electromagnetic treatment of cooling water in chemical industries, thus replacing or complementing the conventional chemical treatment. The text initially describes the principles of the physical process for water treatment based on the application of an electromagnetic field, and then focuses on the effects of the use of this technology on the annual costs of cooling in a typical case of the chemical industry. The study is focused on the effects of the electromagnetic treatment on the annual cost of cooling in view of the reduced consumption of chemicals, as well as reduction in purge flow and water replacement, reduced frequency of equipment cleaning, and reduction of pollution load caused by wastewater. The study results were applied to an industrial cooling tower for which a mathematical model was developed by considering consumption rates and cooling water specifications, as well as parameters of the electromagnetic and conventional water treatment processes. A sensitivity study was carried out for different scenarios, in which the most important factors affecting the annual cost are identified, and optimal process conditions are estimated for maximum concentration cycles. The study shows that the use of electromagnetic treatment for cooling water results in significant savings due to the reduced number of maintenance periods. The final product of this study is a calculation structure for cost estimation related to the physical treatment of cooling water, which can be applied to different scenarios and industrial operation conditions.

Keywords: Electromagnetic treatment. Cooling tower. Water treatment. Concentration cycles. Cooling water.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Arranjos molécula de água. Fonte: LUDWIG (2001).	24
Figura 2 – Célula de corrosão	35
Figura 3 – Corrosão em tubulação.	35
Figura 4 – Incrustação de carbonato de cálcio.	36
Figura 5 – Esquema do depósito de <i>fouling</i> . Fonte: Figura 1, AWAD (2011).	37
Figura 6 – <i>fouling</i> em trocador de calor	38
Figura 7 – Contaminação microbiológica em tubos de trocadores de calor.	39
Figura 8 – a) Mudança no log IAP com o tempo a 25°C.	43
Figura 9 – Concentração de cristais de carbonato de cálcio no estágio metaestável como uma função da temperatura. A curva 1 é a Calcita, a Curva 2 é a Vaterita e a Curva 3 é a Aragonita. Fonte: figura 2 da referência SAWADA (1997).	44
Figura 10 – Concentração de calcita (nas temperaturas de 25°C, 30°C, 40°C, 50°C e 60°C) em função do tempo durante a transformação da mistura do cristal CaCO_3 . Fonte: figura 3 da referência SAWADA (1997).	45
Figura 11 – Efeito da dureza sobre a resistência <i>fouling</i> . Temperatura do fluido quente = 70°C, Temperatura do fluido frio = 22,5°C e velocidade do fluido = 1,2m/s. (Fonte: figura 6 da referência QUAN et. al (2008)).	47
Figura 12 – Efeito da dureza sobre a resistência <i>fouling</i> . Temperatura do fluido quente = 70°C, Temperatura do fluido frio = 22,5°C e velocidade do fluido = 1,2m/s. (Fonte: figura 7 da referência QUAN et. al (2008)).	48
Figura 13 – Campo estático ao redor de um copo contendo água	50
Figura 14 – Água na presença de um campo magnético. Fonte: Figura 2 Osuga et al. (2009)	51
Figura 15 – Esquema de montagem de ímãs com polos invertidos Fonte: figura 1A de GABRIELLI et al. (2001)	52
Figura 16 – Esquema de montagem de ímãs com polos não-invertidos (Fonte: figura 1B de GABRIELLI et al. (2001).	52
Figura 17 – Intensidade do campo magnético, com a inversão de polos.	53
Figura 18 – Intensidade do campo magnético, sem a inversão de polos.	53

Figura 19 - Desenho do arranjo das solenóides do equipamento Sonical. Fonte: PANDOLFO (2003).	54
Figura 20 – Distribuição da densidade de fluxo magnético no ressonador. Figura 38 da fonte: SILVA (2013).	55
Figura 21 – Spins orientados para cima e para baixo em um campo magnético uniforme Fonte: MEDICAL SIEMENS (2013).	55
Figura 22 – d) Transformação da Aragonita em Calcita a 80°C. Fonte: Figura 7D, OGINO et al. (1987)	58
Figura 23 – Esquema simplificado de um sistema industrial convencional de resfriamento de água em circuito aberto. Fonte: Produção do próprio autor.	62
Figura 24 – Volume de controle para torre de resfriamento. Fonte: Produção do próprio autor.	68
Figura 25 – Esquema simplificado do sistema híbrido, com aplicação dos equipamentos eletromagnéticos. Fonte: Produção do próprio autor.	72
Figura 26 – Variação do fator de <i>fouling</i> com o aumento do ciclo de concentração. Para o ciclo menor, menor é o valor do fator de <i>fouling</i> no tempo igual a 8760 horas. Fonte: Produção do próprio autor.	82
Figura 27 – Variação do fator de <i>fouling</i> com o aumento do ciclo de concentração para o tratamento híbrido. Fonte: Produção do próprio autor.	83
Figura 28 – Curvas de resistência <i>fouling</i> para sistema sem tratamento e com tratamento eletromagnético (550ppm de dureza da água e velocidade de 0,3m/s para água nos tubos do trocador de calor Tijing et al(2009).	96
Figura 29 – Variação do custo da água de reposição com o ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.	97
Figura 30 – Variação do custo do produto químico anticorrosivo com o ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.	97
Figura 31 – Variação do custo do produto químico anti-incrustante com o ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.	98
Figura 32 – Variação do custo do produto químico bactericida/algicida com o ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.	98
Figura 33 – Variação do custo do tratamento de efluentes com o ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.	98

Figura 34 – Variação do custo da perda térmica, revertida em perda de carga e aumento de potência consumida com o ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.....	98
Figura 35 – Variação do custo da energia elétrica consumida pelos equipamentos com o ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.	99
Figura 36 – Variação do custo de manutenção dos trocadores, com o ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.	99
Figura 37 – Variação do custo da perda térmica, revertida em perda de carga e aumento de potência consumida com o ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.....	101
Figura 38 – Variação do custo de manutenção dos trocadores, com o ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.	101
Figura 39 - Variação do custo da energia elétrica consumida pelos equipamentos com o ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.	101
Figura 40 – Variação do diâmetro interno do tubo de um trocador de calor. Em azul a espessura de depósito dentro do tubo, para o sistema convencional e, em verde, a espessura para o sistema eletromagnético. Diâmetro inicial do tubo = 13,38mm. As equações utilizadas para o cálculo do diâmetro do tubo incrustado foram as seguintes: a) $t_{cCcn} = t_c - t_{c10} \cdot (C_{cn} - 2)$; b) $R_f = R_f \cdot 1 - e - t_{tc}$; c) $x_f = \lambda f \cdot R_f$ e d) $D_f = D - 2 \cdot x_f$ Fonte: Produção do próprio autor.....	103
Figura 41 – Variação do custo da perda térmica, revertida em perda de carga e aumento de potência consumida com o ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.....	105
Figura 42 – Variação do custo de manutenção dos trocadores, com o ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.	105
Figura 43 - Variação do custo da energia elétrica consumida pelos equipamentos com o ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.	105
Figura 44 – Variação do custo da água de reposição, considerando o preço X_{wr} sem aumento com a variação do ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.	106

Figura 45 – Variação do custo da água de reposição, considerando o preço X_{wr} aumentado em 1,5 vezes com a variação do ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.....	106
Figura 46 – Variação do custo da água de reposição, considerando o preço X_{wr} aumentado em 2 vezes com a variação do ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.....	107
Figura 47 – Variação do custo da Energia Elétrica, considerando o preço X_{Wh} do Megawatt hora sem aumento com a variação do ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.....	107
Figura 48 – Variação do custo da Energia Elétrica, considerando o preço X_{Wh} do Megawatt aumentado em 2 vezes com a variação do ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.	107
Figura 49 – Variação do custo de manutenção dos trocadores considerando $0,1 \times C_{inv} \times n_p$, conforme equações E.62 e E.72 com a variação do ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.	108
Figura 50 – Variação do custo de manutenção dos trocadores considerando $0,08 \times C_{inv} \times n_p$, conforme equações E.62 e E.72 com a variação do ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.	108
Figura 51 – Variação do custo de manutenção dos trocadores considerando $0,06 \times C_{inv} \times n_p$, conforme equações E.62 e E.72 com a variação do ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.	109
Figura 52 – Variação do custo de manutenção dos trocadores considerando $0,04 \times C_{inv} \times n_p$, conforme equações E.62 e E.72 com a variação do ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.	109
Figura 53 – Variação do custo de manutenção dos trocadores considerando $0,02 \times C_{inv} \times n_p$, conforme equações E.62 e E.72 com a variação do ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.	109
Figura 54 – Ponto ótimo de operação para os sistemas, considerando que o custo de manutenção é 0,1 vezes o custo de investimento vezes o número de paradas. Fonte: Produção do próprio autor.....	111
Figura 55 – Ponto ótimo de operação para os sistemas, considerando que o custo de manutenção é 0,04 vezes o custo de investimento vezes o número de paradas. Fonte: Produção do próprio autor.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Influência de alguns íons na precipitação do CaCO_3	31
Tabela 2-Especificação da Água de resfriamento.	34
Tabela 3 - Produtos utilizados no combate a corrosão.	35
Tabela 4 - Produtos utilizados no combate a incrustação.	37
Tabela 5 - Produtos utilizados no controle microbiológico	40
Tabela 6 – Exemplos de uso de membranas	75
Tabela 7 – Parâmetros informados e estimados para a torre de resfriamento.....	91
Tabela 8 – Quantidades dos produtos utilizados no tratamento convencional da torre de resfriamento	92
Tabela 9 – Quantidades dos produtos utilizados no.....	92
Tabela 10 – Quantidade de produto químico	93
Tabela 11– Variação do diâmetro interno do tubo de um dos trocadores de calor da rede em mm, para diferentes ciclos de concentração.	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRACO	Associação Brasileira de Corrosão
ACC	Carbonato de Cálcio Amorfo
ANA	Agência Nacional de Águas
EDTA	Ácido Etileno Diamino Tetracético
EDTMP	Ácido Etileno Diamino Tetra Metileno Fosfônico
Eq1	Equipamento magnético na água de reposição
Eq2	Equipamento magnético na descarga da bomba
Eq3	Placas de eletrodos na bacia da torre
ETAs	Estações de Tratamento de Água
ETDIs	Estações de Tratamento de Despejos Industriais
IAP	Produto da Atividade dos Íons
IS	Índice de Saturação
LSI	Índice de Saturação Langelier
PPS	<i>Pulsed Power System</i> , Sistema de Energia Pulsada
PSO	Oligômero Fosfino Succínico
RLC	Circuito Ressonante
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
UNESCO	United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization.

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Quantidade de Calcita	mol
A_0	Quantidade de sementes de calcita para tempo = 0.	mol
Å	Angstrom	10^{-10} m
Ac	Área da superfície de troca térmica do tudo limpo.	m ²
B_0	Campo magnético estático em Tesla	T
c'_1	Constante de cálculo	-
c'_2	Constante de cálculo	-
$[Ca^{2+}]$	Concentração do íon cálcio	gmol/L
$\{Ca^{2+}\}$	Atividade do íon cálcio	-
C_{ar}	Concentração da espécie adotada na água de arraste	ppm
C_c	Concentração da espécie adotada para o ciclo de concentração na água de circulação	ppm
C_{cn}	Ciclo de concentração	-
C_d	Concentração da espécie adotada para o ciclo de concentração na água drenada	ppm
C_e	Concentração da espécie adotada para o ciclo de concentração na água evaporada	ppm
c_{Eq1}	Custo do equipamento magnético Eq1	US\$/ano
c_{Eq2}	Custo do equipamento magnético Eq2	US\$/ano
c_{Eq3}	Custo do equipamento Eq3	US\$/ano
$c_{inv(1)}$	Custo de investimento do sistema convencional	US\$/ano
$c_{inv(2)}$	Custo de investimento do sistema híbrido ou eletromagnético	US\$/ano
$\{CO_3^{2-}\}$	Atividade do íon carbonato	-
C_p	Calor específico da água,	cal/g/°C
C_r	Concentração da espécie adotada para o ciclo de concentração na água de reposição	ppm
$ct1/ct2$	O custo do tratamento convencional/híbrido	US\$/ano
cst	Constante de cálculo	-
D	Diâmetro interno dos tubos do trocador de calor.	m
D_f	Diâmetro interno dos tubos do trocador de calor sujo.	m

e/D	Rugosidade relativa	-
$E.n^{\circ}$	Índice das equações	-
fA	Fator de perda por arraste	-
fat	Fator de atrito	-
FC_i	Fluxo de entrada de caixa	US\$/ano
$f(t)$	Função dependente do tempo	-
fx	Grau de supersaturação em calcita	-
$(H_2O)_n$	Rede de moléculas de água	-
Ha	Entalpia da água de arraste	kJ/kg
Har,e	Entalpia do ar que entra na torre	kJ/kg
Har,s	Entalpia do ar úmido que sai da torre.	kJ/kg
Hc,e	Entalpia da água de circulação que entra	kJ/kg
Hc,s	Entalpia da água de circulação que sai	kJ/kg
$[HCO_3^-]$	Concentração do íon bicarbonato	gmol/L
Hd	Entalpia da água drenada	kJ/kg
Hr	Entalpia da água de reposição	kJ/kg
Hv	Calor latente de vaporização da água	kJ/kg
I	Valor do spin (+1/2, -1/2)	-
i, j	Índices das equações	
k	Constante da isoterma de compressibilidade kT	kPa/°C
K	Coeficiente de entrada e saída dos tubos	-
K_2	Constante de dissociação do carbonato de cálcio	-
Ksp	Produto de solubilidade do carbonato de cálcio	-
ktr	Taxa constante de transformação	-
L_{2-1}, L_{2-2}	Solenóides	-
L	Comprimento do equipamento ou tubos	m
$\dot{m}_d$	Taxa de acúmulo de depósito	kg/m²/t
m_f	Massa de incrustante	kg/m²
$\dot{m}_f$	Taxa de acúmulo de massa de <i>fouling</i>	kg/m²/t
$\dot{m}_r$	Taxa de remoção de <i>fouling</i>	kg/m²/t
μ_r	Permeabilidade magnética relativa	-
μ_t	Viscosidade cinemática da água na temperatura média calórica	N/m²

μ_w	Viscosidade cinemática da água na temperatura da parede do tubo.	N/m ²
n	Número máximo de custos operacionais, número de meses	-
np	Número de paradas para manutenção por ano.	-
n _p	Número máximo de período em anos no cálculo da TIR.	-
Np	Número de passes no trocador de calor	-
n _{tt}	Número total de tubos do trocador de calor	-
p	Variável do cálculo da quantidade de calcita A ou $-\log_{10}$.	-
P _{fm}	$-\log_{10}$ do coeficiente de atividade para espécies monovalentes a uma temperatura específica.	-
pH	Medida do potencial hidrogeniônico da solução	-
pH _s	pH da água em equilíbrio com o carbonato de cálcio, na presença do íon carbonato Ca^{2+} e íon bicarbonato HCO_3^-	-
PQ1	Quantidade de produto anticorrosivo	kg/m ³
PQ2	Quantidade de produto anti-incrustante	kg/m ³
PQ3	Quantidade de bactericida/algicida	kg/m ³
pK ₂	$-\log_{10}$ da segunda constante de dissociação para o ácido carbônico, na temperatura da solução.	-
pK _{SP}	$-\log_{10}$ do produto de solubilidade para o CaCO_3 na temperatura da água.	-
PW(n°)	Potência	W.h
q	Constante de integração	-
Q _c	Taxa de transferência de calor para o tubo limpo	W
Q _f	Taxa de transferência de calor para o tubo sujo	W
R.n°	Índice das reações	-
Re	Número de Reynolds	-
RFM(n°)	Fator de redução com o tratamento eletromagnético.	-
R _f	Taxa de crescimento de depósito, <i>fouling</i> , resistência térmica	m ² K/W
R _f *	Valor em que a resistência térmica atinge o valor assintótico com o tempo	m ² .K/W
S	Área da superfície da calcita	m ²

S_0	Área inicial	m^2
t	Constante de tempo	h
t_c	Tempo em que a resistência térmica R_f atinge o seu valor assintótico R_f^* .	H
t_{ccn}	Tempo em que a resistência térmica R_f atinge o seu valor assintótico R_f^* , dependente do ciclo de concentração.	H
T	Temperatura de operação	$^{\circ}C$
T_a	Temperatura da água de arraste	$^{\circ}C$
$T_{ar,s}$	Temperatura do ar de saída	$^{\circ}C$
$T_{ar,e}$	Temperatura do ar de entrada	$^{\circ}C$
$T_{c,s}$	Temperatura da água de circulação na saída da torre	$^{\circ}C$
$T_{c,e}$	Temperatura da água de circulação na entrada da torre	$^{\circ}C$
T_d	Temperatura da água drenada	$^{\circ}C$
TIR	Taxa Interna de Retorno	% a.a
T_r	Temperatura da água de reposição	$^{\circ}C$
U_c	Coeficiente global de troca térmica do tubo limpo	$W/m^2/K$
U_f	Coeficiente global de troca térmica do tubo sujo	$W/m^2/K$
v	Velocidade	m/s
W_a	Vazão de água arraste	m^3/h
$W_{ar,e}$	Vazão de ar que entra na torre	m^3/h
$W_{ar,s}$	Vazão de ar que sai da torre	m^3/h
W_c	Vazão de circulação de água	m^3/h
$W_{c,e}$	Vazão de circulação de água que entra na torre	m^3/h
$W_{c,s}$	Vazão de circulação de água que sai da torre	m^3/h
W_{cp}	Vazão de água no permutador	m^3/h
W_d	Vazão de água drenada	m^3/h
W_e	Vazão de água evaporada	m^3/h
W_r	Vazão de água de reposição ou “make-up”	m^3/h
χ	Permeabilidade magnética	-
XW	Preço da energia elétrica	$US\$/W^*h$
X_{wr}	Preço da água de reposição	$US\$/m^3/h$
X_{wd}	Preço do tratamento de efluente	$US\$/m^3/h$

X_{pq1}	Preço do anticorrosivo	US\$/m ³ /h
X_{pq2}	Preço do anti-incrustante	US\$/m ³ /h
X_{pq3}	Preço do bactericida/algicida	US\$/m ³ /h
$y(i)$	Custos operacionais	US\$/ano
$\sum_{i=1}^n y(i)$	Somatório dos custos operacionais para o tratamento	US\$/ano
$e \sum_{i=1}^n z(i)$	convencional e híbrido/eletromagnético	
$z(i)$	Custos operacionais no tratamento híbrido	US\$/ano
α, β	Estados energéticos dos spins	J
ΔH_v	Variação do Calor latente de vaporização da água	kJ
Δp	Variação de pressão	Pa
Δp_c	Variação de pressão no tubo limpo	Pa
Δp_f	Variação de pressão no tubo sujo	Pa
ΔT	Variação da temperatura	°C
ΔT_m	Diferença de temperatura para os tubos dos trocadores	°C
γ	Constante giromagnética	-
ρ	Densidade do fluido	kg/m ³
ρ_e	Densidade do fluido na entrada	kg/m ³
ρ_s	Densidade do fluido na saída	kg/m ³
ρ_f	Densidade do incrustante	kg/m ³
λ_f	Condutividade térmica dos materiais contidos no	W/m/K
x_f	Espessura do depósito incrustante	m
ν	Frequência	Hz
π	Valor 3,141516...	-
Θ_d	Taxa de depósito de material	m ² .K/kW
Θ_r	Taxa de remoção de material	m ² .K/kW
φ_t	Fator de correção para viscosidade	-

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	19
1.1 A DISPONIBILIDADE DA ÁGUA	19
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS DO TRABALHO.....	21
CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 A ÁGUA, AS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO E OS <i>CLUSTERS</i>	22
3.2 INFLUÊNCIAS DO CAMPO MAGNÉTICO NA ÁGUA E NO TAMANHO DOS <i>CLUSTERS</i>	26
3.3 APLICAÇÕES DO CAMPO ELETROMAGNÉTICO NO TRATAMENTO DE ÁGUA ..	26
3.4 A CRISTALIZAÇÃO DO CARBONATO DE CÁLCIO.....	29
3.5 CAMPO MAGNÉTICO E OUTRAS APLICAÇÕES	32
CAPÍTULO 4 – FUNDAMENTOS DO PROCESSO	33
4.1 ÁGUAS PARA SISTEMAS INDUSTRIAIS.....	33
4.2 TORRES DE RESFRIAMENTO	33
4.3 TRATAMENTO CONVENCIONAL PARA ÁGUA DE RESFRIAMENTO.....	34
4.3.1 Corrosão.....	34
4.3.1.1 <i>Tratamento para Corrosão.....</i>	35
4.3.2 Incrustação (fouling)	36
4.3.2.1 <i>Tratamento para Incrustação.....</i>	36
4.3.3 Formação da incrustação (fouling).....	37
4.3.4 Crescimento microbiológico	39
4.3.4.1 <i>Controle microbiológico .....</i>	39
4.3.5 Análise da tendência de corrosão e incrustação	40
4.4 FUNDAMENTOS DE CRISTALIZAÇÃO APLICADOS AO CARBONATO DE CÁLCIO.....	41
4.4.1 Nucleação em sistemas polimórficos	41
4.4.2 Efeito da temperatura.....	44
4.4.3 Taxa de transformação polimórfica	45
4.4.4 Cristalização <i>fouling</i> do CaCO₃ - Na superfície de trocadores de calor	46

4.5 MAGNETISMO	48
4.5.1 Conceito de magnetismo	48
4.5.2 Campo magnético sobre a água.....	50
4.5.3 Tipos de campos magnéticos utilizados em equipamentos de tratamento de água:.....	52
4.5.4 Efeito do Campo magnético na água de resfriamento	56
CAPÍTULO 5 – METODOLOGIA PARA ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA DO PROCESSO.....	60
CAPÍTULO 6 – DESCRIÇÃO DO PROCESSO	62
6.1 BALANÇO DE ÁGUA DE RESFRIAMENTO	65
6.1.1 Cálculo da vazão de descarga.....	66
6.1.2 Cálculo da vazão de arraste.....	67
6.1.3 Cálculo da vazão de reposição.....	67
6.1.4 Balanço de energia.....	67
6.1.5 Cálculo da taxa de evaporação de água	68
CAPÍTULO 7 – CÁLCULO DOS CUSTOS ANUAIS DO SISTEMA DE RESFRIAMENTO	70
7.1 DESCRIÇÃO DO SISTEMA CONVENCIONAL E HÍBRIDO.....	70
7.2 CUSTOS PARA O TRATAMENTO CONVENCIONAL	70
7.3 CUSTOS PARA O TRATAMENTO HÍBRIDO	72
7.4 ESTRUTURA DE CÁLCULO DOS CUSTOS ANUAIS PARA O TRATAMENTO CONVENCIONAL.....	74
7.4.1 Custo de Investimento – $c_{inv}(1)$	74
7.4.2 Custos operacionais – $y(1)$ a $y(11)$	74
7.4.2.1 Custo anual da água de reposição – $y(1)$	74
7.4.2.2 Custos anuais dos produtos químicos – $y(2)$, $y(3)$, $y(4)$	74
7.4.2.3 Custo anual do tratamento de efluente – $y(5)$	75
7.4.2.4 Custo anual de manutenção da torre – $y(6)$	76
7.4.2.5 Custo anual da perda de energia decorrente da formação de incrustação – $y(7)$	76
7.4.2.6 Custo anual de energia elétrica para a operação – $y(8)$	83
7.4.2.7 Custo anual de perda de produção - $y(9)$	83
7.4.2.8 Custo anual da manutenção dos equipamentos consumidores de água $y(10)$ ...	84

7.5 CÁLCULO DOS CUSTOS PARA O TRATAMENTO HÍBRIDO	85
7.5.1 Custo de investimento	85
7.5.2 Custo operacional	85
7.5.2.1 Custo da água de reposição – $z(1)$	85
7.5.2.2 Custos anuais dos produtos químicos – $z(2)$, $z(3)$ e $z(4)$	86
7.5.2.3 Custo anual do tratamento de efluentes – $z(5)$	86
7.5.2.4 Custo anual de manutenção da torre – $z(6)$	86
7.5.2.5 Custo anual da perda de energia decorrente da formação de incrustação – $z(7)$	86
7.5.2.6 Custo anual de energia elétrica para a operação – $z(8)$	87
7.5.2.7 Custo anual de perda de produção - $z(9)$	87
7.5.2.8 Custo anual de manutenção dos equipamentos consumidores de água – $z(10)$	88
7.5.2.9 Custo anual de mão de obra – $z(11)$	88
7.6 FUNÇÃO OBJETIVO	89
CAPÍTULO 8 - APLICAÇÃO DOS MODELOS	91
8.1 DESCRIÇÃO DA UNIDADE INDUSTRIAL	91
8.2 CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA DE RESFRIAMENTO E TRATAMENTO CONVENCIONAL.....	91
8.2.1 Produtos utilizados no tratamento convencional e quantidades	92
8.3 QUANTIFICAÇÕES DOS EQUIPAMENTOS FÍSICOS	93
8.4 PARÂMETROS COM CUSTO DEFINIDO	94
8.5 SIMPLIFICAÇÕES DO MODELO	95
CAPÍTULO 9 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DOS MODELOS.....	97
9.1 VARIAÇÕES DOS COMPONENTES DO CUSTO TOTAL EM FUNÇÃO DO CICLO DE CONCENTRAÇÃO PARA O SISTEMA COM TRATAMENTO CONVENCIONAL.	97
9.2 VARIAÇÕES DOS COMPONENTES DO CUSTO TOTAL EM FUNÇÃO DO CICLO DE CONCENTRAÇÃO PARA O SISTEMA COM TRATAMENTO ELETROMAGNÉTICO.	101
9.3 COMPARAÇÕES ENTRE VARIAÇÕES DOS PARÂMETROS DO CUSTO TOTAL COM O CICLO DE CONCENTRAÇÃO PARA O SISTEMA CONVENCIONAL E O SISTEMA COM TRATAMENTO ELETROMAGNÉTICO.	104
9.4 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARA OS FATORES QUE MAIS INFLUENCIAM NA VARIAÇÃO DO CUSTO TOTAL.....	106
CAPÍTULO 10 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	111
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 A DISPONIBILIDADE DA ÁGUA

No contexto da disponibilidade do recurso natural, segundo estudo da ANA (2012), 96,5% da água que existe está nos oceanos e como se presume que metade das águas subterrâneas seja salgada, somando um total de 97,5% de água salgada no planeta. Sobram 2,5% para água doce dos quais mais de 2/3 da água estão nas geleiras e nas coberturas permanente de neve sobre as montanhas e nas regiões polares. Sobraram 1/3 dos 2,5% do total da água, no qual 96% estão confinados nos poros ou entranhados nas fissuras de rochas subterrâneas nos aquíferos. Dos cálculos, $2,5\% \times \frac{1}{3} \times 0,04 = 0,03\%$ de água restante, na qual cerca de $\frac{3}{4}$, na forma de gelos flutuantes, umidade do solo (em grande parte congelada). A outra quarta parte está nos rios, nos lagos e na atmosfera na forma de vapor e de nuvens, além de fazer parte da composição do corpo dos vegetais e animais do nosso planeta.

Segundo a UNESCO (2012), 70% da água doce destinam-se à irrigação das lavouras, 20% são usadas pela indústria e 10% destinam-se aos diversos usos domésticos. O percentual utilizado pela indústria varia conforme a renda do país. Países de baixa renda utilizam cerca de 5% na indústria e países de alta renda podem consumir até 40%. No contexto industrial ainda, a captação que é feita tanto das fontes subterrâneas quanto das superficiais é muito maior do que o consumido.

O segmento industrial é um grande usuário de água e, na maior parte das situações, está localizado junto das aglomerações urbanas, caracterizando situação de dificuldade na obtenção deste recurso para as suas operações. As fontes de captação estão cada vez mais saturadas e os processos de tratamento mais sofisticados para atender os requisitos de processo.

As plantas industriais utilizam água nos processos conforme apresentados a seguir:

- Reposição em torres de resfriamento,
- Geração de Vapor,
- Processos (retificação, atomização, inertização, selagem, granulação de escória ou metais etc.),

- Matéria-prima (bebidas, alimentos, etc.),
- Combate a Incêndio,
- Serviços Gerais,
- Consumo das pessoas (cozinha, banheiros, etc.)

Dentre os consumos acima, para grande parte das plantas, a utilização da água para a reposição das torres de resfriamento representa o maior consumidor. No caso de refinarias de petróleo, o consumo total de água é da ordem de 1 m^3 por m^3 de petróleo refinado e a água para reposição de torres de resfriamento representa de 40 a 50 % do consumo total. No caso de petroquímicas, o consumo de água atinge cerca de 5 m^3 por m^3 de nafta processada e a água usada em torres de resfriamento também atinge cerca de 50% do total consumido, BRESCIANI et al. (2006).

A indústria cada vez mais busca trabalhar em circuitos fechados de água para evitar o desperdício e a redução da captação de água fresca. Quando se opera em circuitos fechados há um aumento na concentração dos sais que causam a incrustação nos equipamentos.

No sentido de reduzir a incrustação provocada pela deposição dos sais pode ser utilizado o tratamento eletromagnético. Com a redução da quantidade de material depositado em equipamentos, a resistência térmica que afeta a eficiência da troca de calor seria reduzida; dessa forma, seria reduzida também a necessidade de aumentar a vazão de circulação de água de resfriamento e conseqüentemente a sua reposição e descarte.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo do presente estudo é avaliar a viabilidade técnico-econômica da implantação do tratamento eletromagnético, utilizando esse tratamento, para água de resfriamento em substituição ao tratamento químico convencional.

Dessa forma, será avaliada a eficácia desse tratamento na redução dos custos decorrentes da menor adição de produtos químicos, da redução na vazão de purga e de reposição do sistema, na redução na frequência de limpeza dos equipamentos e na redução da carga poluente dos efluentes líquidos.

Os objetivos específicos do estudo são:

- 1) a partir de um cenário a ser definido, envolvendo taxa de consumo e especificações de água para resfriamento em unidades químicas industriais, estabelecer os parâmetros de processo de tratamento de água para o processo convencional e de tratamento físico;
- 2) elaborar uma estrutura para cálculo de investimento, taxas de consumo de insumos e custos associados para o cenário a ser definido;
- 3) Identificar, por estudos de sensibilidade, os fatores com maior efeito sobre o custo de tratamento de água de resfriamento;
- 4) Identificar, com base em estudos de otimização, configurações ótimas de processo quanto ao custo de tratamento, para diferentes condições referentes a insumos e escalas de produção.

Dessa forma, o produto final do trabalho será uma metodologia proposta para estimação de custo do tratamento físico de água de resfriamento. Espera-se que tal metodologia possa ser aplicada sob diferentes cenários e diferentes condições industrial.

CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A ÁGUA, AS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO E OS *CLUSTERS*

LUDWIG (2001) apresenta o entendimento atual sobre estrutura da água. Os dois átomos de hidrogênio (localizados a 105° um do outro) estão ligados a um átomo de oxigênio, cuja distância é de $1\text{\AA}$. Quando ocorre atração entre a carga negativa do átomo de oxigênio de uma molécula e a carga positiva do átomo de hidrogênio de outra molécula adjacente, com a redistribuição de cargas eletrônicas em ambas as moléculas, essa união eletrostática é chamada de ligação de hidrogênio. As ligações de hidrogênio têm energia menor em comparação com as ligações covalentes, estimadas em $4,5\text{ kcal/mol}$ e 110 kcal/mol , respectivamente. A interação de uma molécula com a sua vizinhança é mais forte quando o movimento é restrito e isso corresponde à mínima energia potencial, isto é, quando a distância é igual à distância mínima entre as moléculas. Nesse estado as moléculas possuem maior parte de sua energia em estado vibracional. A posição relativa da molécula (ou sua configuração) é fixa no estado sólido. O estado gasoso corresponde ao outro extremo e contém uma distribuição molecular caótica, assim como seu movimento. Os líquidos estão no regime intermediário entre sólidos e gases, sua energia cinética molecular é comparável ao máximo da energia potencial (máxima distância entre as moléculas que permite que permaneçam em estado líquido antes do rompimento e afastamento para o estado gasoso).

Cabe ressaltar que há dois modelos principais que descrevem a estrutura e os arranjos das moléculas de água na fase líquida. O modelo contínuo proposto por POPLE (1951) e o modelo de misturas apresentado por FRANK e WEN (1957). O modelo contínuo proposto por POPLE (1951) trata a água como uma rede tridimensional contínua de moléculas de água interligadas entre si por ligações de hidrogênio.

FRANK e WEN (1957) consideram a água líquida como duas espécies distintas, as espécies monômeras e *clusters*, que se interconvertem uma na outra. Monômeros de água são moléculas isoladas que tem interações com sua vizinhança e *clusters* são formados por arranjos poliméricos de moléculas de água que se associam por

meio de ligação de hidrogênio. Existe um equilíbrio entre os *clusters* formados e os monômeros de água.

O modelo de misturas, complementado por NÉMETHY e SCHERAGA (1962), pressupõe que a cada momento uma amostra de água é composta por uma mistura de *clusters* de tamanhos diferentes, formados por ligações de hidrogênio, e de moléculas livres de água que não estão conectadas por ligações de hidrogênio.

DROST-HANSEN (1965) complementou o estudo de NÉMETHY e SCHERAGA (1962) no qual descreveu que a água possui estruturas de superfície com limites de estabilidade térmica bem definida. Discretos limites de estabilidade térmica são característicos das transições de fase de cooperação, tais como os encontrados em unidades de polímeros ou em hidratos na forma de clatratos cristalinos.

Quando uma ligação de hidrogênio se forma entre duas moléculas de água, a redistribuição dos elétrons muda a capacidade para uma futura ligação de hidrogênio. A molécula de água doando moléculas de hidrogênio aumenta a densidade de elétrons em sua região “par solitário”, que incentiva a aceitação da ligação de hidrogênio. Quando aceita uma molécula de água, reduz a densidade de elétrons do centro de seu átomo de hidrogênios permanentes na região “par solitário”, o que incentiva a doação e desencoraja a aceitação de ligações de hidrogênio. Esta redistribuição de elétrons resulta, assim, em cooperatividade (por exemplo, aceitar uma ligação de hidrogênio incentiva a doação de outro) na formação de ligação de hidrogênio nas redes de água.

Na tentativa de explicar as mudanças de fases e o comportamento anômalo da água em algumas propriedades, LUDWIG (2001) e WEINHOLD (2009) desenvolveram modelos nos quais reforçam a característica de cooperação entre as moléculas de água através da interação das ligações de hidrogênio.

Conforme apresentado no trabalho de LUDWIG (2001), o comportamento da água no estado líquido desvia-se fortemente do comportamento esperado para outros líquidos. A densidade da água apresenta ponto de máximo, há expansão negativa de volume na fusão, a isoterma de compressibilidade kT apresenta ponto de mínimo,

a capacidade calorífica a pressão constante C_p também apresenta ponto de mínimo (resulta no efeito da circulação dos oceanos e influencia o clima local e global).

Há também desvio nas propriedades dinâmicas se comparadas com o comportamento de outros líquidos. O coeficiente de difusão aumenta com o aumento de pressão até 200MPa, acima dessa pressão o decréscimo é observado. A viscosidade η é outra propriedade de transporte em que a dependência da pressão e temperatura é anômala. Outras propriedades dinâmicas do líquido tais como tempo de relaxação dielétrica e tempo de relaxação nuclear do spin, mostram o mesmo tipo de desvio de comportamento.

Uma característica importante da água é a orientação preferencial na camada de hidratação de solutos não polares e grupos não polares ligados aos biopolímeros. Ou seja, um soluto colocado na água líquida levará a um rearranjo da rede aleatória das ligações de hidrogênio. Para fazer espaço para a molécula hóspede, a água tenta reforçar a sua rede em torno do soluto apolar, como mostrado na figura 1.

Figura 1 – Arranjos molécula de água. Fonte: LUDWIG (2001).

A figura 1 mostra, à esquerda, o alinhamento de uma molécula de água e à direita, um possível arranjo da rede para reter o soluto. Quando se trata de mudança de fase, ocorre a mudança de agregação ou coordenação das moléculas, com a conservação da identidade química das espécies. Trata-se de alteração ou rearranjo de formas mais fracas de associações intermoleculares ou *clusters*.

A termodinâmica estatística descreve o equilíbrio dos *clusters* e das ligações de hidrogênio associadas.

O método de química quântica *ab initio* que representa a estrutura eletrônica pode ser usado para determinar as propriedades rotacionais, vibracionais e eletrônicas dos *clusters* com ligações de hidrogênio bem como dos seus monômeros WEINHOLD (2009).

LEE et al. (1995) já na evolução dos estudos de termodinâmica estatística e utilizando técnicas *ab initio*, descobriram que a estrutura dos *clusters* da água formados por quatro anéis interligados em uma geometria planar é mais estável. Sugerem que a formação de *clusters* da água é construída baseada na maximização do número de quatro anéis interligados em uma estrutura planar.

O desenvolvimento de equipamentos analíticos, de ferramentas computacionais permite aproximações, simulações e previsões de modelos que sugerem a modelagem necessária para explicar alguns comportamentos diferenciados da água. Os modelos teóricos são identificados através das simulações de fenômenos mensuráveis que são afetados pela presença de *clusters* na água líquida e, em seguida, comparados estes resultados com os dados experimentais. No trabalho realizado por BENSON et al. (1992), foi proposto um modelo para representar o comportamento anômalo do calor específico da água do ponto de fusão até a ebulição. Os autores construíram um modelo envolvendo isomerização entre os *clusters*, o qual reproduziu, dentro de dois por cento, o calor específico. Os *clusters* utilizados eram policíclicos, na forma de octâmeros cúbicos que poderiam dissociar-se em dois tetrâmeros cíclicos. No trabalho apresentado por BOUR (2002), essa evidência fica clara, pois compara o espectro de infravermelho da água com a sua modelagem do espectro de infravermelho a partir de 214 moléculas, na faixa de absorção de 0 a 4000cm^{-1} .

3.2 INFLUÊNCIAS DO CAMPO MAGNÉTICO NA ÁGUA E NO TAMANHO DOS CLUSTERS

TOLEDO et al. (2008) compararam resultados experimentais de viscosidade, entalpia e tensão superficial da água após aplicação de um campo magnético com os estudos teóricos de LEE et al. (1995) e concluíram que o campo magnético externo influencia as ligações de hidrogênio da massa de água. Eles relatam uma competição intra e intermolecular nas ligações de hidrogênio, a qual enfraquece as fortes ligações de hidrogênio *intraclusters*, quebrando os grandes *clusters* e formando menores com ligações de hidrogênio *interclusters* mais fortes. No artigo, os autores sugerem que o campo magnético enfraquece as ligações de hidrogênio *intraclusters*, pois quebra ou distorce o ângulo da ligação de hidrogênio por causar uma reorientação das moléculas de água. Dessa forma enfraquece ou destrói a ligação de hidrogênio na rede *intracluster*.

Segundo alguns trabalhos referidos na literatura, como ZHOU et al. (2000) e KOCHMARSKI (1996), quando a água é exposta a campos magnéticos pode ocorrer o enfraquecimento das ligações de hidrogênio e a diminuição do número médio de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e, se adotarmos o modelo de misturas, torna-se possível um novo arranjo de *clusters* com tamanhos menores que os originais. Em princípio, pode-se imaginar que *clusters* de tamanhos menores terão maior facilidade de permear algumas barreiras e poderão apresentar comportamentos diferentes daqueles com tamanhos maiores. Ou seja, adotando-se o modelo de *clusters* para a água líquida, não se pode mais generalizar o comportamento e propriedades da água como sendo constituída simplesmente de moléculas H_2O , mas deve-se levar em consideração a média da sua distribuição de tamanho de *clusters* $(H_2O)_n$.

3.3 APLICAÇÕES DO CAMPO ELETROMAGNÉTICO NO TRATAMENTO DE ÁGUA

Nos últimos anos, o tratamento magnético da água vem sendo estudado principalmente para o combate da incrustação e como bactericida.

GEHR et al. (1995) estudaram a redução da concentração de CaSO_4 na água saturada utilizando o campo magnético. Concluíram que o campo magnético pode induzir a precipitação de cristais inorgânicos a partir de uma solução de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e poderia prevenir a incrustação, evitando a precipitação destes sais sobre as superfícies sólidas. O fenômeno da desincrustação pelo tratamento magnético foi explicado em termos das modificações da nucleação do cristal. Segundo o autor, partículas carregadas poderiam estar sujeitas a forças quando passam através do campo magnético. O campo magnético poderia mudar a natureza das cargas na superfície e consequentemente modificar a taxa de crescimento do cristal.

KOCHMARSKY (1996) estudou o efeito da influência do campo magnético sobre o subsistema íon-coloidal de soluções aquosas. Segundo o mesmo, a energia da interação do dipolo magnético das partículas coloidais do tipo magnetita é suficiente para a sua floculação e concentração em áreas de elevado gradiente de campo magnético e para a sua estabilidade contra a ruptura dos flocos (possíveis centros de cristalização de CaCO_3). No trabalho desse autor há correlações para o projeto de um dispositivo anti-incrustação.

BAKER e JUDD (1996) apresentaram uma revisão dos tratamentos anteriores e formularam um mecanismo para explicar como o tratamento magnético afeta a nucleação do cristal de CaCO_3 e, consequentemente, o seu crescimento. Na continuação de seus estudos, BAKER et al. (1997) estudaram a aplicação do tratamento magnético anti-incrustação como um tratamento preliminar da osmose reversa. Nesse estudo foram investigados os efeitos do tratamento magnético na cristalização a baixa temperatura. Os depósitos formados eram principalmente de calcita na solução sem o tratamento magnético e foi modificado para grãos esféricos de aragonita com o tratamento. A solução tratada passou pela osmose reversa e pode-se ver na autópsia realizada sobre os elementos de membrana que o tamanho do grão como aragonita foi comprovadamente maior. Como um pré-tratamento de alimentação da osmose reversa o tratamento magnético pode ser muito eficiente, pois favorece o crescimento do cristal na forma de aragonita que não adere nas paredes da tubulação e que pode ser removido por filtração.

Na mesma linha de pesquisa, BUSCH et al. (1997) estudaram o tratamento magnético da água e o seu mecanismo para redução de incrustação, e identificaram que a direção do campo magnético e a velocidade de escoamento da água (magneto-hidrodinâmica) afetam diretamente a formação da incrustação.

PARSONS et al. (1997) estudaram os efeitos do tratamento magnético com campo ortogonal aplicado sobre soluções de carbonato de cálcio e as mudanças nos depósitos calcários formados. Verificaram também que o controle do pH contribui para a redução da incrustação em 50% quando submetida ao tratamento magnético. Durante a cristalização, a taxa de nucleação é proporcional à intensidade do campo aplicado. O número de cristais e o tamanho do cristal podem ser controlados pela aplicação do campo magnético, conforme apresentado no estudo de WANG et al. (1997).

GABRIELLI et al. (2001) constataram que o tratamento magnético de águas mostrou-se eficiente na prevenção da incrustação. Em seus experimentos foi estabelecida uma relação empírica da variação da concentração de cálcio ionizado em função do comprimento do dispositivo e da velocidade de fluxo da água. Há uma eficiência máxima em um fluxo ótimo. No entanto, a eficácia do tratamento magnético depende do material usado para construir a tubulação onde a água flui através do dispositivo. Segundo os autores, isso pode ser um indicativo do fenômeno eletro-cinético nas proximidades da parede do tubo para gerar núcleos de carbonato de cálcio e até mesmo promover o crescimento de partículas de cristais no interior do líquido.

Conforme CHIBOWSKI et al. (2003), as formas e quantidades cristalográficas do carbonato de cálcio são diferentes na fase *bulk* (determinada pelo espectro de raios x) e no substrato sólido. A tendência é que ocorra a redução de depósitos na presença do campo magnético. Conclui que o campo magnético pode ser uma ferramenta para redução da formação de incrustação nas instalações industriais feitas de diferentes materiais, tais como aço, cobre e alumínio.

CHO et al. (2005) elaboraram uma aplicação um pouco diferente com os campos magnéticos. Passaram uma corrente elétrica através de solenóides, gerando um

campo magnético, com três enrolamentos com sentidos diferentes, o que denominou de sistema de energia pulsada ou PPS (*Pulsed Power System*). O efeito observado foi de que a precipitação do carbonato de cálcio passou da superfície de aderência, na qual havia a formação de incrustação, para o fluxo *bulk*, sem a formação de incrustação. Em seus estudos, constataram que a resistência térmica em um sistema com a aplicação do tratamento magnético é menor do que a de um sistema não tratado. Analisaram também o depósito formado com microscopia eletrônica e difração de raios-x, constatando que houve modificação de parte do hábito cristalino do depósito.

FATHIA et al. (2006) concluíram que a circulação da água em um campo magnético estacionário reduz o tempo de indução de nucleação e aumenta a quantidade de carbonato de cálcio precipitado. Esse efeito é mais acentuado para a nucleação homogênea. A forma de cristalização sob o efeito do campo magnético depende do pH que a solução se encontra. Para um pH= 6, a cristalização se dará na forma de aragonita que é mais mole e menos incrustante que a calcita que se forma quando o pH se encontra em 7,5, considerando todas as amostras na mesma temperatura de 30°C.

3.4 A CRISTALIZAÇÃO DO CARBONATO DE CÁLCIO

A Cristalização é uma operação de separação no qual uma substância ou várias substâncias do estado gasoso, líquido ou sólido amorfo são convertidas para o estado cristalino. Na cristalização criam-se as condições termodinâmicas que levam as moléculas a aproximarem-se e a agruparem-se em estruturas altamente organizadas, os cristais. Para entender a cristalização a ponto de controlá-la é necessário conhecer a cinética da nucleação (a taxa que novos cristais são formados) e o crescimento (a taxa que os cristais formados crescem). Ambas as etapas têm suas bases em fenômenos de nível molecular e é necessário entender um pouco sobre o estado sólido. Para esse trabalho será interessante focar na cristalização do carbonato de cálcio, visto que é um dos principais componentes da incrustação.

WIECHERS et al. (1975) estudaram os fatores que influenciam a cinética da cristalização do carbonato de cálcio. Para investigar os fatores que afetam a cinética os autores observaram o efeito da variação da concentração inicial dos reagentes na formação das sementes, o efeito do pH, da temperatura e da agitação na solução de carbonato de cálcio. Em seus estudos concluíram que a cinética só não é dependente da agitação da solução.

PLUMMER e BUSENBERG (1982) aprofundaram-se na polimorfologia do carbonato de cálcio e determinaram a variação do coeficiente de solubilidade das três formas cristalinas (vaterita, calcita e aragonita) com a temperatura em uma solução contendo água e dióxido de carbono, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, de 0°C a 90°C . A solubilidade do carbonato de cálcio diminui com o aumento da temperatura, mas é diferente para cada cristal. Nessa mesma linha de estudo, OGINO et al. (1987) apresentaram o desenvolvimento das diferentes formas cristalinas e o tempo de sua formação com o aumento da temperatura. Em altas concentrações de carbonato de cálcio, solução supersaturada e na faixa de temperatura de -6°C até 25°C inicia-se a formação do carbonato de cálcio amorfo. Na faixa de 14°C a 30°C as formas predominantes são vaterita e calcita e na faixa de 60°C a 80°C as formas cristalinas são calcita e aragonita. Em seus estudos, evidenciou que a cinética dessa transformação é determinada pela taxa de crescimento da calcita, que é a forma mais estável. Se os cristais permanecerem em solução e na temperatura ambiente, atingirão o equilíbrio dissolvendo-se e cristalizando-se novamente sob a forma de calcita.

SÖHNEL (1982) estudou a cinética da precipitação do carbonato de cálcio proveniente da reação equimolar de Na_2CO_3 e CaCl_2 e concluíram que o tempo de indução é determinado como uma função da concentração inicial de supersaturação para sistemas puros. Na presença de impurezas tais como íons Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} e F^- , o hábito cristalino e a taxa de crescimento dos cristais podem ser afetados conforme a tabela 1 a seguir.

A formação dos primeiros cristais envolve um processo lento de nucleação, durante o qual não ocorre precipitação. Este tempo que leva até que se atinjam as condições ideais para que a precipitação dos cristais ocorra é chamado de tempo de indução. E, esse estado de equilíbrio metaestável é mantido até que a barreira da energia de

ativação seja superada para que os primeiros núcleos de cristais sejam formados. Quando maior a energia de ativação, mais lenta é a cinética para o processo.

Tabela 1 - Influência de alguns íons na precipitação do CaCO_3 .

Impureza	Nucleação	Crescimento	Morfologia
NaF	-	+	-
MnCl_2	+	+	+
MgCl_2	+	+	+
CrCl_3	-	+	+
NiCl_2	-	+	+

Fonte: tabela 1, SÖHNEL (1982). - sem efeito, + com efeito.

Um dos contaminantes mais estudados é o íon magnésio e este é muito presente na água de resfriamento utilizada nas indústrias. Segundo LOSTE et al. (2003) o íon Mg^{2+} hidrata-se mais fortemente do que o íon Ca^{2+} e é fortemente adsorvido pela superfície de crescimento do cristal de calcita. A desidratação do íon Mg^{2+} e aderência na rede da calcita cria uma barreira de crescimento para o núcleo desse cristal e, além disso, a calcita magnésio é mais solúvel do que a calcita pura, tendo como consequência uma fase energeticamente menos estável. Em contrapartida, nenhum obstáculo cinético é causado no crescimento da aragonita. Assim quando a supersaturação crítica de aragonita é excedida, a aragonita precipitará da solução mais do que a calcita. Segundo os autores, a fase formada depende da concentração de Mg/Ca utilizada, do tempo de incubação da precipitação em solução e da localização do precipitado se no líquido ou na interface ar/água.

SAWADA (1997) estudou também o forte retardamento no crescimento dos cristais de carbonato de cálcio provocado por polifosfatos e aminopolifosfanatos, constatando que compostos que contêm fósforo tem um forte efeito inibidor. A transformação da vaterita em calcita é um processo que leva poucos minutos, mas na presença de EDTMP (Ácido Etileno Diamino Tetra Metileno Fosfônico) pode levar cerca de 300 minutos. A substância EDTMP é um ácido fosfônico, quelante utilizado atualmente como anti-incrustante no tratamento tradicional de água de resfriamento.

3.5 CAMPO MAGNÉTICO E OUTRAS APLICAÇÕES

Recentemente, estudos sobre a influência do campo magnético em radicais tem sido realizado, conforme apresentado no trabalho de Rodgers (2009). As reações químicas que envolvem radicais intermediários podem ser influenciadas por campos magnéticos o que pode ser interpretado por mecanismo par radical (MPR), os quais atuam na alteração da taxa, rendimento ou produto de distribuição. Os efeitos são o campo central de estudo da química dos Spins. Uma ampla variedade de efeitos do campo magnético é conhecida; eles ocorrem em diversos sistemas químicos com intensidades de campo que vão desde vários Teslas a aproximadamente 40mT, que é comparável com a força do campo da Terra. Nesse estudo do autor Rodgers (2009), o mesmo explica os possíveis efeitos do campo magnético sobre as espécies químicas, descrevendo, segundo o mesmo, de forma acessível para quem está iniciando no estudo da química dos Spins. A compreensão do efeito do campo magnético externo nos spins das moléculas pode ser a chave para explicar o efeito do campo magnético pulsado sobre os materiais que causam a incrustação.

CAPÍTULO 4 – FUNDAMENTOS DO PROCESSO

4.1 ÁGUAS PARA SISTEMAS INDUSTRIAIS

A água para a reposição das torres de resfriamento é suprida por alguma fonte de água superficial (rio), de poço artesiano ou de concessionária. Essa água fresca é tratada em Estações de Tratamento de Água (ETAs) onde, dependendo da qualidade da água in natura recebida, passa pelos processos de pré-cloração, pré-alcalinização (ajuste de pH), coagulação, floculação, decantação, filtração, pós-alcalinização (correção do pH para não ocorrer corrosão e incrustação), desinfecção e se for para abastecimento de água potável ocorre ainda a fluoretação. Esses processos são realizados pela Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo - SABESP (2013) para fornecer água potável aos consumidores e na maioria dos processos também fazem parte do tratamento efetuado pelas ETAs das indústrias.

Torres de resfriamento de água são sistemas que circulam água para a remoção de calor de fontes quentes das plantas de processo. Correntes de processo, produtos a serem armazenados ou equipamentos rotativos trocam calor com água e são resfriados.

4.2 TORRES DE RESFRIAMENTO

Nesse processo a água circulante retorna à torre aquecida e é resfriada com ar, ocorrendo a evaporação de parte da água. Com a vaporização parcial e contínua de parte da água, ocorre o aumento na concentração de sais normalmente presentes na água de reposição. Essa água concentrada em sais precisa ser adequadamente tratada para que não seja corrosiva, nem incrustante e também não favoreça o crescimento de micro-organismos.

Os tratamentos convencionais para condicionamento de água de resfriamento utilizam grande quantidade de produtos químicos para evitar a corrosividade da água, a incrustação e o crescimento microbiológico, este último através da utilização de algicidas e bactericidas. Além do alto custo operacional, a utilização de grande quantidade de produtos químicos acarreta impacto ambiental decorrente da

drenagem dos contaminantes presentes nos efluente das torres. A tabela 2 mostra a qualidade típica da água das torres de resfriamento.

Tabela 2-Especificação da Água de resfriamento.

Parâmetros	Especificação
pH	7,0 a 9,5
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	< 3500
Dureza Total ($\text{mg}/\text{L CaCO}_3$)	250 a 700
Alcalinidade Total ($\text{mg}/\text{L CaCO}_3$)	100 a 450
Ferro ($\text{mg}/\text{L Fe}^{3+}$)	0 a 0,3
Sílica ($\text{mg}/\text{L SiO}_2$)	< 150
Fosfato ($\text{mg}/\text{L PO}_4^{-3}$)	3 a 15
Cloretos ($\text{mg}/\text{L Cl}^-$)	< 3,5
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	120 a 500

Fonte: FRUTUOSO (2002).

4.3 TRATAMENTO CONVENCIONAL PARA ÁGUA DE RESFRIAMENTO.

Pode-se dizer que os problemas que afetam o sistema de água de resfriamento são a corrosão, a incrustação (fouling) e o crescimento microbiológico.

4.3.1 Corrosão

Ao longo do tempo, os potenciais elétricos de uma tubulação podem variar de um ponto para o outro, como resultado da existência de áreas anódicas e catódicas. Estas áreas de diferentes potenciais elétricos são a base para uma célula de corrosão como apresentado na figura 2. Em uma tubulação há condições específicas para o desenvolvimento da corrosão. Pois existe um potencial elétrico entre o ânodo e o catodo e ambos estão imersos num eletrólito eletricamente condutivo que é a água. O efeito da corrosão em uma tubulação pode ser visto na figura 3. Além disso, a água de sistemas de resfriamento apresenta outras características que favorecem a corrosão como a boa condutividade elétrica, pH próximo ao neutro e presença de alto teor de oxigênio dissolvido, ABRACO (Associação Brasileira de Corrosão, 2012).

Figura 2 – Célula de corrosão
Fonte: figura 2 da ABRACO (2012).

Figura 3 – Corrosão em tubulação.
Fonte: General corrosion, NALCO (2013).

4.3.1.1 Tratamento para Corrosão

Dentre os tratamentos que podem ser utilizados para o combate da corrosão, pode-se citar o tratamento de superfícies e a utilização dos inibidores de corrosão.

Os inibidores de corrosão mostrados na tabela 3 reduzem o efeito da corrosão por interferir em seu mecanismo, neutralizando o efeito da reação de corrosão tanto no ânodo quanto no cátodo.

Tabela 3 - Produtos utilizados no combate a corrosão.

Tratamento	Anódico	Catódico	Geral
Anódico	Molibdato	Oligômero fosfino succínico (PSO)	Óleos Solúveis
Catódico	Ortofosfato Silicato	Bicarbonato Polifosfato	Tolitriazol Benzotriazol
Geral	Nitrito	Zinco	—

Fonte: NALCO (2013)

4.3.2 Incrustação (fouling)

Muitas das substâncias presentes na água são sais, óxidos e hidróxidos com solubilidades que são influenciadas principalmente pela temperatura, concentração e pH. No processo de evaporação da água, comum em um sistema de resfriamento, há um aumento na concentração das substâncias dissolvidas que podem precipitar-se de forma aderente nas superfícies dos equipamentos (principalmente nas regiões de troca térmica, onde a temperatura é mais elevada), constituindo as incrustações, como mostrado na figura 4 e 6. As substâncias formadoras de incrustações (sais em sua maioria), ao terem seus limites de solubilidade ultrapassados, iniciam uma precipitação sob a forma de pequenos cristais. Sais de cálcio e magnésio, carbonato de cálcio (CaCO_3), sulfato de cálcio (CaSO_4), fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), sílica solúvel (SiO_2) e silicatos (SiO_3^{2-}) de vários cátions e óxidos de ferro de outros metais, tais como o Fe_2O_3 , são os compostos que podem fazer parte da incrustação inorgânica.

4.3.2.1 Tratamento para Incrustação

A incrustação pode ser minimizada pelo controle da taxa de concentração de sólidos dissolvidos e elaboração de purga do sistema, pelo controle do pH, mantendo-o ácido (que favorece a corrosão) e através da utilização de dispersantes conforme apresentados na tabela 4. O mecanismo de ação dos dispersantes pode ser classificado como: de efeito limiar (atraso na precipitação), de ação dispersiva (se adsorvem sobre a superfície de partículas em suspensão), de efeito surfactante (aumentam a hidratação das partículas, solubilizando-as) e modificador de cristais (impedem seu crescimento ordenado e alteram a sua forma).

Figura 4 – Incrustação de carbonato de cálcio.
Fonte: NALCO (2013).

Tabela 4 - Produtos utilizados no combate a incrustação.

Inibidores de depósito
Quelantes (EDTA, EDTMP)
Lignossulfonatos, polifosfatos
Ésteres fosfáticos, fosfonatos
Poliacrilatos, Polimetacrilatos
Anidrido polimalêico e copolímeros

Fonte: NALCO (2013).

4.3.3 Formação da incrustação (*fouling*)

A formação do *fouling* afeta os equipamentos de duas formas: a) a camada de *fouling* acumulada tem baixa condutividade térmica e isso aumenta a resistência para a transferência de calor e reduz a efetividade dos trocadores de calor; b) quando o depósito ocorre, a área da seção transversal é reduzida, a qual ocorre um aumento na diferença de pressão nos equipamentos.

De modo geral, o processo de formação de *fouling* é um resultado simultâneo de dois subprocessos, o processo de deposição e o processo de remoção. Na figura 5, uma representação esquemática do processo simultâneo é apresentada.

Figura 5 – Esquema do depósito de *fouling*.
Fonte: Figura 1, AWAD (2011).

Para a formação dos depósitos sobre as superfícies, três etapas básicas podem ser enumeradas:

1. O transporte difusivo do material causador de *fouling* através da camada limite adjacente a superfície com o fluido em movimento.
2. A adesão do depósito na superfície.
3. E o transporte do material retirado da superfície.

A soma desses componentes listados representa o crescimento do depósito na superfície, apresentado na figura 5. Em termos matemáticos a taxa de crescimento de depósito (R_f) pode ser relacionada à diferença entre as taxas de depósito e remoção de material, como apresentado na equação E.1.

$$R_f = \Theta_d - \Theta_r \quad \text{E. 1}$$

R_f , assim como a taxa de depósito Θ_d e a taxa de remoção Θ_r , podem ser expressas na unidade de resistência térmica como $\text{m}^2\text{K/kW}$ ou na unidade de taxa de mudança de espessura como m/s ou em unidade de mudança de massa como $\text{kg/m}^2/\text{s}$.

Figura 6 – *fouling* em trocador de calor
Fonte: NALCO (2013).

Os agentes dispersantes agem mantendo os materiais que causam *fouling* em suspensão, evitando que eles sedimentem-se sobre as superfícies dos equipamentos.

4.3.4 Crescimento microbiológico

Normalmente, na maioria dos sistemas de resfriamento as condições operacionais são propícias para o desenvolvimento microbiológico de várias classes de organismos, algas, fungos e bactérias. As consequências do crescimento microbiológico desordenado na água de resfriamento são: a formação de depósitos sobre superfícies de troca térmica diminuindo as taxas de transferência de calor, a obstrução e entupimento de tubos, bicos aspersores, válvulas, equipamentos, acessórios, entre outros, podendo diminuir a eficiência do processo e restringir a vazão. A figura 7 mostra o entupimento dos tubos de um trocador de calor provocado pelo acúmulo de micro-organismos. Além disso, algumas classes de micro-organismos são causadoras diretas de corrosão, tais como as bactérias redutoras de sulfato e formadoras de ácidos e também agentes patológicos.

4.3.4.1 Controle microbiológico

As classes de produtos químicos normalmente usados para o controle microbiológico são biocidas oxidantes, biocidas não oxidantes e biodispersantes. Alguns desses produtos utilizados estão listados na tabela 5. Os biocidas oxidantes reagem com o micro-organismo oxidando componentes celulares e causando a sua morte. Os biocidas não oxidantes são compostos orgânicos que reagem com um componente específico da célula dos micro-organismos e destroem essa célula. Os biodispersantes não matam as células, eles atuam no sentido de desprender o filme formado por micro-organismos e expor outras camadas para o ataque de oxidantes.

Figura 7 – Contaminação microbiológica em tubos de trocadores de calor.

Fonte: NALCO (2013).

Tabela 5 - Produtos utilizados no controle microbiológico

Tratamento	Produtos
- Biocidas oxidantes	Cloro Gás Hipoclorito de Sódio Dióxido de Cloro
- Biocidas não-oxidante	(*)
- Biodispersantes	(*)

(*) Produtos com nomes comerciais e formulação resguardadas pelos tratadores de torre de resfriamento. Fonte: NALCO (2013).

4.3.5 Análise da tendência de corrosão e incrustação

Uma tentativa de se quantificar a tendência solubilizante, corrosiva e incrustante da água foi feita inicialmente por LANGEIER (1936) que, utilizando-se de um sistema água / carbonato de cálcio CaCO_3 , propôs a equação E.2, válida para pH entre 6,5 e 9,5:

$$\text{IS} = \text{pH} - \text{pH}_s \quad \text{E. 2}$$

IS = índice de saturação

pH = medida do pH da solução

pH_s = pH da água em equilíbrio com o carbonato de cálcio, na presença do íon carbonato CO_3^{2-} e íon bicarbonato HCO_3^- .

Um valor positivo de IS indica que a água está supersaturada em CaCO_3 e um valor negativo significa uma solução não saturada e com tendência corrosiva. O valor zero representa que a água está em equilíbrio com o CaCO_3 . O Índice de Saturação é apenas qualitativo, isto é, apenas um meio de indicação da tendência e da força motriz do processo (corrosivo ou incrustante).

O pH_s é calculado conforme a equação E.3:

$$\text{pH}_s = \text{pK}_2 - \text{pK}_{sp} + \text{p}[\text{Ca}^{2+}] + \text{p}[\text{HCO}_3^-] + 5\text{pfm} \quad \text{E. 3}$$

K_2 = segunda constante de dissociação para o ácido carbônico, na temperatura da solução e a variável p significa o cologaritmo.

K_{sp} = produto de solubilidade para o CaCO_3 na temperatura da água. Esse índice depende da forma polimórfica de cristalização do carbonato de cálcio, sendo elas calcita, aragonita e vaterita.

$[\text{Ca}^{2+}]$ = concentração do íon cálcio em gmol/L

$[\text{HCO}_3^-]$ = concentração do íon bicarbonato em gmol/L

f_m = coeficiente de atividade para espécies monovalentes a uma temperatura especificada.

Nas equações E.1 e E.2 o p que antecede as constantes citadas, é o valor de $-\log_{10}$ das respectivas variáveis.

Através das equações apresentadas é possível verificar que os fatores que influenciam a solubilidade e a precipitação são a temperatura, o pH, a quantidade de dióxido de carbono dissolvido, as forças iônicas, também representadas pela condutividade e outros íons.

O aumento de temperatura reduz a solubilidade do carbonato de cálcio em água, assim como o aumento do pH, já o aumento da quantidade de CO_2 dissolvido provoca um aumento na solubilidade do carbonato de cálcio.

4.4 FUNDAMENTOS DE CRISTALIZAÇÃO APLICADOS AO CARBONATO DE CÁLCIO.

Na cristalização criam-se as condições termodinâmicas que levam as moléculas a aproximarem-se e a agruparem-se em estruturas altamente organizadas, os cristais, conforme mencionado por COSTA e GIULIETTI (2010).

4.4.1 Nucleação em sistemas polimórficos

Uma das características do processo de cristalização é a de que o mesmo composto pode dar origem a formas cristalinas diferentes (polimorfismo) dependendo das condições de operação. Os diferentes tipos de cristais, que correspondem a condições termodinâmicas, no estado sólido, diferentes para o mesmo composto,

terão propriedades distintas (velocidade de dissolução, ponto de fusão, forma, etc.) e, como tal, correspondem a produtos diferentes, conforme MULLIN (1988).

SAWADA (1997) estudou o equilíbrio polimórfico do carbonato de cálcio, que é muito importante para o entendimento dos mecanismos de formação da incrustação. Esse pesquisador descreve as três formas como o carbonato de cálcio é encontrado na natureza: calcita romboédrica (produto de solubilidade $\log K_{sp} = -8,48$ a 25°C) é termodinamicamente a forma mais estável e mais abundante na natureza, pois tem a menor constante de solubilidade. A forma menos estável é a aragonita na forma de agulha (produto de solubilidade $\log K_{sp} = -8,34$ a 25°C) e é encontrada na forma de CaCO_3 biossintética tais como conchas e corais. A forma mais instável é a vaterita esférica (produto de solubilidade $\log K_{sp} = -7,91$ a 25°C) que raramente ocorre na natureza, mas desempenha um papel importante no mecanismo de a formação de carbonato de cálcio a partir da solução. O equilíbrio químico do carbonato de cálcio pode ser descrito em termos da protonação do íon carbonato, desidratação do ácido carboxílico e da pressão de vapor do dióxido de carbono. As reações de equilíbrio R.1 até R.4 representam as etapas do íon carbonato até a liberação do CO_2 .

O Equilíbrio dos íons cálcio é representado pelas reações R.5 até R.7.

O equilíbrio de solubilidade de carbonato de cálcio é dado pela seguinte equação R.8.

Uma solução com um elevado grau de supersaturação forma precipitados espontaneamente. O mecanismo detalhado da formação e transformação do carbonato de cálcio proveniente de uma mistura de íons carbonato de cálcio foi estudado por SAWADA (1997), pelo monitoramento da mudança da composição e

propriedades do cristal. A mudança no logaritmo do produto da atividade dos íons cálcio e carbonato $\log IAP$ ($IAP = \{Ca^{2+}\}\{CO_3^{2-}\}$) a 25°C foi mostrado na figura 8 como uma função do tempo.

Figura 8 – a) Mudança no $\log IAP$ com o tempo a 25°C.
Fonte: Figuras 1a e 1b SAWADA (1997).

A figura 8 apresenta os estágios da formação do cristal de carbonato de cálcio, sendo: a) o estágio I instável; o estágio II metaestável e o estágio III estável e b) Mudança polimórfica. Curva 1 – amorfo; Curva 2 – vaterita; Curva 3 – Calcita.

Um carbonato de cálcio amorfo (ACC) precipitou imediatamente após a mistura de carbonato de cálcio na solução. O produto de solubilidade permanece alto por alguns minutos e o ACC transforma-se gradualmente em cristal na forma de calcita e vaterita durante o período instável I. O IAP mostra um decréscimo acentuado logo após o ACC desaparecer. Na fase metaestável II o valor de IAP é quase constante e ocorre a transformação de vaterita em calcita. O desaparecimento da vaterita leva o valor de IAP para o estágio estável III. Dessa forma, cristais são transformados em calcita pura e não ocorrem mais mudanças nos valores de IAP ou no polimorfismo.

Conforme SAWADA (1997), os resultados de seus experimentos indicam que ambas as transformações de ACC para vaterita e vaterita para calcita, passam por um processo de recristalização. O valor do IAP da solução é mantido na solubilidade do polimorfo menos estável e então as soluções nos estágios de instabilidade e metaestabilidade foram saturadas com esse polimorfo presente na suspensão. A solução é supersaturada com o polimorfo mais estável, consequentemente, a dissolução dos cristais deveria ser mais rápida do que o crescimento, isto é, o crescimento do cristal é a taxa determinante da velocidade.

4.4.2 Efeito da temperatura

O polimorfismo do carbonato de cálcio formado pela precipitação homogênea depende fortemente da temperatura. As relações quantitativas entre os polimorfos de carbonato de cálcio na fase metaestável são mostradas como uma função da temperatura na figura 9.

Figura 9 – Concentração de cristais de carbonato de cálcio no estágio metaestável como uma função da temperatura. A curva 1 é a Calcita, a Curva 2 é a Vaterita e a Curva 3 é a Aragonita. Fonte: figura 2 da referência SAWADA (1997).

A solução contém mais Calcita a baixa temperatura, com o aumento da temperatura aumenta a quantidade de vaterita e a partir de 40°C é observada a formação da aragonita. Em alta temperatura os polimorfos formados no estágio metaestável são aragonita e pequenas porções de calcita. O valor do IAP no estágio metaestável é mantido no produto de solubilidade de aragonita e a redução do produto de solubilidade no final do estágio metaestável está associada com o desaparecimento da aragonita.

Então a transformação de aragonita em calcita resulta da dissolução da aragonita e no crescimento da calcita.

A obtenção de cada polimorfo é feita com a filtragem e secagem do mesmo na temperatura em que há a sua maior abundância.

4.4.3 Taxa de transformação polimórfica

Para entender a taxa de transformação SAWADA (1997) colocou uma mistura dos cristais de carbonato de cálcio metaestável (vaterita ou aragonita) e estável (calcita) em soluções aquosas. A mudança da forma de vaterita, metaestável (desaparecendo) para calcita na suspensão foi plotada como uma função do tempo na figura 10.

Figura 10 – Concentração de calcita (nas temperaturas de 25°C, 30°C, 40°C, 50°C e 60°C) em função do tempo durante a transformação da mistura do cristal CaCO_3 . Fonte: figura 3 da referência SAWADA (1997).

A proporção inicial de polimórficos é 80% de vaterita e 20% de calcita nas temperaturas de 25°C, 30°C, 40°C, 50°C e 60°C. Como a taxa de crescimento da calcita é o fator determinante do estágio de transformação, as equações E.4, E.5, E.6 e E.7 descrevem como a taxa de transformação da calcita pode ser calculada.

$$\frac{dA}{dt} = k_{tr} \cdot s \cdot f_x \quad \text{E. 4}$$

k_{tr} é a taxa constante da transformação (correspondente ao crescimento da calcita);
 f_x é o termo que representa o grau de supersaturação em calcita;
 s é a área da superfície da calcita.

Para SAWADA (1997), à medida que o grau de supersaturação é mantido constante, f_x também é mantido constante na transformação. Consequentemente a taxa de crescimento é diretamente proporcional ao número de sítios de crescimento sobre a superfície da calcita.

A quantidade de calcita A , é dada por:

$$A = (pt + q)^3 \quad \text{E. 5}$$

q representa uma constante de integração e p é dada pela equação:

$$p = \left(\frac{1}{3}\right) k_{tr} \cdot f_x \cdot A_0^{-2/3} \cdot S_0 \quad \text{E. 6}$$

S_0 é a área inicial;

A_0 é a quantidade de sementes de calcita no início do processo;

O termo de supersaturação f_x é dado por:

$$f_x = \left(IAP^{1/2} - K_{sp}^{1/2} \right)^2 \quad \text{E. 7}$$

IAP é o produto da atividade dos íons

K_{sp} é o produto de solubilidade do carbonato de cálcio

SAWADA (1997) calculou k_{tr} e comparou com outros valores experimentais. O aumento na taxa de transformação, ou seja, a tangente do gráfico apresentado ocorre em função do crescimento da calcita ao longo da reação de transformação.

4.4.4 Cristalização *fouling* do CaCO_3 - Na superfície de trocadores de calor

QUAN et al. (2008) realizaram um estudo da cristalização do carbonato de cálcio na superfície de um trocador de calor, durante o processo de transferência de calor por convecção forçada. Os fatores observados no estudo foram velocidade do fluido, dureza, alcalinidade, temperatura da solução e da parede do tubo do trocador de calor. Curvas de incrustação assintóticas variando com o tempo foram obtidas. A taxa de *fouling* aumentou e o tempo de indução foi reduzido com a redução da

velocidade. Quanto menor é a velocidade do fluido para ser aquecido no trocador de calor, mas favorecida é a formação da incrustação e o crescimento dos cristais nos tubos do trocador de calor. Com relação ao aumento da resistência *fouling* com a dureza em ppm de CaCO_3 , o trabalho apresentou que para concentrações acima de 500ppm o *fouling* aumenta muito pouco com o aumento da concentração, como mostrado na figura 12. No entanto, quando a dureza é de 300 ppm a resistência *fouling* é da ordem de $0,25 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ e quando a dureza é de 450ppm a resistência *fouling* é da ordem de $0,8 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ e aumenta significativamente, conforme pode ser visto na figura 11.

Figura 11 – Efeito da dureza sobre a resistência *fouling*. Temperatura do fluido quente = 70°C , Temperatura do fluido frio = $22,5^\circ\text{C}$ e velocidade do fluido = $1,2\text{m/s}$. (Fonte: figura 6 da referência QUAN et. al (2008)).

Figura 12 – Efeito da dureza sobre a resistência *fouling*. Temperatura do fluido quente = 70°C, Temperatura do fluido frio = 22,5°C e velocidade do fluido = 1,2m/s. (Fonte: figura 7 da referência QUAN et. al (2008)).

4.5 MAGNETISMO

4.5.1 Conceito de magnetismo

A interação eletromagnética é um dos três tipos básicos de interações observadas na Natureza. As outras duas são as interações gravitacional e nuclear. A interação eletromagnética é aquela interação entre dois objetos que é devida às suas cargas; esta interação manifesta-se através da força eletromagnética, a qual é uma grandeza vetorial.

O campo gravitacional atua sobre um corpo de massa m exercendo uma força $\vec{F}_g = m \cdot \vec{g}$ e o campo elétrico, de forma similar, atua sobre uma carga q exercendo uma força $\vec{F}_e = q \cdot \vec{E}$. No caso da força magnética, se uma partícula carregada penetra num campo magnético, a força é resultante do produto vetorial entre os vetores campo magnético e velocidade de deslocamento da partícula. Assim, a sua direção será sempre ortogonal às direções do deslocamento da partícula e do campo magnético. Forças magnéticas aparecem quando há movimento de cargas num campo magnético.

Campos magnéticos podem ser gerados por ímãs permanentes ou pelo movimento de cargas elétricas, por exemplo, pela circulação de corrente elétrica em solenóides.

Em escala atômica, dipolos magnéticos elementares são produzidos pelo movimento dos elétrons nos átomos. Para a maioria dos átomos e íons, os efeitos magnéticos desses pequeníssimos ímãs cancelam-se mutuamente de modo que o átomo como um todo não apresenta propriedades magnéticas macroscópicas. Porém, em alguns casos esses efeitos magnéticos não se cancelam e o átomo como um todo se comporta como um ímã atômico elementar.

Se esses ímãs elementares estiverem alinhados (com pólos de mesmo nome no mesmo sentido) o material como um todo apresentará propriedades magnéticas. Portanto, os ímãs naturais nada mais são do que uma manifestação macroscópica do alinhamento dos dipólos magnéticos elementares devidos ao movimento dos elétrons.

A forma como a matéria responde à estimulação magnética depende, não apenas do comportamento individual dos dipólos magnéticos frente ao estímulo externo, mas também de como estes se relacionam entre si e de como esta relação é afetada pelo campo estimulante. A resposta ao estímulo é expressa na forma de uma magnetização $\vec{M}$ do material. Os materiais que respondem de forma a se oporem fracamente à presença do estímulo em seu interior são chamados diamagnéticos e aqueles que respondem fracamente a favor do estímulo são chamados paramagnéticos. Há ainda os materiais que respondem de forma intensa ao campo estimulante, tanto a favor, os ferromagnéticos, como contra, os antiferromagnéticos.

Em eletromagnetismo a susceptibilidade magnética (designada por χ), representada pela equação E.8, mede a capacidade que tem um material em magnetizar-se quando sob a ação de um campo magnetizante ao qual este é submetido.

$$\chi = \mu_r - 1 \quad \text{E. 8}$$

χ = susceptibilidade magnética (grandeza adimensional)

μ_r = permeabilidade magnética relativa

A equação E.8 tem valores negativos para materiais diamagnéticos, enquanto que para os paramagnéticos os valores são sempre positivos.

4.5.2 Campo magnético sobre a água

O diamagnetismo é um tipo de magnetismo característico de materiais que se alinham em um campo magnético não uniforme e tem como efeito diminuir o módulo do campo no interior do material. Esse tipo de magnetismo é observado em substâncias como os cristais iônicos ou os gases nobres, com estrutura eletrônica simétrica e sem momento magnético permanente.

Nos materiais diamagnéticos, os dipólos elementares não são permanentes, sendo que esses materiais não são afetados com a mudança de temperatura e o valor da sua susceptibilidade magnética é tipicamente próximo de milionésimo (10^{-6}) e sempre negativo.

Todo material diamagnético submetido a um campo magnético externo apresenta um momento dipolar magnético orientado no sentido oposto ao do campo magnético externo. Se o campo magnético externo é não uniforme, o material diamagnético é repellido da região onde o campo magnético é mais intenso para a região onde o campo magnético é menos intenso conforme HALLIDAY et al. (2007).

Figura 13 – Campo estático ao redor de um copo contendo água
Fonte: figura 1 – TOLEDO et al. (2008)

Se a água for exposta a um campo magnético estático como mostrado na figura 13, a mesma, por ser diamagnética, exercerá um movimento contrário à direção do campo magnético.

Segundo, OSUGA et al. (2009), a agitação térmica induz o movimento de rotação dos dois hidrogênios carregados positivamente em torno do átomo de oxigênio em uma molécula de água, que forma uma corrente elétrica com uma duração curta, gerando uma força de Lorentz num campo magnético uniforme estático. Uma vez que o centro de gravidade de uma molécula de água está aproximadamente localizado no átomo de oxigênio, a força de Lorentz tem duas componentes, uma que gira os hidrogênios e outra que empurra o átomo de oxigênio. A componente da força de Lorentz, que empurra o átomo de oxigênio é paralela ao campo magnético e tem uma força que é metade da força do componente que empurra o átomo de oxigênio perpendicular ao campo magnético, como mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Água na presença de um campo magnético. Fonte: Figura 2 Osuga et al. (2009)

a) Duas componentes da força de Lorentz, uma que rotaciona o hidrogênio e outra que empurra o núcleo do oxigênio. A posição da corrente elétrica é que determina se: b) o oxigênio é empurrado ou se c) o hidrogênio é rotacionado. d) Força total que empurra o núcleo do oxigênio com dois componentes: um perpendicular e outro paralelo ao campo magnético.

O movimento térmico da água provocado pelo aquecimento e na presença de um campo magnético gera a força de Lorentz, a qual contribui para suprimir a oscilação molecular e a rotação e tendo como resultante a movimentação aleatória das moléculas.

OSUGA et al. (2009), acreditam que o campo magnético fortalece as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água pela supressão do movimento de oscilação e rotação da molécula. Essa seria uma proposta para explicar um aumento na temperatura de fusão da água na presença de um campo magnético e também por que as ligações de hidrogênio são mais fortes no gelo do que na água líquida.

4.5.3 Tipos de campos magnéticos utilizados em equipamentos de tratamento de água:

a) Campos gerados com ímãs permanentes (estáticos):

Campos estáticos são campos magnéticos que não variam ao longo do tempo. GABRIELLI et al. (2001), apresentou um equipamento magnético que consiste de uma série de pares de ímãs permanentes com pólos norte e sul faceando uns aos outros, associados alternativamente ou não. As figuras 15 e 17 mostram o arranjo invertido dos pólos e a intensidade do campo magnético ao longo do eixo axial para essa disposição das placas. Já as figuras 16 e 18 mostram o arranjo e a intensidade do campo magnético para placas dispostas como o mesmo polo lado a lado.

Figura 15 – Esquema de montagem de ímãs com polos invertidos Fonte: figura 1A de GABRIELLI et al. (2001)

Figura 16 – Esquema de montagem de ímãs com polos não-invertidos (Fonte: figura 1B de GABRIELLI et al. (2001).

Figura 17 – Intensidade do campo magnético, com a inversão de polos.
Fonte: figura 1C de GABRIELLI et al., (2001)

Figura 18 – Intensidade do campo magnético, sem a inversão de polos.
Fonte: figura 1D de GABRIELLI et al., (2001).

O campo magnético apresentado na figura 18 é um campo quase uniforme sem a inversão dos pólos. A pequena oscilação observada é devida ao espaço existente entre as placas magnéticas que estão lado a lado. A intensidade do campo média com esse arranjo é de 0,16T.

b) Campos gerados em corrente contínua (estático):

São campos gerados a partir da passagem de uma corrente elétrica contínua em um conjunto de solenóides. Esse arranjo poderá ser feito para maximizar o campo gerado no centro do tubo e poderá seguir várias configurações, dependendo do fabricante. Esses campos magnéticos são semelhantes aos gerados por ímãs permanentes.

c) Campos gerados em solenóides com corrente alternada (Variável/pulsante):

Na patente apresentada pelo pesquisador PANDOLFO (2003) a configuração das solenóides proporciona um campo magnético máximo no centro da tubulação resultante da soma dos campos das solenóides L2-2 e L2-1.

Com base no princípio de eletromagnetismo, uma corrente elétrica passando por uma bobina gera um campo magnético e o campo magnético alternado gera uma corrente induzida em todas as solenóides. A configuração desse equipamento pressupõe um circuito RLC (circuito ressonante) e isso acarreta o aparecimento de um pulso eletromagnético (uma onda ressonante na faixa de rádio frequência).

Foram efetuadas medições da indução do campo magnético geradas pelas solenóides no interior do tubo através de uma sonda Hall em equipamento com o arranjo mostrado na figura 19. Baseando-se nos resultados dos ensaios com aplicação de corrente contínua e medições de fluxo magnético em diversas posições do equipamento foi estabelecido um modelo de elementos finitos para o arranjo proposto na figura 19.

O resultado do modelo proposto é apresentado na figura 20, cujos valores de densidade de fluxo estão em Tesla. A corrente que originou a densidade de fluxo magnético no ressonador foi de 4.5A entre seus terminais. O campo magnético gerado é da ordem de aproximadamente 0,02 Teslas no ponto de máxima densidade de fluxo, e a frequência de ressonância de até 1,15MHz.

Figura 19 - Desenho do arranjo das solenóides do equipamento Sonical. Fonte: PANDOLFO (2003).

Figura 20 – Distribuição da densidade de fluxo magnético no ressonador. Figura 38 da fonte: SILVA (2013).

d) Frequência de ressonância em um campo magnético

Na ausência de um campo magnético, os spins nucleares estão orientados randomicamente. No entanto, quando uma amostra é submetida a um campo magnético externo B_0 os spins tendem a assumir determinadas orientações. Para spins $I = +1/2$, apenas duas orientações são possíveis, uma parcialmente alinhada com o campo magnético aplicado e outra parcialmente contra o campo magnético. Na figura 21 tem-se a representação de uma magnetização bastante fraca, representados por átomos ou moléculas paramagnéticas.

Figura 21 – Spins orientados para cima e para baixo em um campo magnético uniforme Fonte: MEDICAL SIEMENS (2013).

Os spins quando submetidos ao campo externo B_0 , estão em diferentes estados energéticos também denominados de α e β . Na ressonância magnética nuclear a absorção é uma consequência das transições entre o nível de menor energia e o de

maior energia. Essas transições são possíveis pela aplicação de um segundo campo magnético dos spins, cuja frequência corresponde àquela de ressonância dos spins. A frequência ressonante é definida como a frequência de Larmor, representada pela equação E.9 e calculada através da constante de giromagnética do átomo e do campo externo aplicado.

$$\vartheta = \frac{\gamma * B_0}{2\pi} \quad \text{E. 9}$$

ϑ = frequência em Hertz, γ = constante giromagnética, que representa um valor próprio para cada núcleo atômico e B_0 = campo magnético estático em Tesla.

No caso da molécula de água, a mesma tem dois núcleos spin pertencente ao átomo de hidrogênio. A constante giromagnética para o átomo de hidrogênio quando dividida por 2π é de aproximadamente 42,58MHz/T, conforme registrado na fonte CODATA, 2010. Em um campo magnético não uniforme, proveniente de uma fonte de corrente alternada, com fluxo magnético máximo de 0,02T perpendicular ao escoamento, a frequência de ressonância máxima a ser fornecida ao átomo de hidrogênio seria da ordem de 42,58 MHz/T * 0,02T = 0,85MHz.

4.5.4 Efeito do Campo magnético na água de resfriamento

Os trabalhos científicos publicados, KOCKMARSKY (1996); PARSONS et al. (1997); WANG et al. (1997); GABRIELLI et al. (2001); FATHIA et al. (2010); mostram o efeito de redução na formação de incrustação na água. Afirmam também que os mecanismos de ação do campo magnético sobre a água ainda não são totalmente compreendidos.

Para o pesquisador e inventor PANDOLFO (2003), quando o campo magnético é aplicado na água carbonatada, há a formação de carbonato de cálcio na forma de pequenos cristais, como se fossem pequenas sementes que vão crescendo ao longo do tempo no interior do líquido. Esses pequenos grãos dão origem ao cristal na forma de aragonita que é mais mole do que a calcita. A forma de cristal calcita é a que se adere à superfície dos equipamentos. Sem a aplicação do campo magnético, haveria a preferência de ocorrer o precipitado na forma de calcita que é a cristalização considerada aderente.

No equipamento apresentado pelo pesquisador PANDOLFO (2003) há dois efeitos associados, sendo um deles o campo magnético gerado pelas solenóides com um valor de fluxo magnético máximo de 0,02T e uma onda pulsante com uma frequência da ordem de 1,15MHz. Esse equipamento dificulta a formação da incrustação e pode ser resultante da combinação do campo com a onda pulsante.

WANG et al. (1997) observaram que com o aumento da intensidade do campo magnético até 3000 Gauss, o número de partículas na solução aumenta e o tamanho do cristal diminui. Para esses autores o campo magnético provoca uma rápida precipitação, mas com cristais de pequena dimensão e formas irregulares.

CHIBOWSKI et al. (2003) mostraram a influência do campo magnético na precipitação de carbonato de cálcio e também que a quantidade depositada depende do material do substrato. Por exemplo, tubulação de aço inox cobre, alumínio e vidro têm uma maior ou menor precipitação do sal na sua superfície em contato com o fluido. O campo magnético, segundo suas observações diminui a quantidade de CaCO_3 aderida, mesmo para diversas temperaturas.

Nos trocadores de calor, um fluxo turbulento plenamente desenvolvido apresenta velocidade quase nula próxima às paredes das tubulações. A aragonita é a forma do cristal predominante na temperatura acima de 80°C; no entanto, conforme OGINO et al. (1987), após 1000 minutos converte-se totalmente em calcita, como pode ser confirmado na figura 22. Em torres de resfriamento de grande porte, o tempo de residência médio pode chegar a 600minutos ou mais. Já nas paredes esse tempo de residência é muito maior, pois a velocidade é praticamente nula e há tempo suficiente para que ocorra a transformação de aragonita em calcita que é a forma mais dura de cristalização. Com base nas afirmações dos trabalhos de CHO et al. (2005) e de PANDOLFO (2003) é possível dizer que o tratamento magnético favorece a precipitação do carbonato de cálcio na fase bulk, diminuindo a disponibilidade dos íons para formar a incrustação nas paredes das tubulações.

Figura 22 – d) Transformação da Aragonita em Calcita a 80°C. Fonte: Figura 7D, OGINO et al. (1987)
O cristal formado no interior do líquido acaba sendo drenado sem que haja a formação da incrustação.

Corroborando com a pesquisa do autor PANDOLFO (2003), no trabalho publicado por TIJING et al. (2009), foi aplicado um equipamento para tratamento eletromagnético da água, o qual produzia ondas de rádio frequência produzidas por um campo elétrico através de dois eletrodos de grafite submergidos em água. Neste estudo, o equipamento foi operado em diferentes voltagens e frequências variando de 1kHz até 27,12kHz. Os autores produziram uma solução com 350 e 550 ppm de dureza de carbonato de cálcio e também variaram a velocidade do fluido, testando 0,3, 0,8 e 1,0 m/s. Em suas conclusões, os autores verificaram que o equipamento é mais eficiente com o aumento da frequência. Com diferentes combinações de voltagens e frequência, a resistência *fouling* reduziu entre 16-83% comparado com a resistência *fouling* da solução não tratada. O resultado ótimo apresentado foi obtido com 2V e 13,56MHz para a mitigação do *fouling* do carbonato de cálcio. Com esse par de voltagem e frequência, a resistência *fouling* diminuiu de 34-88%, dependendo da dureza e velocidades aplicadas. Um pouco diferente do que no caso das solenóides, a frequência aplicada é homogênea ao longo do equipamento, nas

solenóides a frequência apresenta um ponto de máximo no interior do fluido, onde ocorre a soma das frequências geradas pelas solenóides e pontos onde a frequência é nula, pontos em que ocorre a subtração das frequências. Como pode ser observado no experimento, o efeito na cristalização do carbonato de cálcio depende da frequência adequada e do tempo de exposição. O tempo de exposição é representado pela velocidade de escoamento e do ΔL (comprimento) coberto pelo equipamento. O consumo de energia elétrica deve ser independente da frequência e dependente do ΔL .

Na literatura citada anteriormente, há um consenso para a aplicação do campo magnético na redução da incrustação em tubulações quando a água passa por sistemas de aquecimento. Não há, até o presente momento, um modelo teórico que explique de modo convincente o fenômeno.

CAPÍTULO 5 – METODOLOGIA PARA ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA DO PROCESSO

Este trabalho propõe uma metodologia para a construção de um modelo matemático que possibilita o estudo da viabilidade técnico-econômica da utilização do tratamento magnético em um circuito de água de resfriamento.

Essa avaliação foi conduzida considerando a comparação dos custos totais entre as situações (1) com tratamento convencional e (2) com tratamento híbrido, em que a aplicação de campo magnético possibilita a redução do uso de produtos químicos e de água de reposição.

A construção do modelo matemático envolveu as seguintes etapas:

- estabelecer as equações de balanço material que relacionam as vazões de água na torre e o ciclo de concentração;
- estabelecer o balanço de energia de modo a definir a vazão de evaporação;
- estabelecer as equações de variação do coeficiente de troca térmica $U = f(t)$ e da resistência térmica devida ao *fouling*, $R = f(t)$. Para isso, serão consideradas válidas as relações de redução do *fouling* para água de resfriamento com o tratamento convencional e água de resfriamento tratada magneticamente como apresentado no trabalho de CHO et al. (2005).
- estabelecer a quantidade de produto químico necessária por m^3 de água de reposição no tratamento convencional; assim como estabelecer os fatores de redução de consumo de produtos químicos para o caso com tratamento magnético.
- os custos de investimento e instalação, bem como as condições de operação e consumo de energia dos equipamentos eletromagnéticos, foram adquiridos junto a fornecedores da tecnologia.
- para o custo de água de reposição e de energia elétrica foi utilizado o valor da tarifa praticada pelas concessionárias.

O sistema de água de resfriamento adotado no presente estudo (apresentado nas figuras 23 e 25) é composto por uma torre de resfriamento, bomba de circulação, trocador de calor com um coeficiente global de troca térmica conhecida para o

sistema sem incrustação. Supõe-se que a água contenha um material causador de incrustação, que é o carbonato de cálcio.

Outros dados necessários para simulação do modelo:

- vazão de circulação;
- temperatura na entrada e saída da torre; e
- fator de incrustação máximo permitido até a parada para manutenção e limpeza;
- definição do tempo de parada para manutenção do trocador de calor.

Após definidas as equações dos custos, assim como todos os parâmetros de cálculo, foi feita uma análise de sensibilidade do modelo, considerando a variação do ciclo de concentração e da vazão de circulação. No entanto, o desenvolvimento completo do modelo e a os resultados da simulação podem apresentar outras variáveis importantes para que seja feita a análise de sensibilidade e a aplicação do método de superfície de respostas.

Foi utilizado o software MATLAB, versão 2009 e suas bibliotecas para o desenvolvimento do algoritmo de cálculo e simulação da função objetivo; para os gráficos foi utilizado o software Microsoft Office Excel 2010.

CAPÍTULO 6 – DESCRIÇÃO DO PROCESSO

O presente estudo de viabilidade foi aplicado a um sistema de resfriamento industrial, conforme o diagrama apresentado de forma simplificada na Figura 23. Trata-se de uma configuração típica, encontrada na maior parte das instalações industriais da indústria química. O sistema é composto por uma torre de resfriamento, bombas de circulação de água e trocadores de calor, além de uma bacia de circulação, da qual é feita a purga *blowdown* e a reposição de água. O item 6.1 apresenta uma descrição do sistema e das variáveis pertinentes.

Figura 23 – Esquema simplificado de um sistema industrial convencional de resfriamento de água em circuito aberto. Fonte: Produção do próprio autor.

No esquema da figura 23, a água circula através dos equipamentos de processo, onde remove calor de correntes de processo ou de equipamentos mecânicos e é aquecida. Retorna à torre de resfriamento onde é resfriada fundamentalmente por dois processos: transferência de calor sensível (por convecção), para o ar e a retirada de entalpia por evaporação de certa quantidade de água. No processo de evaporação ocorre um fenômeno de transferência simultânea de calor e de massa; ou seja, há uma diferença entre a concentração da água presente no ar (fase vapor – umidade do ar) e a sua condição de saturação. Isto proporciona uma força motriz que faz com que a umidade do ar tenda a atingir a condição de saturação. Para a

água passar para a fase vapor, necessita de energia, obtida da água que permanece na fase líquida, resultando no resfriamento desta última. Assim, quanto mais seco estiver o ar, maior será a força motriz e a tendência da água evaporar, resultando em maior quantidade de calor removido e, conseqüentemente, menor temperatura da água resfriada.

A temperatura mínima obtida num sistema de resfriamento pode até ser menor que a temperatura ambiente, dependendo da umidade relativa do ar e da eficiência do equipamento. No entanto, existe um valor mínimo na qual a temperatura deste processo que é a temperatura de bulbo úmido.

A diferença entre a temperatura da água resfriada e a temperatura de bulbo úmido é chamada de “approach” e pode, inclusive, ser usada para avaliar a eficiência de um sistema de resfriamento: quanto mais próxima do bulbo úmido estiver a temperatura da água resfriada, maior será a eficiência da instalação.

A evaporação causa aumento na concentração de sais dissolvidos na água e, por isso, deve-se operar com um regime adequado de descargas a fim de evitar a concentração excessiva dos mesmos. Concentrações altas de contaminantes na água de circulação causam problemas como formação de incrustação, depósitos de matéria orgânica e corrosão.

Ao entrarem em contato com o fluxo de ar, pequenas gotículas de água são arrastadas e contribuem para a perda de água do sistema, além de outras perdas indeterminadas de líquido causadas por vazamentos. Com a evaporação, as perdas por arraste e vazamentos da água no sistema de resfriamento, há a necessidade de reposição de água para manutenção do volume circulante e para ajustar a sua concentração.

A razão de concentração de sais na água de circulação é medida normalmente pelo “ciclo de concentração”, indicador importante no projeto e operação de sistemas de resfriamento industriais, e definido a seguir. Considerando que na evaporação somente água pura esteja saindo do sistema, o ciclo de concentração é definido

como a razão entre as concentrações de uma dada espécie na água de circulação e na água de reposição (KEMMER, 1988).

$$C_{cn} = C_c/C_r \quad E. 10$$

O ciclo de concentração pode atingir valores de até 8 na indústria. O limite máximo para o ciclo de concentração depende da análise quantitativa da concentração dos sais como carbonato de cálcio, sílica e teor de sólidos suspensos e da especificação da água de reposição. O tratamento químico de água de resfriamento, com a adição de produtos químicos com ação anti-incrustante, anticorrosiva, antibactericida e detergente/dispersiva, permite operar com C_c maior e com condição controlada de incrustação, corrosão e depósito.

A proposta do tratamento eletromagnético, com uso de campo magnético, é permitir a operação do sistema de resfriamento com maiores valores de C_c e com menor adição de produtos químicos, ou mesmo sem uso de produtos químicos. Os benefícios de operar com altos ciclos de concentração são a menor vazão de água de reposição e a menor descarga de produtos químicos no efluente líquido, representando menor custo operacional e menor demanda por tratamentos de água efluente.

Uma torre de resfriamento é projetada para atender a condições específicas de cada processo e cada instalação industrial. Portanto, a quantidade de calor a ser removida, a vazão W_c de água de circulação, a temperatura da água resfriada e a vazão de água evaporada são definidas no projeto do processo, sendo, portanto, especificadas. A temperatura da água quente também é definida. A vazão de água arrastada W_a é característica do sistema de troca de calor e massa utilizados na construção da torre e pode ser considerada especificada. A qualidade da água de reposição também é considerada especificada, neste estudo; portanto C_r é fixa. Assim, as variáveis operacionais consideradas no presente estudo são as vazões de água de descarte, W_d , de água de reposição, W_r , e, por consequência, o ciclo de concentração C_{cn} e as quantidades de produtos químicos PQ1, PQ2 e PQ3 adicionados.

Para o desenvolvimento das equações de cálculos dos custos e estudar a viabilidade econômica do tratamento magnético foram desenvolvidas as equações de balanço de massa e energia que compõem o sistema.

6.1 BALANÇO DE ÁGUA DE RESFRIAMENTO

A seguir são apresentados os termos adotados nos balanços de massa do sistema esquematizado na figura 23.

Wr: vazão de água de alimentação, ou de reposição (*make-up*), utilizada para repor as taxas de saída de água do sistema (m^3/h).

We: vazão de água de evaporação, principal responsável pelo abaixamento da temperatura da água circulante (m^3/h).

Wa: vazão de água de arraste, que sai na corrente de ar (m^3/h).

Wd: vazão de água de descarte (*blowdown*) utilizada para adequar as concentrações de sais e contaminantes na água de circulação (m^3/h). As perdas por vazamentos que eventualmente ocorrem na circulação estão incluídas em Wd.

PQ1 = Quantidade específica de produto químico anticorrosivo utilizado, em kg/m^3 de água de reposição.

PQ2 = Quantidade específica de produto químico anti-incrustante utilizado, em kg/m^3 de água de reposição.

PQ3 = Quantidade específica de produto químico antibactericida utilizado, em kg/m^3 de água de reposição.

Para a concentração de sal, ou de íon da espécie adotada como referência vale a seguinte terminologia:

Cr= concentração iônica na corrente de água de reposição, ppm

Ce= concentração iônica na corrente de água de evaporação, ppm

C_{ar} = concentração iônica na água de arraste, ppm

Cd: concentração iônica na corrente de água de descarte, ppm

Cc: concentração iônica na corrente de água de circulação, ppm

A concentração de sal Cc é a mesma, tanto na corrente de entrada como na de saída de água de circulação, pois qualquer perda existente na circulação seria uma partição na vazão. A vazão de água de circulação Wc pode ser considerada a

mesma, tanto na corrente de entrada como na de saída de água de circulação, pois é significativamente maior que as vazões das demais correntes, isto é: $W_c \gg W_e, W_a, W_d, \text{ ou } W_r$

O balanço de massa para os sistemas de resfriamento, com operação em regime permanente, é dado por:

$$W_r = W_e + W_a + W_d \quad \text{E. 11}$$

Para a espécie salina de referência, o balanço de massa em regime permanente é:

$$C_r * W_r = C_e * W_e + C_{ar} * W_a + C_d * W_d \quad \text{E. 12}$$

Como a mistura na bacia da torre pode ser considerada perfeita, adota-se:

$$C_{ar} = C_d = C_c.$$

Supõe-se, também, que a espécie salina adotada como referência não é volátil, ou seja: $C_e \cong 0$. Assim, a equação E.12 fica:

$$C_r * W_r = C_c * W_a + C_c * W_d \quad \text{E. 13}$$

$$\frac{W_r}{W_a + W_d} = \frac{C_c}{C_r} = C_{cn} \quad \text{E. 14}$$

Substituindo na equação E.14 a expressão de W_r da equação E.11, tem-se:

$$\frac{W_e + W_a + W_d}{W_a + W_d} = C_{cn} \quad \text{E. 15}$$

$$\frac{W_e}{W_a + W_d} = C_{cn} - 1 \quad \text{E. 16}$$

6.1.1 Cálculo da vazão de descarga

Utilizando-se a equação E.16, a vazão de descarga, ou de purga, pode ser reescrita na forma:

$$W_d = \frac{W_e}{C_{cn} - 1} - W_a \quad \text{E. 17}$$

6.1.2 Cálculo da vazão de arraste

Para o cálculo das perdas de água por arraste de gotículas, para as torres de resfriamento de tiragem induzida o fator de perda por arraste (f_A) oscila entre $1,0 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3}$ KEMMER (1988).

$$W_a = f_A * W_c \quad \text{E. 18}$$

6.1.3 Cálculo da vazão de reposição

A vazão de água de reposição, W_r , necessária para suprir todas as perdas ocorridas no sistema, pode ser expressa em função da vazão de água evaporada, W_e , e do ciclo de concentração C_{cn} , substituindo na equação E.11 a correlação para W_d da equação E.17:

$$W_r = W_e + \frac{W_e}{C_{cn} - 1} - W_a + W_a, \quad \text{assim}$$

$$W_r = W_e * \frac{C_{cn}}{C_{cn} - 1} \quad \text{E. 19}$$

Neste balanço simplificado, as demais perdas, como vazamentos ao longo dos sistemas, o transbordamento da bacia da torre, os desvios de água de circulação para outros fins e as demais perdas estão considerados na vazão W_d

6.1.4 Balanço de energia

O balanço energético para a torre de resfriamento foi formulado com base nas seguintes hipóteses:

- processo adiabático: são desprezadas as perdas de calor para o ambiente.
- o trabalho de eixo dentro do volume de controle é considerado desprezível, se comparado com as variações de energia interna da água e do ar.
- as variações das energias cinética e potencial nas correntes de ar e água são desprezíveis frente às variações de energia internados mesmos.

Com estas considerações, o balanço energético no volume de controle apresentado na figura 24, fica:

$$W_r \cdot H_r + W_{a,e} \cdot H_{a,e} + W_{c,e} \cdot H_{c,e} = W_d \cdot H_d + W_{c,s} \cdot H_{c,s} + W_a \cdot H_a + W_{a,s} \cdot H_{a,s} \quad E. 20$$

Figura 24 – Volume de controle para torre de resfriamento. Fonte: Produção do próprio autor.

Na figura 24, (H_r, T_r) , (H_a, T_a) , $(H_{a,s}, T_{a,s})$, $(H_{a,e}, T_{a,e})$, $(H_{c,e}, T_{c,e})$, $(H_{c,s}, T_{c,s})$ e (H_d, T_d) são as entalpias e as temperaturas das correntes de entrada e saída do sistema.

Numa torre de resfriamento a água de circulação entra aquecida e o ar a temperatura ambiente. Em uma operação de torre em contracorrente, água desce e o ar sobe e, a medida que desce, a água se resfria. O ar, a medida que sobe, tem sua umidade aumentada e se aquece. Em algum ponto da torre a água líquida e o ar podem ter suas temperaturas muito próximas: este é o “ponto de estrangulamento” *pinch-point* da torre, a partir do qual as temperaturas do ar e da água ficam muito próximas, ou seja, é o ponto em que não há mais troca de massa e energia entre o ar e a água.

6.1.5 Cálculo da taxa de evaporação de água

Como $W_{c,e} \cdot H_{c,e} - W_{c,s} \cdot H_{c,s} = W_c \cdot c_p \cdot \Delta T$

E. 21

ΔT é a diferença de temperatura entre as correntes de alimentação, água de reposição da torre, e circulação.

H_r , H_a e H_d podem ser consideradas iguais a $H_{c,s}$, considerando que a temperatura da água que entra na torre de fonte externa é praticamente igual a água que é resfriada.

$$W_r \cdot H_{c,s} + W_{a,r,e} \cdot H_{a,r,e} + W_{c,e} \cdot H_{c,e} = W_d \cdot H_{c,s} + W_{c,s} \cdot H_{c,s} + W_a \cdot H_{c,s} + W_{a,s} \cdot H_{a,s} \quad E. 22$$

Substituindo a equação E.21 em E.22, tem-se:

$$W_r \cdot H_{c,s} + W_{a,r,e} \cdot H_{a,r,e} + W_c \cdot c_p \cdot \Delta T = W_d \cdot H_{c,s} + W_a \cdot H_{c,s} + W_{a,s} \cdot H_{a,s} \quad E. 23$$

A entalpia do ar também pode ser reescrita considerando que a entalpia do ar que sai da torre é igual a entalpia do ar que entra mais a entalpia da porção evaporada de água, sendo:

$$W_{a,s} \cdot H_{a,s} = W_{a,r,e} \cdot H_{a,r,e} + W_e \cdot (H_{c,e} + \Delta H_v) \quad E. 24$$

Substituindo a equação E.24 em E.23, tem-se:

$$W_r \cdot H_{c,s} + W_{a,r,e} \cdot H_{a,r,e} + W_c \cdot c_p \cdot \Delta T = W_d \cdot H_{c,s} + W_a \cdot H_{c,s} + W_{a,r,e} \cdot H_{a,r,e} + W_e \cdot (H_{c,e} + \Delta H_v)$$

Na qual $W_{a,r,e} \cdot H_{a,r,e}$ pode ser eliminada, restando:

$$W_r \cdot H_{c,s} + W_c \cdot c_p \cdot \Delta T = W_d \cdot H_{c,s} + W_a \cdot H_{c,s} + W_e \cdot (H_{c,e} + \Delta H_v) \quad E. 25$$

Reescrevendo E.25, tem-se:

$$W_c \cdot c_p \cdot \Delta T + (W_r - W_d - W_a) \cdot H_{c,s} = W_e \cdot (H_{c,e} + \Delta H_v) \quad E. 26$$

Não esquecendo que $W_r - W_d - W_a = W_e$, tem-se:

$$W_c \cdot c_p \cdot \Delta T + W_e \cdot H_{c,s} = W_e \cdot (H_{c,e} + \Delta H_v), \text{ tal que} \\ W_c \cdot c_p \cdot \Delta T = W_e \cdot (H_{c,e} - H_{c,s} + \Delta H_v) \quad E. 27$$

Não esquecendo também que $H_{c,e} - H_{c,s} = c_p \cdot \Delta T$

$$W_c \cdot c_p \cdot \Delta T = W_e \cdot (c_p \cdot \Delta T + \Delta H_v) \text{ ou } W_e = W_c \cdot c_p \cdot \Delta T / (c_p \cdot \Delta T + \Delta H_v) \quad E. 28$$

CAPÍTULO 7 – CÁLCULO DOS CUSTOS ANUAIS DO SISTEMA DE RESFRIAMENTO

7.1 DESCRIÇÃO DO SISTEMA CONVENCIONAL E HÍBRIDO

Neste trabalho denomina-se sistema Convencional aquele que utiliza produtos químicos anticorrosivos, anti-incrustantes e de controle microbiológico para o tratamento da água de resfriamento. Denomina-se sistema Híbrido aquele que utiliza tanto os produtos químicos citados quanto equipamentos eletromagnéticos.

No sistema Híbrido são instalados dispositivos na água de alimentação, na recirculação após o bombeamento, e na bacia da torre. A quantidade de equipamentos para água de alimentação e circulação depende da vazão e velocidade recomendada para os dispositivos. Para a bacia da torre, o número de eletrodos depende do volume da mesma.

Infelizmente, por se tratar de tecnologia pouco comum e pouco divulgada na indústria, ainda não há critérios técnicos estabelecidos para o dimensionamento de sistemas de tratamento magnético da água. Assim, no presente estudo, critérios como o número e disposição dos sistemas eletromagnéticos, sua potência e custos, foram baseados em critérios adotados por fornecedores dessa tecnologia (SONICAL, 2012).

7.2 CUSTOS PARA O TRATAMENTO CONVENCIONAL

Para o sistema convencional é considerada a adição de produtos químicos para controle microbiológico, para evitar a corrosão e para controlar a incrustação.

Neste caso, o custo de investimento para implantação de um sistema de resfriamento envolve:

- custo total da torre montada, incluindo motores;
- custo da bacia de coleta de água fria instalada, incluindo caixa de coleta;

- custo das bombas instaladas, custo da fiação elétrica instalada, painel de comando, chaves de partida e controles; e
- custo da tubulação instalada, de entrada e retorno, linha de alimentação, ladrão, dreno, incluindo válvulas, tanto de fechamento, como as de controle de vazão.

O custo da instalação será definido como o preço dos equipamentos instalados incluindo seus complementos divididos pelo tempo de vida útil. Dessa forma obtém-se o custo anual do investimento, sem incluir outros custos, como taxas de juros e desvalorização de moeda. O custo total para o tratamento convencional é dado pela soma do custo anual do investimento mais os custos anuais operacionais. O tempo de vida útil adotado para a instalação é de 10 anos.

O custo total (ct1) é obtido pela soma do custo anual do investimento $c_{inv}(1)$ e da soma dos custos anuais operacionais, y_i , apresentados na equação E.29.

$$ct1 = c_{inv}(1) + \sum_{i=1}^n y_i, \text{ Tal} \quad \text{E. 29}$$

em que i é o índice de custo operacional envolvido e n é o total de itens de custo operacional.

A figura 23 representa de maneira sucinta as correntes de entrada e saída do sistema.

O custo total anual é dado pela soma dos seguintes custos anuais:

$c_{inv}(1)$ = Custo de investimento em US\$/ano

$y(1)$ = Custo de água de reposição em US\$/ano

$y(2)$ = Custo do produto químico anticorrosivo em US\$/ano

$y(3)$ = Custo do produto químico anti-incrustante em US\$/ano

$y(4)$ = Custo do produto químico bactericida/algicida em US\$/ano

$y(5)$ = Custo do tratamento de efluentes (relacionado a W_d) em US\$/ano

$y(6)$ = Custo de manutenção da torre em US\$/ano

$y(7)$ = Custo da perda de energia decorrente da incrustação em US\$/ano

$y(8)$ = Custo de energia elétrica em US\$/ano

$y(9)$ = Custo da perda de produção em US\$/ano

$y(10)$ = Custo da manutenção dos equipamentos consumidores de água em US\$/ano

$y(11)$ = Custo da mão de obra em US\$/ano.

7.3 CUSTOS PARA O TRATAMENTO HÍBRIDO

Além dos equipamentos do tratamento convencional, o sistema híbrido é composto pelos equipamentos de tratamento magnético Eq1, Eq2 e de placas de eletrodos que compõem o equipamento Eq3, como apresentado na figura 25.

Figura 25 – Esquema simplificado do sistema híbrido, com aplicação dos equipamentos eletromagnéticos. Fonte: Produção do próprio autor.

O custo anual total para o sistema híbrido (ct_2) é a soma do custo de investimento, que é igual ao do sistema convencional, $c_{inv}(1)$, mais o custo dos equipamentos de tratamento magnético, c_{Eq1} , c_{Eq2} , c_{Eq3} , mais os itens de custo operacional, z_i . Da mesma forma que no custo de investimento para o tratamento convencional, o custo de investimento para o tratamento híbrido é dado pelo preço dos equipamentos dividido pela vida útil, adotada igual a 10 anos.

$$\text{Dessa forma, } c_{inv}(2) = c_{inv}(1) + c_{Eq1} + c_{Eq2} + c_{Eq3} \quad \text{E. 30}$$

$$c_{t2} = c_{inv}(2) + \sum_{i=1}^n z_i, \quad \text{E. 31}$$

em que i é o índice de custo operacional anual envolvido e n o total de itens.

c_{Eq1} é o custo anual do equipamento de tratamento magnético instalado na água de reposição em US\$/ano.

c_{Eq2} é o custo anual do equipamento de tratamento magnético instalado na descarga das bombas em US\$/ano.

c_{Eq3} é o custo anual do sistema de eletrodos instalados na bacia da torre em US\$/ano.

Ao custo operacional da torre operando com o tratamento eletromagnético é somado o custo de energia elétrica consumida pelos equipamentos de tratamento magnético.

O custo operacional é dado pela composição dos custos anuais a seguir:

$z(1)$ = Custo de água de reposição em US\$/ano.

$z(2)$ = Custo do produto químico anticorrosivo utilizado no tratamento em US\$/ano.

$z(3)$ = Custo do produto químico anti-incrustante utilizado no tratamento em US\$/ano.

$z(4)$ = Custo do produto químico bactericida/algicida em US\$/ano.

$z(5)$ = Custo do tratamento de efluentes (depende de W_d). Fator dependente do ciclo de concentração em US\$/ano.

$z(6)$ = Custo de manutenção da torre em US\$/ano.

$z(7)$ = Custo de perda térmica em US\$/ano.

$z(8)$ = Custo de energia para operação em US\$/ano.

$z(9)$ = Custo da perda de produção em US\$/ano

$z(10)$ = Custo da manutenção dos equipamentos consumidores de água de resfriamento US\$/ano.

$z(11)$ = Custo da mão-de-obra em US\$/ano.

7.4 ESTRUTURA DE CÁLCULO DOS CUSTOS ANUAIS PARA O TRATAMENTO CONVENCIONAL

7.4.1 Custo de Investimento – $c_{inv}(1)$

O custo anual de investimento representa a parcela depreciada anualmente do custo total de investimento. Para sistemas como a torre de resfriamento, adota-se depreciar o investimento em 10 anos.

O custo do investimento físico no sistema de torre de resfriamento é composto pelo valor do investimento nas torres propriamente ditas, bombas de circulação, sistemas auxiliares para suprimento de eletricidade (para as dosagens de produtos químicos), sistemas de controle e monitoração e obras para a sua instalação.

7.4.2 Custos operacionais – $y(1)$ a $y(11)$

O custo operacional é resultante da soma das parcelas $y(1)$ a $y(11)$, sendo que várias delas são dependentes da vazão W_r .

7.4.2.1 Custo anual da água de reposição – $y(1)$

O custo anual da água de reposição é dado pelo preço (X_{wr}) do m^3 da água de reposição multiplicado pela vazão de reposição.

$$y(1) = X_{wr} * W_r * n^{\circ} \frac{\text{horas}}{\text{ano}} \therefore y(1) = X_{wr} * W_e \left(\frac{C_{cn}}{C_{cn} - 1} \right) * n^{\circ} \frac{\text{horas}}{\text{ano}} \quad E. 32$$

7.4.2.2 Custos anuais dos produtos químicos – $y(2)$, $y(3)$, $y(4)$

Nas tabelas 3, 4 e 5 foram apresentados vários produtos para o tratamento anticorrosivo, anti-incrustante e bactericida; no entanto, para simplificação do modelo será utilizado um componente para cada finalidade.

PQ1 = Quantidade de produto químico anticorrosivo utilizada em kg/m³ de água de reposição e Xpq1 = custo do produto em US\$/kg.

PQ2 = Quantidade de produto químico anti-incrustante utilizado em kg/m³ de água de reposição e Xpq2 = custo do produto em US\$/kg.

PQ3 = Quantidade de produto químico antibactericida utilizada em kg/m³ de água de reposição e Xpq3 = custo do produto em US\$/kg.

$$y(2) = PQ1 * Xpq1 * We \left(\frac{C_{cn}}{C_{cn} - 1} \right) * n^{\circ} \text{horas/ano} \quad E. 33$$

$$y(3) = PQ2 * Xpq2 * We \left(\frac{C_{cn}}{C_{cn} - 1} \right) * n^{\circ} \text{horas/ano} \quad E. 34$$

$$y(4) = PQ3 * Xpq3 * We \left(\frac{C_{cn}}{C_{cn} - 1} \right) * n^{\circ} \text{horas/ano} \quad E. 35$$

7.4.2.3 Custo anual do tratamento de efluente – y(5)

Nas torres de resfriamento são feitas purgas a fim de manter a concentração dos íons dissolvidos na água dentro das especificações de projeto do processo. Embora seus contaminantes não sejam os mais críticos do ponto de vista ambiental, as águas de purga representam uma das maiores vazões de efluente líquido para as ETDI's (Estações de Tratamento de Despejos Industriais). Para o tratamento da purga da torre de resfriamento foi considerado o custo de tratamento por osmose Inversa, visto que é o tratamento indicado para remover sais dissolvidos. Na tabela 6, a seguir, há uma lista extraída de Nobrega et al (2003) com os tratamentos indicados.

Tabela 6 – Exemplos de uso de membranas

Tipo de Membrana	Diâmetro do Poro	Aplicação Típica
Microfiltração	0,1 a 2,0 µm	Remover sólidos em suspensão.
Ultrafiltração	0,01 a 0,1 µm	Remover substâncias coloidais, bactérias, pirogênio
Nanofiltração	0,001 a 0,01 µm	Remover vírus, íons inorgânicos e substâncias com peso molecular >400
Osmose Inversa	0,0001 a 0,001 µm	Remover compostos orgânicos, sais dissolvidos, vírus, bactérias e pirogênio.

Fonte: Nobrega et al. (2003).

O custo anual da água descartada, considerando-se um processo de purga contínuo, é dado pelo custo (X_{wd}) do m^3 do tratamento de efluente multiplicado pela vazão de descarga W_d .

$$y(5) = X_{wd} * W_d * n^{\circ} \frac{\text{horas}}{\text{ano}} \therefore y(5) = X_{wd} * \left[\frac{W_e}{C_{cn} - 1} - f_A * W_c \right] * n^{\circ} \frac{\text{horas}}{\text{ano}} \quad E. 36$$

Da mesma forma que no sistema convencional e híbrido, o valor do tratamento da água de descarte será adotado como $0,5 * X_{wr}$.

7.4.2.4 Custo anual de manutenção da torre – $y(6)$

O custo de manutenção das torres envolve a limpeza de bacias, lavagem dos leitos de troca de massa/energia, reparos em ventiladores, bombas de água e instrumentos. Os custos dos reparos nos equipamentos de dosagem de produtos químicos estão incluídos no custo dos produtos químicos.

7.4.2.5 Custo anual da perda de energia decorrente da formação de incrustação – $y(7)$

O custo das perdas térmicas está relacionado com a perda de eficiência em equipamentos que trocam calor com um determinado produto. A incrustação faz com que haja um aumento de pressão devido à redução do diâmetro interno das tubulações e tubos dos trocadores de calor, o que acarreta um aumento de potência consumida.

AWAD (2011) apresentou uma correlação para a taxa de formação de *fouling*, em massa por unidade de área de tubulação, baseada na diferença entre a taxa de depósito e remoção, conforme E.1. Considerando que a taxa de depósito de massa de material incrustado, $\dot{m}_d$, permanece constante com o tempo, mas que a taxa de remoção de massa, $\dot{m}_r$, é proporcional à massa acumulada, m_f , que aumenta com o tempo, deduz-se que $dm_f/dt = \dot{m}_f = \dot{m}_d - \dot{m}_r$ e que, a qual, integrada com a condição de $m_f = 0$ para $t = 0$, resulta na equação E.37.

$$m_f = \dot{m}_d * (1 - e^{-t/t_c}) \quad E. 37$$

Na equação E.37, m_f^* é o valor assintótico de m_f e a constante de tempo t_c representa o tempo médio de residência para a espécie química causadora de *fouling* na superfície de transferência de calor.

Segundo AWAD (2011), para todos os modelos de *fouling*, a quantidade de material depositada por unidade de área m_f também está relacionada a R_f , e está relacionada também à densidade do causador do *fouling* e a condutividade térmica desse material, λ_f , e a espessura do depósito x_f pode ser escrita conforme as equações E.38 e E.39.

Não esquecendo que m_f é massa depositada por m^2 , conforme a equação E.38

$$m_f = \rho_f \cdot x_f = \rho_f \cdot \lambda_f \cdot R_f \quad \text{E. 38}$$

De modo que x_f é dada por:

$$x_f = \lambda_f \cdot R_f \quad \text{E. 39}$$

Neste trabalho, λ_f é a condutividade térmica do carbonato de cálcio (espécie formadora do *fouling*), cujo valor adotado é de 2,19W/m/K, AWAD (2011).

Substituindo a equação E.38 na E.37 obtém-se a equação E.40, que representa a relação do *fouling* com o tempo em termos do valor assintótico R_f^* .

$$R_f = R_f^* \left[1 - e^{-\left(\frac{t}{t_c}\right)} \right] \quad \text{E. 40}$$

Na equação E.40, t_c é definido como o tempo em que o *fouling* atinge 63% do valor assintótico, pois para $t = t_c$, tem-se:

$$R_f = R_f^* \left[1 - e^{-(1)} \right] \text{ e } R_f \sim R_f^* \times 0,63$$

Relações empíricas e o conhecimento do processo podem determinar o tempo em que a curva de *fouling* atinge seu valor assintótico, t^* . R_f^* foi estimada para o carbonato de cálcio pela relação apresenta por WATKINSON (1980) na equação E.41.

$$R_f^* = \frac{0,101}{v^{1,33} * D^{0,23}} \quad \text{E. 41}$$

Na qual:

R_f^* é a resistência *fouling* assintótica

v é a velocidade do fluido

D é o diâmetro interno do tubo

A resistência “*fouling*” é dada pela seguinte equação:

$$R_f = \frac{1}{U_f} - \frac{1}{U_c} \quad \text{E. 42}$$

U_f é o coeficiente global de troca térmica para o tubo com “*fouling*” e U_c é o coeficiente global de troca térmica do tubo limpo.

Supondo-se que a área de troca térmica é a mesma para o caso limpo e sujo e que as diferenças de temperatura também estão fixas, $Q_c = U_c * A_c * \Delta T_m$ e $Q_f = U_f * A_c * \Delta T_m$. Dessa forma, $Q_c/Q_f = U_c * A_c * \Delta T_m / U_f * A_c * \Delta T_m$, que, combinada, com a equação E.42 resulta na equação E.43.

$$Q_c/Q_f = U_c * R_f + 1 \quad \text{E. 43}$$

Para o cálculo da potência requerida no bombeamento, podem ser usadas as relações de variação de pressão, Δp , e da energia requerida pela bomba PW , apresentadas por INCROPERA et. al (2006):

$$PW = \Delta p * W_c / 3600 \quad \text{E. 44}$$

Δp em N/m^2 e W_c em m^3/h .

A perda de carga Δp pode ser calculada para a rede de trocadores de calor casco e tubo, os quais sofrem um aumento da resistência ao longo do tempo devido ao *fouling*, até que seja necessária uma parada para limpeza.

Com o cálculo da perda de carga nos tubos é possível calcular o aumento de potência provocado pela incrustação nos tubos dos trocadores. Para isso é necessário calcular a perda de carga no trocador limpo, ΔP_c , pela equação E.45, e a perda de carga no trocador sujo, ΔP_f . A diferença de perda de carga do tubo sujo menos a do tubo limpo multiplicado pela vazão apresenta a potência despendida por trocador de calor devido ao *fouling* e o aumento de consumo energético na rede de trocadores de calor.

$$\Delta P_c = \frac{N_p \cdot \left(\frac{f_{at} \cdot L}{D} + K \right) \cdot \rho \cdot v}{2} \cdot \varphi_t \quad \text{E. 45}$$

Na equação E.45, N_p é o número de passes do trocador casco e tubo, f é o fator de atrito, L é o comprimento dos tubos do trocador de calor, K é o coeficiente de entrada e saída dos tubos, o qual foi considerado igual a 2, ρ é a densidade da água,

v é a velocidade nos tubos do trocador de calor e φ_t é o fator de correção para viscosidade.

$$\varphi_t = \left(\frac{\mu_t}{\mu_w} \right)^{0,14} \quad \text{E. 46}$$

Na equação E.46, μ_t é a viscosidade da água na temperatura média calórica e μ_w é a viscosidade da água na temperatura da parede do tubo. Como μ_t e μ_w são valores próximos, seu quociente é praticamente igual a 1. Dessa forma foi considerada nesse trabalho uma aproximação de φ_t igual a 1.

A densidade adotada para a água é a densidade média, considerando a temperatura de entrada dos trocadores como 35°C e a saída a 45°C.

$$\rho = \frac{\rho_e - \rho_s}{2} = 992,12 \text{ kg/m}^3 \quad \text{E. 47}$$

Na qual,

$\rho_e = 994,03 \text{ kg/m}^3$, densidade da água na temperatura de entrada do trocador.

$\rho_s = 990,21 \text{ kg/m}^3$, densidade da água na temperatura de saída do trocador.

Referência vide PERRY (1999) para os valores das densidades da água na entrada e saída dos trocadores.

A velocidade nos tubos pode ser calculada pela seguinte equação:

$$V_t = \frac{4}{\pi} \cdot \left(\frac{N_p \cdot W_{cp}}{N_{tt} \cdot D^2} \right) \quad \text{E. 48}$$

Na qual W_{cp} é a vazão que passa no trocador de calor e N_{tt} é igual ao número total de tubos do trocador.

A variável f_{at} , que é o fator de atrito, no caso de escoamento turbulento pode ser calculada pela fórmula de COLEBROOK (1938):

$$\frac{1}{\sqrt{f_{at}}} = -2 \cdot \log \left(\frac{e/D}{3,7} + \frac{2,51}{Re \cdot \sqrt{f_{at}}} \right) \quad \text{E. 49}$$

Na qual e é a rugosidade relativa do material, que no caso dos trocadores foi suposto igual a 0,0015mm (aço laminado novo), conforme ROBERT et. al (1995). Re é o número de Reynolds, que pode ser calculado da seguinte forma:

$$Re = \frac{4}{\pi} \cdot \left(\frac{Np \cdot Wc_p}{Ntt \cdot D \cdot \mu t} \right) \quad E. 50$$

A equação E.49 é implícita e pode ser resolvida por técnicas numéricas, como Newton-Raphson, por exemplo.

No entanto, as equações para os trocadores de calor, que dependem do diâmetro dos tubos, devem ser recalculadas para a condição de tubo sujo, visto que o diâmetro interno dos tubos diminui com o tempo e o ΔP nos tubos aumenta. O diâmetro varia conforme a equação E.51:

$$D_f = D - 2 \cdot x_f \quad E. 51$$

Na equação E.51 D_f é o diâmetro interno do trocador de calor que foi reduzido com o depósito de carbonato de cálcio na sua superfície interna.

Com as equações anteriores é possível definir a equação geral do custo da potência dissipada para cada trocador como sendo:

$$P = \frac{[\Delta P_{f(i)} - \Delta P_{c(i)}] \cdot Wc_{p(i)}}{3600} \quad E. 52$$

Na qual:

P é a potência consumida a mais com os tubos sujos

$\Delta P_{f(i)}$ é a perda de carga do trocador i sujo

$\Delta P_{c(i)}$ é a perda de carga do trocador i limpo

$Wc_{p(i)}$ é a vazão para o trocador i

Com a definição da potência considerando a perda de carga em trocadores limpos e sujos, a equação para o custo de energia devido à incrustação pode ser definida, considerando ainda arbitrariamente uma eficiência do bombeamento de 80%, como:

$$y(7) = \sum_1^i \int_0^t [\Delta P_{f(i)} - \Delta P_{c(i)}] \cdot \frac{Wc_{p(i)}}{3600} \cdot \frac{XW}{0,80} \cdot dt \quad E. 53$$

na qual $t = \frac{n^\circ \text{horas}}{\text{ano}}$ e i é o número de trocadores de calor.

As constantes da equação E.45 podem ser agrupadas em uma variável $c1'$, de modo que $c1' = \frac{Np \cdot \rho \cdot \varphi_t}{2}$

Da mesma forma, as constantes da equação E.50 podem ser agrupadas em uma variável $c2'$, de modo que $c2' = \frac{4}{\pi} \cdot \left(\frac{Np.W_{cp}}{Ntt.3600} \right)$

Utilizando uma constante $CST=c1'.c2'$ e levando em consideração a equação E.51 para o diâmetro dos tubos do trocador de calor sujo, a equação do custo da potência consumida $y(7)$ pode ser representada da seguinte forma:

$$y(7) = \sum_1^j \int_0^t \left[\left(\left(\frac{fat(i).L(i)}{D_{(i)} - 2.xf} + K \right) \cdot \frac{1}{(D_{(i)} - 2.xf)^2} \right) - \left(\left(\frac{fat(i).L(i)}{D_{(i)}} + K \right) \cdot \frac{1}{(D_{(i)})^2} \right) \right] \cdot CST \cdot \frac{W_{cp(i)}}{3600} \cdot \frac{XW}{0,80} \cdot dt \quad E. 54$$

Substituindo na equação anterior E.54 a equação E.39 e a correlação da equação E.40 para a resistência *fouling*, a equação do custo da potência pode ser representada como:

$$y(7) = \sum_1^j \int_0^t \left[\left(\left(\frac{fat(i).L(i)}{D_{(i)} - 2.\lambda f.Rf \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{tc} \right)} \right)} + K \right) \cdot \frac{1}{\left(D_{(i)} - 2.\lambda f.Rf \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{tc} \right)} \right) \right)^2} \right) - \left(\left(\frac{fat(i).L(i)}{D_{(i)}} + K \right) \cdot \frac{1}{(D_{(i)})^2} \right) \right] \cdot CST \cdot \frac{W_{cp(i)}}{3600} \cdot \frac{XW}{0,80} \cdot dt \quad E. 55$$

No sistema convencional, quando se aumenta o ciclo de concentração, maior será a concentração do agente incrustante. O fator de *fouling* será atingido mais rapidamente em um tubo sujo, quanto maior for o ciclo de concentração. Para corrigir a equação da potência consumida, que será maior com o aumento do ciclo de concentração, será usada uma hipótese em analogia ao trabalho de QUAN et. al (2008) de que acima de 500 ppm de dureza de carbonato de cálcio a resistência *fouling* varia muito pouco, mas o tempo é tanto menor para atingir o valor assintótico quanto maior é a concentração. Nesse trabalho, não há informação do comportamento do fator *fouling* em função do tempo e do ciclo de concentração, dessa forma será considerado que o tempo crítico varia com o ciclo de concentração conforme a equação E.56 a seguir. Linear dentro de um limite de valores.

$$tc_{Ccn} = tc - \left(\frac{tc}{10} \right) \cdot (Ccn - 2) \quad E. 56$$

Nessa hipótese considerou-se que para o ciclo de concentração $Ccn = 2$, o tempo crítico será igual a um ano e o fator *fouling* alcançará aproximadamente 0,63% do seu valor máximo definido para os trocadores. À medida que o ciclo aumenta, esse valor de *fouling* é mais rapidamente alcançado, como pode ser visto na figura 26. Do

trabalho apresentado por TIJING et al (2009) foi extraída a redução do *fouling* no tratamento magnético de 66,3%, conforme apresentado na figura 27. Nesse estudo o ciclo de concentração variou de 2 a 10, faixa em que a equação E.56 foi considerada linear com o tempo crítico (tempo em que a resistência *fouling* atinge 63% do seu valor assintótico). Quando o ciclo tende ao infinito o tempo $t_{c_{Ccn}}$ é zero, pois instantaneamente a resistência *fouling* atinge o valor de 63% do valor assintótico.

Substituindo na equação E.55 a equação da correção do tempo crítico com o ciclo de concentração, E.56, a equação do custo operacional da perda térmica poderá ser reescrita como:

$$y(7) = \sum_1^j \int_0^t \left[\left(\left(\frac{fat_j \cdot L_j}{D_j - 2 \cdot \lambda f \cdot Rf^* \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{t_{c_{Ccn}}} \right)} \right)} + K \right) \cdot \frac{1}{\left(D_j - 2 \cdot \lambda f \cdot Rf^* \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{t_{c_{Ccn}}} \right)} \right) \right)^2} - \left(\left(\frac{fat_j \cdot L_j}{D_j} + k \right) \cdot \frac{1}{(D_j)^2} \right) \right] \cdot CST \cdot \frac{W_{Cp(j)}}{3600} \cdot \frac{XW}{0,80} \cdot dt$$

E. 57

Na qual j representa o número de trocadores de calor.

Figura 26 – Variação do fator de *fouling* com o aumento do ciclo de concentração. Para o ciclo menor, menor é o valor do fator de *fouling* no tempo igual a 8760 horas. Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 27 – Variação do fator de *fouling* com o aumento do ciclo de concentração para o tratamento híbrido. Fonte: Produção do próprio autor.

7.4.2.6 Custo anual de energia elétrica para a operação – $y(8)$

O custo de energia é o custo para suprir as necessidades elétricas tanto da torre, como das bombas e outros instrumentos.

O custo de energia para suprir bombas e ventiladores das torres é considerado o mesmo nos dois casos conforme apresentado na equação E.58.

$$y(8) = PW * XW * \frac{n^{\circ}horas}{ano}$$

E. 58

7.4.2.7 Custo anual de perda de produção - $y(9)$

Um equipamento crítico que sofre corrosão ou incrustação, em determinado limite de comprometimento necessita parar a sua operação para manutenção e essa parada acarreta uma perda de produção caso não haja equipamento reserva. No caso estudado, todos os trocadores têm reserva e o custo de perda de produção não será considerado.

7.4.2.8 Custo anual da manutenção dos equipamentos consumidores de água $y(10)$

Entre os fatores que causam aumento de custos de manutenção, a presença da incrustação é um dos fatores relevantes, tanto que é necessária a parada para limpeza dos mesmos. Pode-se dizer que um dos maiores custos relacionados à incrustação é a utilização de agentes anti-incrustação, os quais não podem ser descartados na natureza antes de tratamento o que acrescenta ainda mais custos para a manutenção. Usualmente, o processo convencional de limpeza requer paradas das máquinas para desobstrução dos trocadores por meio de varetagem de suas serpentinas com o uso de escovas com pontas de nylon e jato de água à alta pressão.

O custo tanto da limpeza mecânica ou química pode ser considerado máximo de 0,1 vezes o custo de investimento inicial do sistema de resfriamento multiplicado ainda pelo número de paradas para manutenção. O custo inicial de investimento é composto pela torre de resfriamento, as bombas e os sistemas auxiliares (elétrica, civil, instrumentação), dessa forma $y(10)$ pode ser representado pela equação E.59.

$$y(10) = 0,1 \cdot \text{cinv}(1) \cdot np$$

E. 59

Na qual np representa o número de paradas para manutenção por ano.

Para a definição do número de paradas, será considerado que o equipamento será parado para manutenção quando o fator *fouling* atinja 63% do seu valor final que corresponde ao tempo crítico tc_{ccn} , o qual depende do ciclo de concentração. Como 1 ano tem 8760 horas, o número de paradas será dado por $8760/tc_{ccn}$ e arredondado o resultado para o número inteiro próximo superior quando o quociente da divisão for um número não inteiro.

Em resumo, $ct1$ pode ser representado pela equação E.60, substituindo o termo $n^\circ \text{horas/ano}$ por tempo/ano (sendo o tempo em horas = t) e a expressão de R_f pela expressão da variação do *fouling* no tempo, tem-se:

$$\begin{aligned}
ct1 = & cinv1 + Xwr. \left[We. \left(\frac{Ccn}{Ccn - 1} \right) \right] \cdot \frac{t}{ano} + \sum_{i=1}^3 PQi. Xpqi. \left[We. \left(\frac{Ccn}{Ccn - 1} \right) \right] \cdot \frac{t}{ano} + \\
& Xwd. \left[\frac{We}{Ccn - 1} - fA. Wc \right] \cdot \frac{t}{ano} + y(6) + \\
& \sum_1^j \int_0^t \left[\left(\frac{\frac{fat_j. L_j}{D_j - 2. \lambda f. Rf^* \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{tc_{Ccn}} \right)} \right)} + K}{\left(D_j - 2. \lambda f. Rf^* \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{tc_{Ccn}} \right)} \right) \right)^2} \right) - \right. \\
& \left. \left(\left(\frac{fat_j. L_j}{D_j} + k \right) \cdot \frac{1}{(D_j)^2} \right) \right] \cdot CST. \frac{W_{cp(j)}}{3600} \cdot \frac{XW}{0,80} \cdot dt + \\
& + PW. XW. \frac{t}{ano} + y(9) + 0,1. cinv(1). np + y(11)
\end{aligned}$$

E. 60

Na qual j representa o número de trocadores de calor e i o número de produtos químicos.

7.5 CÁLCULO DOS CUSTOS PARA O TRATAMENTO HÍBRIDO

7.5.1 Custo de investimento

Para o cálculo do custo ct2 é necessário conhecer o custo de investimento do caso1 (cinv(1)) e dos novos equipamentos no qual o custo de investimento está representado pela equação E.61.

$$cinv(1) + cEq1 + cEq2 + cEq3. \quad E. 61$$

7.5.2 Custo operacional

Os custos operacionais são resultantes das somas das parcelas z(1) a z(14), sendo que muitas dessas parcelas dependem da vazão Wr.

7.5.2.1 Custo da água de reposição – z(1)

z(1) = custo da água de reposição é dada pelo valor do m³ tratado vezes a vazão de reposição.

$$z(1) = Xwr * Wr * n^{\circ} \frac{\text{horas}}{\text{ano}} \therefore z(1) = Xwr * We * \left(\frac{Ccn}{Ccn - 1} \right) * n^{\circ} \frac{\text{horas}}{\text{ano}} \quad E. 62$$

7.5.2.2 Custos anuais dos produtos químicos – z(2), z(3) e z(4)

Esses custos são calculados como no tratamento convencional para a vazão de reposição W_{r1} e considerando um fator de redução de consumo para cada produto químico.

RFM(1), RFM(2) e RFM(3) são os fatores de redução devido à utilização do tratamento eletromagnético, que podem variar de 0 até 1.

$$z(2) = PQ1 * X_{pq1} * W_e * \left(\frac{C_{cn}}{C_{cn} - 1} \right) * \frac{n^\circ \text{ horas}}{\text{ano}} * RFM(1) \quad E. 63$$

Esse custo poderá ser considerado nulo, pois a corrosão normalmente ocorre em pH um pouco acima do neutro ou em pH ácido, conforme discutido no capítulo 4.1.3, e será considerado como 8,5 o pH, no tratamento híbrido, conforme a recomendação do fornecedor da tecnologia.

$$z(3) = PQ2 * X_{pq2} * W_e * \left(\frac{C_{cn}}{C_{cn} - 1} \right) * \frac{n^\circ \text{ horas}}{\text{ano}} * RFM(2) \quad E. 64$$

$$z(4) = PQ3 * X_{pq3} * W_e * \left(\frac{C_{cn}}{C_{cn} - 1} \right) * \frac{n^\circ \text{ horas}}{\text{ano}} * RFM(3) \quad E. 65$$

7.5.2.3 Custo anual do tratamento de efluentes – z(5)

O cálculo segue da mesma forma do item 4.2.2.3, considerando a vazão W_d .

$$z(5) = 0,5 * X_{wr} * \left[\frac{W_e}{C_{cn} - 1} - f_A * W_c \right] * \frac{n^\circ \text{ horas}}{\text{ano}} \quad E. 66$$

7.5.2.4 Custo anual de manutenção da torre – z(6)

O custo de manutenção da torre é considerado o mesmo que y(6).

7.5.2.5 Custo anual da perda de energia decorrente da formação de incrustação – z(7)

Quando ocorre a incrustação em tubulações ou trocadores de calor diminui o diâmetro interno da tubulação. Para o caso de trocadores de calor, além da redução do diâmetro interno resultar no aumento da pressão necessária na entrada do trocador, a troca térmica será menos eficiente, devido a mais uma resistência provocada pela camada de carbonato de cálcio depositada. Com o tratamento

magnético, o *fouling* formado tem um valor de resistência menor que pode ser definido como RFM(4) vezes Rf. A equação z(7) é definida como a equação y(7), com o fator de *fouling* multiplicado por RFM(4), como apresentado na equação E.67.

$$z(7) = \sum_{j=1}^j \int_0^t \left[\left(\frac{\frac{fat_j \cdot L_j}{D_j - 2 \cdot \lambda \cdot f \cdot RFM_{i=4} \cdot Rf \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{tc_{Cen}}\right)}\right)} + K}{\left(D_j - 2 \cdot \lambda \cdot f \cdot RFM_{i=4} \cdot Rf \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{tc_{Cen}}\right)}\right) \right)^2} \right) \cdot \frac{1}{\left(D_j - 2 \cdot \lambda \cdot f \cdot RFM_{i=4} \cdot Rf \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{tc_{Cen}}\right)}\right) \right)^2} \right) - \left(\left(\frac{fat_j \cdot L_j}{D_j} + K \right) \cdot \frac{1}{(D_j)^2} \right) \right] \cdot CST \cdot \frac{W_{cpi}}{3600} \cdot \frac{XW}{0,80} \cdot dt,$$

Na qual j representa o número de trocadores de calor

E. 67

Z(7) é definido como o somatório do custo do aumento da potência consumida, devido à incrustação, ao longo de 8760 horas que é igual a um ano de operação. Dessa forma, será calculada a integração desde o tempo inicial t=0 até o tempo t máximo de 8760 horas.

7.5.2.6 Custo anual de energia elétrica para a operação – z(8)

O custo de energia para o tratamento híbrido é considerado o mesmo que y(8) somado ao custo de energia dos equipamentos geradores dos campos magnéticos e elétrico, conforme a equação E.68.

$$z(8) = y8 + XW * (PW2 + PW3 + PW4) * n^{\circ} \frac{\text{horas}}{\text{ano}} \quad \text{E. 68}$$

Na equação E.68, XW é o preço da energia por W.h, PW2 é a potência do equipamento Eq1, PW3 é a potência do equipamento Eq2 e PW4 é a potência do equipamento Eq3 (em W).

7.5.2.7 Custo anual de perda de produção - z(9)

Esse fator é dependente das paradas para manutenção dos equipamentos e perda de eficiência provocada pela incrustação. Como a maioria dos trocadores tem reserva, esse valor será considerado nulo. Visto que para o tratamento

eletromagnético a espessura de incrustação deverá ser inferior à espessura do tratamento convencional o que não levará a paradas por conta da incrustação.

7.5.2.8 Custo anual de manutenção dos equipamentos consumidores de água – $z(10)$

Assim como $y(10)$, o custo total da manutenção dos equipamentos será considerado como 0,1 vezes o custo de investimento do sistema de resfriamento somado aos equipamentos eletromagnéticos ($c_{inv}(1) + c_{inv}(2)$) multiplicado pelo número de paradas para manutenção. Mas no caso do custo de parada com tratamento híbrido há uma redução no número de paradas, pois o valor do *fouling* sofre uma redução considerável de 66,3% (vide figura 29) com o tratamento magnético e o número de paradas será diferente em relação ao tratamento convencional.

Dessa forma:

$$z(10) = 0,1 \cdot [c_{inv}(1) + c_{inv}(2)] \cdot np$$

E. 69

7.5.2.9 Custo anual de mão de obra – $z(11)$

Esse custo é considerado igual a $y(11)$.

Em resumo, $ct2$ pode ser representado pela equação E.70. Substituindo o termo $n^\circ \text{horas/ano}$ por t/ano , na qual t significa o tempo em horas e a expressão de Rf pela expressão da variação do *fouling* no tempo, tem-se:

$$ct2 = c_{inv1} + c_{Eq1} + c_{Eq2} + c_{Eq3} + X_{wr} \left[We \cdot \left(\frac{C_{cn}}{C_{cn} - 1} \right) \right] \cdot \frac{t}{ano} +$$

$$\sum_{i=1}^3 PQ_i \cdot X_{pqi} \cdot \left[We \cdot \left(\frac{C_{cn}}{C_{cn} - 1} \right) \right] \cdot R_{fMi} \cdot \frac{t}{ano} + X_{wd} \cdot \left[\frac{We}{C_{cn} - 1} - fA \cdot Wc \right] \cdot \frac{t}{ano} + z(6) +$$

$$\sum_{j=1}^j \int_0^t \left[\left(\left(\frac{fat_j \cdot L_j}{D_j - 2 \cdot \lambda f \cdot R_{fMi=4} \cdot R_{f^*} \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{tc_{Ccn}} \right)} \right) + K} \right) \cdot \frac{1}{\left(D_j - 2 \cdot \lambda f \cdot R_{fMi=4} \cdot R_{f^*} \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{tc_{Ccn}} \right)} \right) \right)^2} \right) \cdot CST \cdot \frac{W_{c_{pj}}}{3600} \cdot \frac{XW}{0,80} \cdot dt + \right.$$

$$\left. - \left(\left(\frac{fat_j \cdot L_j}{D_j} + K \right) \cdot \frac{1}{(D_j)^2} \right) \right]$$

$$y8 + XW. (PW2 + PW3 + PW4). \frac{t}{ano} + z(9) + 0,1. cinv(1). np + y(11)$$

Na qual j representa o número de trocadores de calor

E. 70

7.6 FUNÇÃO OBJETIVO

A função objetivo corresponde ao custo anual para cada sistema de resfriamento considerado: convencional e híbrido, representados pelas equações:

$$\begin{aligned} ct1 = & cinv1 + Xwr. \left[We. \left(\frac{Ccn}{Ccn - 1} \right) \right] \cdot \frac{t}{ano} + \\ & \sum_{i=1}^3 PQi. Xpqi. \left[We. \left(\frac{Ccn}{Ccn - 1} \right) \right] \cdot \frac{t}{ano} + Xwd. \left[\frac{We}{Ccn - 1} - fA. Wc \right] \cdot \frac{t}{ano} + y(6) + \\ & \sum_1^j \int_0^t \left[\left(\left(\frac{fat_j. L_j}{D_j - 2. \lambda f. Rf^* \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{tc_{Ccn}} \right)} \right)} + K \right) \cdot \frac{1}{\left(D_j - 2. \lambda f. Rf^* \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{tc_{Ccn}} \right)} \right)} \right)^2} - \right. \right. \\ & \left. \left. \left(\left(\frac{fat_j. L_j}{D_j} + k \right) \cdot \frac{1}{(D_j)^2} \right) \right) \right] \cdot CST. \frac{W_{cp(j)}}{3600} \cdot \frac{XW}{0,80} \cdot dt + \\ & + PW. XW. \frac{t}{ano} + y(9) + 0,1. cinv(1). np + y(11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} e \quad ct2 = & cinv1 + cEq1 + cEq2 + cEq3 + Xwr \left[We. \left(\frac{Ccn}{Ccn-1} \right) \right] \cdot \frac{t}{ano} + \\ & \sum_{i=1}^3 PQi. Xpqi. \left[We. \left(\frac{Ccn}{Ccn - 1} \right) \right] \cdot RFMi. \frac{t}{ano} + Xwd. \left[\frac{We}{Ccn - 1} - fA. Wc \right] \cdot \frac{t}{ano} + z(6) + \\ & \sum_1^j \int_0^t \left[\left(\left(\frac{fat_j. L_j}{D_j - 2. \lambda f. RFM_{i=4}. Rf^* \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{tc_{Ccn}} \right)} \right)} + K \right) \cdot \frac{1}{\left(D_j - 2. \lambda f. RFM_{i=4}. Rf^* \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{tc_{Ccn}} \right)} \right)} \right)^2} - \right. \right. \\ & \left. \left. - \left(\left(\frac{fat_j. L_j}{D_j} + K \right) \cdot \frac{1}{(D_j)^2} \right) \right) \right] \cdot CST. \frac{W_{cpj}}{3600} \cdot \frac{XW}{0,80} \cdot dt + \\ & y8 + XW. (PW2 + PW3 + PW4). \frac{t}{ano} + z(9) + 0,1. cinv(1). np + y(11) \end{aligned}$$

Na qual j corresponde ao número de trocadores e i aos produtos químicos.

A otimização do sistema, portanto, consiste em buscar o conjunto de valores das variáveis envolvidas nessas equações que corresponde ao mínimo custo anual, para cada configuração, sujeito às restrições pertinentes.

Para o sistema convencional, **mín S = ct1**

$$2 \leq C_{cn} \leq 10; RFM = 1;$$

Para o sistema híbrido, **mín S = ct2**

$$2 \leq C_{cn} \leq 10; RFM(1, 2, 3) = 1; RFM(4) = 1 - 0,337$$

Nesse sistema considerou-se a adição de produtos químicos, anticorrosivo, anti-incrustante e bactericida; no entanto, com a aplicação do equipamento eletromagnético o fator para correção do *fouling* adotado RFM(4) foi de 0,663

Para o sistema eletromagnético sem adição de produto químico **mín S = ct2**

$$2 \leq C_{cn} \leq 10; RFM(1, 2, 3) = 0; RFM(4) = 1 - 0,337; \text{ quando } IS \geq 0$$

$$0 \leq t \leq 8760h, \text{ quando considerado um ano de operação.}$$

Nesse sistema considerou-se que nenhum produto químico seria adicionado, além disso, com a aplicação do equipamento eletromagnético o fator para correção do *fouling* adotado RFM(4) foi de 0,663. No caso de $IS \geq 0$ não há tendência corrosiva para a água e pode ser considerado zero a dosagem de agente anticorrosivo.

Simplificações:

Mesmo custo de manutenção da torre para ambos os casos e por isso foram desconsiderados, $z(6) = y(6)$;

Custo de perda de produção desconsiderado, pois para os trocadores há equipamentos reserva e não haveria perda de produção, $z(9) = y(9) = 0$; e

Mesmo custo de mão-de-obra para ambos os casos e por isso foram desconsiderados $z(11) = y(11)$.

CAPÍTULO 8 - APLICAÇÃO DOS MODELOS

8.1 DESCRIÇÃO DA UNIDADE INDUSTRIAL

Para aplicação do modelo, foi escolhida uma unidade de processamento de óleo e gás, a qual utiliza uma grande vazão de água de recirculação e reposição para o sistema de resfriamento. As características da torre estão resumidas na tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros informados e estimados para a torre de resfriamento.

	Unidade	Parâmetro	Valores
	m ³	Volume da Bacia	3600
Wc	m ³ /h	Circulação de projeto	12500
Tc,e	°C	Temperatura entrada	45
Tc,s	°C	Temperatura saída	30
Ccn		Ciclo de concentração	6
v	m/s	Velocidade	2
PW1	kW	Potência consumida pela torre(500kW) e 5 bombas (5*650kW)	3750

Fonte: Produção do próprio autor.

A tabela 7 contém os valores retirados do relatório técnico de tratamento de água para um sistema de resfriamento típico de um complexo industrial petroquímico. Para a potência PW1, foi considerado um fator de eficiência de 80%, dessa forma, no cálculo do custo da potência relacionada aos equipamentos, foi considerada a potência corrigida de 4500kW.

8.2 CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA DE RESFRIAMENTO E TRATAMENTO CONVENCIONAL

A torre de resfriamento é alimentada com água clarificada com pH de 7,2 e dureza total considerando CaCO₃ de 250 ppm, valor típico conforme a referência indicada na tabela 2.

8.2.1 Produtos utilizados no tratamento convencional e quantidades

Na aplicação industrial deste estudo os produtos químicos utilizados estão definidos na tabela 8, bem como a descrição dos seus componentes. Foram utilizados dois tipos de produto o dispersante orgânico e o biocida não oxidante. Dessa forma, o custo do produto químico PQ3 foi dividido em dois e suas quantidades utilizadas por mês são similares (44,61kg/mês e 45,00 kg/mês), conforme tabela 9. As quantidades de produto utilizadas por mês e transformadas em quantidades por hora para o tratamento com produtos químicos foram extraídas do relatório técnico fornecido pela indústria estudada.

Tabela 8 – Quantidades dos produtos utilizados no tratamento convencional da torre de resfriamento

sigla	Tipo de produto	Componentes
PQ1	Anticorrosivo Anódico / catódico	Hexametáfosfato
	Anti-incrustante	Dispersante inorgânico - Composto polimérico: fórmula não revelada.
PQ2	Bactericida/algicida	Dispersante orgânico: base Tolitoluiltriazol
PQ3		Biocida não oxidante: isotiazolina
		Cloro livre

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 9 – Quantidades dos produtos utilizados no tratamento convencional da torre de resfriamento.

Produto	kg/mês	kg/h	US\$/kg
PQ1	1409,40	1,96	5,22
PQ2	1134,00	1,58	7,36
PQ3_1	44,61	0,06	12,39
PQ3_2	45,00	0,06	6,25

Fonte: Produção do próprio autor.

O presente estudo considera que a concentração de produto químico utilizado no tratamento convencional e no tratamento híbrido é mantida constante pela adição dos produtos químicos na água de reposição já na concentração desejada, independente do ciclo de concentração. Dessa forma, a incrustação tende a aumentar com o aumento do ciclo de concentração e é reduzida com o uso dos equipamentos eletromagnéticos.

Outro tipo de estudo que poderia ter sido realizado seria manter o *fouling* constante e ir aumentando a concentração de produtos químicos com o aumento do ciclo de concentração. Essa abordagem, embora interessante, não foi seguida por que faltam informações quanto a dosagem de produtos químicos com o aumento do ciclo de concentração.

As concentrações de produtos químicos na água de reposição mostradas na tabela 10 foram obtidos com base no consumo mensal previsto na tabela 9 e a vazão de água de reposição prevista para o caso real. Essas concentrações foram utilizadas para calcular as quantidades dos produtos químicos necessárias para cada ciclo de concentração.

Tabela 10 – Quantidade de produto químico em relação com a quantidade de água de reposição.

Produto	Valores
1000*kg/(m ³ de água de reposição).	
PQ1	5,1673
PQ2	4,1576
PQ3_1	0,1635
PQ3_2	0,1650

Fonte: Produção do próprio autor.

8.3 QUANTIFICAÇÕES DOS EQUIPAMENTOS FÍSICOS

O Eq1 será utilizado para o tratamento da água de reposição, considerando a vazão informada para a torre e uma velocidade de 2m/s para a água de alimentação, será necessário um equipamento com diâmetro de 10 polegadas, conforme consta no documento técnico fornecido pelo fabricante do equipamento, SONICAL (2012). A potência estimada de acordo com o diâmetro do equipamento é de 850W SONICAL (2012).

O Eq2 é igual ao Eq1 a menos do diâmetro que para tratar toda a vazão de circulação, W_c , será calculado considerando a área necessária de escoamento (em m^2) para o tratamento dessa corrente (com velocidade de 2m/s) e depois correlacionado ao maior diâmetro disponível para o equipamento, considerando a utilização de mais de uma unidade. A maior área disponível em catálogo para o equipamento Eq2 é o de 16 polegadas, cuja área é de $0,12965m^2$. Considerando a vazão de circulação da torre que é de $12500m^3/h$ e a área necessária de $1,7361m^2$, será necessário utilizar 14 equipamentos para tratar toda essa vazão. A potência estimada de acordo com o diâmetro de 16 polegadas é de 1250W, SONICAL (2012), a qual para 14 equipamentos soma um total de 17,50kW.

De acordo com o fabricante SONICAL, 2012, em seu catálogo, para tratar a água de reposição, cuja vazão para a torre é de $358,80m^3/h$ e considerando a velocidade de 2m/s, a área necessária é dada por:

$$\text{Vazão} = \text{Velocidade} \times \text{Área} = 358,80m^3/h \times 1h/3600s = 2m/s \times \text{Área}$$

$$\text{Área necessária} = 0,04984m^2.$$

Para essa aplicação, o equipamento tem o diâmetro de 0,25m, ou 10 polegadas.

A quantificação do equipamento Eq3, que são as placas de eletrodo, depende da vazão de água de reposição. Cada equipamento é capaz de tratar $30m^3/h$, sendo necessários 13 equipamentos para tratar a bacia da torre. A potência consumida pelo modelo EL 3 é de 15,4kW por unidade, o que, para 13 equipamentos, soma o total de 200,2kW.

8.4 PARÂMETROS COM CUSTO DEFINIDO

Na resolução do sistema foram considerados alguns custos definidos, tais como o custo da energia elétrica e o custo da água de reposição.

O valor médio do MWh para a indústria adotado foi de R\$ 281,70 com tributos, conforme publicado pela ANEEL (2015). Com base nesse valor foi definido o preço do W.h, XW, como sendo igual a $US\$87,76 \times 10^{-6}$. Para a conversão de moeda de

real para dólar, foi considerada a cotação de do dólar da data de 20/07/2015 como sendo R\$ 3,21, conforme publicado pelo Banco Central do Brasil, BCB (2015).

Para o preço do m³ da água de reposição adotou-se o valor médio de 1,0US\$/m³ para X_{wr}.

8.5 SIMPLIFICAÇÕES DO MODELO

Para simplificação do modelo alguns custos foram considerados iguais, sendo eles:
 $y(6)=z(6)$ = custo de manutenção da torre em US\$/ano.

Com o aumento do ciclo de concentração, poderia haver um maior acúmulo de sólidos na bacia da torre, com a utilização dos eletrodos na bacia para eliminar os micro-organismo, haveria uma redução de *fouling* bioquímico e com pH mais elevado a corrosão também seria reduzida. Esses fatores deveriam ser avaliados do ponto de vista financeiro, mas para simplificação serão considerados iguais tanto no tratamento convencional quanto na aplicação do tratamento eletromagnético.

$y(11)=z(11)$ = Custo de mão-de-obra em US\$/ano.

Não há histórico ainda do aumento ou redução de custos com a aplicação do sistema eletromagnético de tratamento de água. Dessa forma, por simplificação os custos serão considerados iguais.

O custo de investimento $c_{inv}(1)$ que é o custo de instalação e operação da torre de resfriamento é o mesmo para ambos os tratamentos; dessa forma, o custo de investimento que levado em consideração é o de instalação e operação dos equipamentos eletromagnéticos.

O fator RFM(4) pode ser adotado como sendo 66,3%, que é a redução do fator de *fouling* encontrada por TIJING et al (2009) para um sistema de resfriamento, utilizando um equipamento magnético com as características semelhantes ao aqui adotado. A velocidade da água nos tubos dos trocadores é de 0,3m/s o que favorece a precipitação e crescimento dos cristais de carbonato de cálcio nas paredes dos trocadores, os trocadores desse trabalho estão com velocidades acima de 1m/s no interior do feixe dos tubos, o que provoca uma turbulência dificultando a formação da incrustação.

Considerando os dois pontos destacados na figura 28, pode-se dizer que no tempo de 36 horas, a partir do qual a resistência *fouling* atinge um valor praticamente fixo. A redução da resistência *fouling* com o tratamento magnético pode chegar a 33,7%, quando se observa a água não tratada e a tratada com a frequência de 1MHz.

Figura 28 – Curvas de resistência *fouling* para sistema sem tratamento e com tratamento eletromagnético (550ppm de dureza da água e velocidade de 0,3m/s para água nos tubos do trocador de calor Tijning et al(2009).

CAPÍTULO 9 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DOS MODELOS

9.1 VARIAÇÕES DOS COMPONENTES DO CUSTO TOTAL EM FUNÇÃO DO CICLO DE CONCENTRAÇÃO PARA O SISTEMA COM TRATAMENTO CONVENCIONAL.

As equações dos custos operacionais do sistema convencional foram simuladas para os ciclos de concentração variando de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 e para os tempos de operação de 1, 2 e 4 anos. As equações definidas para cada parcela de custo foram calculadas por uma rotina computacional. Nessa rotina foi informado o tempo de operação, as informações dos preços, os dados de vazão, a temperatura da torre, a potência de cada equipamento e o número de equipamentos eletromagnéticos. Após a inserção dos dados de entrada no programa, as parcelas foram sendo calculadas de acordo com o ciclo de concentração e o tempo de operação definido no início do programa. No final do cálculo, todas as parcelas dos custos operacionais são somadas ao custo de investimento, o que possibilita a totalização do custo anual. Os resultados são apresentados nas figuras 29 a 36.

Figura 31 – Variação do custo do produto químico anti-incrustante com o ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 32 – Variação do custo do produto químico bactericida/algicida com o ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 33 – Variação do custo do tratamento de efluentes com o ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 34 – Variação do custo da perda térmica, revertida em perda de carga e aumento de potência consumida com o ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.

A figura 29 confirma que a vazão de água de reposição será menor quanto maior for o ciclo de concentração do agente carbonato de cálcio, usado como referência para cálculo do ciclo concentração. O gráfico representa o valor acumulado no período de um, dois e quatro anos gasto com água de reposição. Como a quantidade de água de reposição é dependente do número de horas de operação, quando transformado o custo para a base de 1 ano, o valor total será o mesmo para todos os casos. Da mesma forma, a figura 30 apresenta o comportamento da quantidade de agente anticorrosivo gasto com o aumento do ciclo de concentração; e como a quantidade desse produto está relacionada com a vazão de água de reposição, a tendência é que o custo do mesmo diminua com o aumento da concentração de carbonato de cálcio, pois nesse sistema tolera-se operar o processo com concentrações mais elevadas de carbonato de cálcio.

Esse comportamento descrito para o consumo do agente anticorrosivo ocorre também para os agentes anti-incrustante, bactericida/algicida, bem como para o tratamento do efluente conforme mostrado nas figuras 31, 32 e 32, respectivamente. As figuras 29 a 32 representam custos que são dependentes da vazão de água de reposição, que, no equacionamento, é definida como igual a $We * \left(\frac{Ccn1}{Ccn1-1} \right)$; dessa forma, o limite assintótico do custo da água de reposição e dos produtos químicos

para um ciclo de concentração infinito será limitado pela quantidade de água evaporada.

A figura 34 representa o custo relacionado à formação de *fouling* nos trocadores de calor. O modelo apresenta o comportamento esperado, ou seja, quanto maior o valor da resistência *fouling*, maior será a perda de carga no sistema e, conseqüentemente, o consumo de energia elétrica para manter uma dada vazão de circulação. O custo da energia elétrica consumida, apresentado na figura 35, corresponde ao consumo de energia pelo ventilador e bombas da torre, cujo valor é constante, independente do ciclo de concentração.

O custo de manutenção dos trocadores está relacionado ao número de paradas para manutenção e este número depende do fator de *fouling*. Quanto maior o ciclo de concentração, maior será o depósito de agente incrustante nas paredes dos tubos dos trocadores de calor e maior será o número de paradas para manutenção.

O número de paradas foi calculado para cada ciclo de concentração, considerando a correlação apresentada na equação E.56; ou seja, conhecendo-se o tempo crítico para cada ciclo de concentração, assume-se que esse tempo é o momento de parada para limpeza do equipamento. Ao longo de 1, 2 ou 4 anos, o tempo total de operação é dividido pelo tempo crítico e, assim definido o número de paradas no período. Foi definido um comportamento hipotético para a redução do tempo de alcance de 63% do fator *fouling* (tempo crítico) com o ciclo de concentração; assim, quanto maior o ciclo de concentração, mais rapidamente é atingido o tempo crítico e a parada para manutenção. Para o período de quatro anos de operação, o custo total é afetado de maneira não proporcional com o tempo de operação, o que de fato já era esperado, pois, ao longo de quatro anos, mais paradas são necessárias para assegurar que a eficiência dos trocadores de calor seja mantida.

Considerando a ordem de grandeza dos custos, os mais relevantes são o custo da água de reposição, da energia elétrica consumida e da manutenção dos trocadores de calor.

9.2 VARIAÇÕES DOS COMPONENTES DO CUSTO TOTAL EM FUNÇÃO DO CICLO DE CONCENTRAÇÃO PARA O SISTEMA COM TRATAMENTO ELETROMAGNÉTICO.

O comportamento do modelo para o tratamento magnético quanto aos custos operacionais, da água de reposição, de produtos químicos e de tratamento de efluentes, foram semelhantes aos apresentados no tratamento convencional. Na

comparação do custo do tratamento convencional que utiliza produtos químicos com o tratamento magnético, observa-se que o custo de manutenção dos trocadores, figura 38, foi reduzido, o que representa o comportamento esperado com a redução do fator *fouling*. O custo de energia elétrica aumentou um pouco, comparando-se as figuras 35 e 39, em função dos equipamentos de tratamento eletromagnético. A figura 37 apresenta o custo total simulado para a perda térmica. Observa-se que o seu valor é crescente. Mesmo com o tratamento eletromagnético não foi descartada a existência da incrustação, ela continua ocorrendo, mas a uma taxa menor e com um custo de manutenção menor, porque o fator *fouling* é atingido em um tempo mais longo.

Através da equação E.56 calculou-se o tempo crítico para cada ciclo de concentração. Com esse tempo crítico calculado foi possível calcular o valor do *fouling* ao longo do tempo, utilizando a equação E.40. Adotou-se a hipótese de que com o aumento da concentração do CaCO_3 o *fouling* se formaria mais rapidamente. O aumento de concentração do carbonato de cálcio em relação a sua concentração inicial é representado pelo aumento do ciclo de concentração. Essa hipótese serviu de base para estimar a espessura de material depositado nas superfícies de troca térmica, pois a espessura é calculada pela multiplicação da condutividade térmica do material incrustante pela resistência *fouling*, conforme equação E.39. O novo diâmetro interno dos tubos do trocador de calor, foi calculado através da equação E.51 e a variação desse diâmetro com o aumento do ciclo de concentração está, apresentada na figura 40. Considerou-se que a mesma espessura de camada de incrustação forma-se em todos os trocadores, embora trocadores de calor com temperaturas superiores a 70°C e velocidades menores de escoamento favoreçam mais a formação de incrustação por carbonato de cálcio.

Outro fator a considerar é que a velocidade do fluido tem relação direta com a redução do *fouling* e apresenta um valor ótimo entre 1 e 2m/s conforme apresentado pelos autores CHO et al. (2005). Em tubos de trocadores de calor a temperatura da água é maior e a velocidade de escoamento é menor (camada limite) representando condições mais favoráveis para a precipitação e tempo suficiente para a passagem da etapa metaestável para a estável e crescimento da calcita, com a formação da incrustação. Ou seja, a incrustação surge nas paredes dos tubos de escoamento,

pois são locais de baixa velocidade e maior temperatura. No entanto, com a precipitação do carbonato de cálcio ocorrendo no seio do líquido, embora ocorra a precipitação na parede dos tubos, a mesma é menor.

Figura 40 – Variação do diâmetro interno do tubo de um trocador de calor. Em azul a espessura de depósito dentro do tubo, para o sistema convencional e, em verde, a espessura para o sistema eletromagnético. Diâmetro inicial do tubo = 13,38mm. As equações utilizadas para o cálculo do diâmetro do tubo incrustado foram as seguintes: a) $t_{c_{cn}} = t_c - \left(\frac{t_c}{10}\right) \cdot (C_{cn} - 2)$; b) $R_f = R_f^* \left[1 - e^{-\left(\frac{t}{t_c}\right)}\right]$; c) $x_f = \lambda f \cdot R_f$ e d) $D_f = D - 2 \cdot x_f$ Fonte: Produção do próprio autor.

O diâmetro inicial do tubo de um dos trocadores de calor utilizado para elaborar a tabela 11, é de 13,38mm. Para o cálculo da espessura x_f , equação E.39, foi necessário calcular o valor de R_f ao final de 8760h. Para o cálculo de R_f utilizou-se a equação E.40, considerando o tempo crítico calculado através da equação E.56. O diâmetro final do tubo do trocador foi obtido através da equação $D_f = D_{inicial} - 2 \cdot x_f$. A tabela 11 apresenta a variação da espessura do diâmetro interno de um tubo em um trocador de calor com o tempo e com o aumento do ciclo de concentração.

Na figura 40, em verde está representada a espessura do *fouling* formado dentro de um tubo em um trocador de calor, com a utilização do tratamento eletromagnético e em azul até onde vai a espessura do *fouling* com o tratamento convencional.

Tabela 11– Variação do diâmetro interno do tubo de um dos trocadores de calor da rede em mm, para diferentes ciclos de concentração.

Diâmetros internos em mm	Ciclos de concentração								
	Ccn=2	Ccn=3	Ccn=4	Ccn=5	Ccn=6	Ccn=7	Ccn=8	Ccn=9	Ccn=10
Diâmetro tempo =0	13,38	13,38	13,38	13,38	13,38	13,38	13,38	13,38	13,38
Diâmetro t=8760h									
Convencional	12,6490	12,6441	12,6404	12,6378	12,6363	12,6356	12,6354	12,6354	12,6354
Diâmetro t=8760h									
Eletromagnético	12,8953	12,8921	12,8896	12,8879	12,8869	12,8865	12,8863	12,8863	12,8863

Fonte: Produção do próprio autor.

O diâmetro interno da tubulação do trocador de calor para o tratamento convencional ao final de 1 ano foi menor do que o diâmetro interno do trocador de calor utilizando o tratamento eletromagnético. A consequência dessa redução de diâmetro é o aumento de perda de energia, conforme apresentada nas figuras 34 e 37.

9.3 COMPARAÇÕES ENTRE VARIAÇÕES DOS PARÂMETROS DO CUSTO TOTAL COM O CICLO DE CONCENTRAÇÃO PARA O SISTEMA CONVENCIONAL E O SISTEMA COM TRATAMENTO ELETROMAGNÉTICO.

As figuras 41 a 43 apresentam a comparação entre os custos operacionais considerando o tratamento convencional e o tratamento eletromagnético “puro”, isto é, sem utilização de produtos químicos, para um período de 4 anos de operação.

A figura 41 mostra que, com o tratamento eletromagnético, a incrustação continua ocorrendo, mas em menor velocidade, garantindo um tempo maior de operação dos trocadores, sem a necessidade de parada para manutenção, como pode ser observado pelo menor custo de manutenção com o tratamento eletromagnético apresentado na figura 42. A energia elétrica consumida é maior com o tratamento

magnético, porque, além do ventilador e das bombas da torre de resfriamento, há também os equipamentos eletromagnéticos, como pode ser observado na figura 43.

Os gráficos de custo totais serão apresentados no Capítulo 10.

9.4 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARA OS FATORES QUE MAIS INFLUENCIAM NA VARIAÇÃO DO CUSTO TOTAL.

Como apresentado anteriormente, os fatores que mais influenciam no custo anual total são a água de reposição, o custo da energia elétrica consumida e o custo de manutenção dos trocadores de calor. Os gráficos a seguir foram feitos considerando o custo de investimento mais os custos operacionais para esses fatores, considerando o tempo de operação de 4 anos. Nas figuras de 44 a 48, *H* significa custo total Híbrido (uso de produto químico anticorrosivo e bactericida/algicida e equipamentos eletromagnéticos para tratar a água de resfriamento), *E* significa tratamento 100% eletromagnético, sem uso de produtos químicos, e *C* significa o tratamento convencional, com a utilização de produtos químicos para o tratamento da água de resfriamento.

Figura 44 – Variação do custo da água de reposição, considerando o preço Xwr sem aumento com a variação do ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 45 – Variação do custo da água de reposição, considerando o preço Xwr aumentado em 1,5 vezes com a variação do ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.

Como esperado na situação real das indústrias, com a tendência de aumento no custo da água de reposição, o custo total para operação de um sistema de torre de resfriamento tem tendências de aumento. Quando o preço da água de resfriamento dobra, o custo total para todos os sistemas aumenta consideravelmente, o que demonstra quão sensível é o custo total em relação ao preço da água de reposição.

O mesmo reflexo do aumento do preço da água de reposição pode ser observado quando o preço da energia elétrica é dobrado. Quando o preço do MWh dobra, o custo total para o sistema convencional sofrerá um aumento de 11,5 milhões US\$ para aproximadamente 15 milhões US\$. Para o tratamento híbrido, o custo anual do sistema híbrido passará de 11,3 milhões US\$ para 14,8 milhões US\$ e o custo total para o sistema eletromagnético passará de aproximadamente 11 milhões US\$ para 14,8 milhões US\$. Esses valores foram observados para o ciclo de concentração igual a dois. O custo total para sistema eletromagnético é o mais sensível para o aumento do preço da energia elétrica.

A análise de sensibilidade realizada para o custo relativo à parada para manutenção dos trocadores de calor foi feita considerando que o custo de manutenção varia de 2% até 10% do custo de investimento. O custo anual é obtido multiplicando-se esse valor pelo número de paradas por ano para manutenção. Essa mesma análise foi realizada considerando o custo para o tratamento convencional, híbrido e eletromagnético e seus resultados serão apresentados nas figuras 49 a 53.

Figura 49 – Variação do custo de manutenção dos trocadores considerando $0,1 \times C_{inv} \times n_p$, conforme equações E.62 e E.72 com a variação do ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 50 – Variação do custo de manutenção dos trocadores considerando $0,08 \times C_{inv} \times n_p$, conforme equações E.62 e E.72 com a variação do ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 51 – Variação do custo de manutenção dos trocadores considerando $0,06 \times C_{inv} \times n_p$, conforme equações E.62 e E.72 com a variação do ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 52 – Variação do custo de manutenção dos trocadores considerando $0,04 \times C_{inv} \times n_p$, conforme equações E.62 e E.72 com a variação do ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 53 – Variação do custo de manutenção dos trocadores considerando $0,02 \times C_{inv} \times n_p$, conforme equações E.62 e E.72 com a variação do ciclo de concentração. Fonte: Produção do próprio autor.

Observando-se as figuras 49 a 53, pode-se constatar que quanto maior a fração do custo de investimento correspondente ao custo de manutenção, maior será o custo anual total de manutenção, sendo possível identificar um ponto de mínimo custo anual total, correspondente a um dado valor do ciclo de concentração. Por exemplo, no presente caso estudado, quando o custo de manutenção é da ordem de 0,02

vezes o custo de investimento, o comportamento do custo total anual em função do ciclo de concentração é de redução monotônica, visto que menos água de reposição é necessária com o aumento do ciclo de concentração. Quando o custo de manutenção é mais significativo, há um ponto ótimo de operação, representado pelo par custo total e ciclo de concentração em que o sistema apresenta custo total anual mínimo.

CAPÍTULO 10 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Com relação ao modelo desenvolvido, a sua simulação mostrou que o equacionamento concorda qualitativamente com o comportamento esperado e esse conjunto de equações representa o comportamento dos custos operacionais de um sistema real. Isto pode ser visto pela redução dos custos de água de reposição quando se aumenta o ciclo de concentração e pelo aumento dos custos de perda térmica, considerando um maior consumo de energia elétrica derivado do aumento do *fouling* nos trocadores de calor.

Os parâmetros utilizados foram aplicados para um caso específico, mas podem ser modificados, utilizando as mesmas equações para aplicações semelhantes, ainda mantendo válidas as equações.

Na figura 54, está representado o ponto ótimo de operação para os três tipos de tratamento, para a água de resfriamento, considerados neste estudo com o custo de manutenção igual a 0,1 vezes o custo de investimento inicial. Todos os tipos de tratamento apresentaram o mesmo ciclo de concentração igual a sete como o ideal para a operação.

Figura 54 – Ponto ótimo de operação para os sistemas, considerando que o custo de manutenção é 0,1 vezes o custo de investimento vezes o número de paradas. Fonte: Produção do próprio autor.

Na figura 55, para o caso em que o custo de manutenção é igual a 0,04 vezes o custo de investimento inicial, o ponto ótimo de operação para os diferentes tratamentos não é o mesmo. Para o sistema convencional o melhor ciclo de concentração para se operar continuou sendo igual a sete. Já o tratamento híbrido e o tratamento puramente magnético apresentaram como melhor ponto de operação o ciclo de concentração igual a nove.

Figura 55 – Ponto ótimo de operação para os sistemas, considerando que o custo de manutenção é 0,04 vezes o custo de investimento vezes o número de paradas. Fonte: Produção do próprio autor.

Com a confirmação da eficiência desses equipamentos eletromagnéticos apresentada pelos seus fabricantes, as indústrias poderão trabalhar com ciclos de concentração mais elevados, sem prejudicar os processos de troca térmica, ao mesmo tempo em que utilizarão menos água de reposição, recurso cada vez mais caro e escasso.

Financeiramente, o modelo é dependente do preço da água de reposição e do custo de energia elétrica, ambos insumos que tendem a aumentar o preço ao longo dos anos em virtude da escassez das reservas de água. Com relação à quantidade de água de reposição, encontrar o ponto ótimo de operação, em termos de ciclo de concentração, ajuda a economizar esse recurso.

Observando-se o gráfico da figura 55, o tratamento convencional tem um ponto ótimo de operação para o ciclo de concentração igual a 7. Para esse mesmo ciclo, a economia de utilizar o tratamento eletromagnético é de aproximadamente 0,5 Milhões de US\$/ano comparado com o custo do tratamento convencional. O custo de implementação dos equipamentos novos $c_{inv}(2)$ é da ordem de US\$ 660950 e para que demonstrar que é um investimento interessante a aplicação do tratamento eletromagnético, foi desenvolvido um cálculo de *Payback* e da TIR (taxa interna de retorno).

Para o cálculo do *Payback* (em anos) foi considerada a relação entre o ganho anual e o investimento total em equipamentos eletromagnéticos, no caso US\$ 660950/500000 US\$/ano = 1,3 anos.

GITMAN (2001) define a Taxa Interna de Retorno (TIR) como “a taxa de desconto que iguala o valor presente de fluxos de entrada de caixa com o investimento inicial de um projeto”. Segundo o autor GITMAN (2001) a equação E. 71 para o cálculo da TIR é dada por:

$$0 = \sum_i^{n_p} \frac{FC_i}{(1 + TIR)^i} - FC_0 \quad \text{E. 71}$$

Na qual, $FC_0 = c_{inv}(2)$ em US\$

FC_i = Fluxos de entrada de caixa em US\$ ao ano

TIR = Taxa interna de retorno em % a.a

i = período em anos;

n_p = número máximo de anos.

Ao aplicar a equação E.71, considerando $c_{inv}(2)$ igual a US\$ 660950 e as entradas de fluxo de caixa de US\$ 500000, em um período de 10 anos, obteve-se a taxa interna de retorno de 75% a.a. Com essa análise seria mais interessante investir no tratamento eletromagnético do que deixar esse dinheiro dos equipamentos investidos a uma taxa Selic de 13,65% a.a, BCB(2015).

Em última análise, este trabalho baseou-se no estado atual da técnica para a possível utilização de equipamentos eletromagnéticos para o tratamento de água de

resfriamento em indústrias. Infelizmente, ainda não há informações publicadas, ou disponíveis, referentes aos critérios de projeto para esses sistemas, o que impossibilita estimativas mais rigorosas de custo de investimento, dimensões e consumo de insumos.

No entanto, espera-se que o modelo desenvolvido no presente estudo, com o seu conjunto de equações, possa ajudar a estimar condições ótimas de operação para sistemas de tratamento eletromagnético de água na indústria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRACO (Associação Brasileira de Corrosão), disponível em:
http://www.abraco.org.br/site/artigo_view/corros1 "OQUE" acesso em 18/10/2012.
- ANA (Agência Nacional de Águas), publicações da biblioteca virtual, disponível em:
<http://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2012/AguaNaMedidaCerta.pdf>, acesso em: 07/11/2012.
- ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica), disponível em:
<http://relatorios.aneel.gov.br/layouts/xlviewer.aspx?id=/RelatoriosSAS/RelSampClasseCons.xlsx&Source=http://relatorios.aneel.gov.br/RelatoriosSAS/Forms/AllItems.aspx&DefaultItemOpen=1>, acesso em: 20/07/2015.
- AWAD, M. M. *Fouling of heat transfer surfaces, heat transfer – theoretical Analysis, experimental investigations and industrial systems*, Prof. Aziz Belmiloudi (Ed.) ISBN: 978-953-307-226-5, Intech, 2011, disponível em:
<http://www.intechopen.com/books/heat-transfer-theoretical-analysis-experimental-investigations-and-industrial-systems/fouling-of-heat-transfer-surfaces>,
 acesso em 28/05/2013.
- BAKER, J. S.; JUDD, S. J. *Review paper: magnetic amelioration of scale formation. Water Research.* p. 247–260, 1996, vol. 30 (2).
- BAKER, J. S.; JUDD, S. J.; PARSONS S. A. *Antiscale magnetic pretreatment of reverse osmosis feed water. Desalination*, vol. 110 (1–2), p. 151–165, 1997.
- BCB, Banco Central do Brasil, disponível em :
<https://www.bcb.gov.br/?SELICACUMUL>, acesso em 20/07/2015.
<http://www4.bcb.gov.br/pec/taxas/batch/taxas.asp?id=txdolar>, acesso em 20/07/2015.
- BENSON, S. W.; Siebert, E. D., *J. Am. Chem. Soc.* vol. 114, p. 4269-4276, 1992.
- BRESCIANI, A. E.; ALVES, R. M. B.; Guardani, R.; Nascimento, C. A. O. *Água nas Indústrias: Otimização do Uso e Reuso*. Revista Brasileira de Engenharia Química, p. 18-23, 2006, v. 12.
- BOUR, P. A. *Cluster model of liquid water and its IR spectroscopic response. Chemical Physics Letters* vol. 365, p. 82–88, 2002.
- BUSCH, K. W.; BUSCH M. *Laboratory studies on magnetic water treatment and their relationship to a possible mechanism for scale reduction. Desalination* vol. 109 (2), p. 131–148, 1997.
- CHIBOWSKI, Emil.; HOLYSZ, Lucyna.; SZCZES', Aleksandra. *Adhesion of in situ precipitated calcium carbonate in the presence and absence of magnetic Field in quiescent conditions on different solid surfaces. Water Research*, vol. 37, p. 4685-4692, 2003.
- CHO, Y. I., LANE, J.; KIM W. *Pulsed-power treatment for physical water treatment. International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 32, p. 861–871, 2005.

CODATA, disponível em: <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?gammap>" Acesso em 16/05/2013.

COLEBROOK, C. F. *Turbulent Flow in Pipes, with Particular reference in the Transition Region between the Smooth and Rough Pipe Laws*. Journal of the Institution of Civil Engineers, London, n. 11, p. 133-156, 1938-39.

COSTA, C. B. B.; GIULIETTI, M. *Introdução a Cristalização – Princípios e Aplicações*. São Carlos: EdUFSCar, 2010.

DROST-HANSEN, W. *Anomalies in the Properties of Water*, Ind. Eng. Chem., vol. 57(3) p. 38; vol 57(4) p. 18, 1965. Apresentado antes do First International Symposium on Water Desalination, Washington, D. C., 1965.

FATHIA.; MOHAMED T.; CLAUDE G.; MAURIN G.; MOHAMED B. A. *Effect of a magnetic water treatment on homogeneous and heterogeneous precipitation of calcium carbonate*. Water Research.Vol.40 (10), p. 1941–1950, 2006.

FRANK, H. S, WEN, W. Y. III. *Ion-Solvent Interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure*. Discuss. Faraday Soc., vol. 24, p. 133-140, 1957.

FRUTUOSO, J. T. *Sugestão dos Parâmetros de Controle de Água de Sistema Industrial*, Nalco, São Paulo, 2002.

GABRIELLI, C.; JAOUHARI, R.; MAURIN, G.; KEDDAM, M. *Magnetic Water Treatment for Scale Prevention*. Water Research.Vol.35, No. 13, p. 3249–3259, 2001.

GEHR, R.; ZHAI, Z. A.; FINCH, J. A.; RAM, R. S. *Reduction of soluble mineral concentrations in CaSO₄ saturated water using a magnetic field*. WaterResearch.Vol.29 (3), p. 933–940, 1995.

GITMAN, Lawrence J. *Princípios da Administração Financeira – essencial*. 2ª ed., Porto Alegre: Bookman, 2001.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. *Fundamentos de Física*. Vol. 3, 7ª ed. Editora LTC, p.338-340, 2007.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. *Fundamentals of heat end mass transfer*, 6th edition, p. 497-498, March, 2006.

KOCHMARSKY, V. *Magnetic treatment of water: possible mechanisms and conditions for applications*. Mag. Electrical Sep., vol.7, p. 77-107, 1996.

KEMMER, F.N. *The Nalco Water Handbook*. 2 ed. Singapore. McGraw Hill, 1998. 647p.

LANGELIER, W. F. *The Analytical Control of Anti-Corrosion Water Treatment*. Jour. A.W.W.A., vol. 28, 1936, 1500p.

LEE, C.; Chen, H.; Fitzgerald, G. *Chemical bonding in water clusters*. J.Chem.Phys.Vol.102, 1995, 1266p.

LOSTE, E., WILSON, R.M., SESHADRI, R., AND MELDRUM, F.C. *The role of magnesium in stabilizing amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies*: Journal of Crystal Growth, v. 254, p. 206–218, 2003.

LUDWIG, R., *Water: From Clusters to the Bulk*. Angew. Chem. Int. Ed. 2001, v.40, p. 1808 ± 1827 _ WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69451 Weinheim, 2001.

MEDICAL SIEMENS Disponível em:

[http://www.medical.siemens.com/siemens/en GLOBAL/gg_mr_FBAs/files/apps/MAGNETOM_world/MR_Manuals/MR_Basics/USA_English/Magnets_Spins_and_Resonances/Magnets_Spins_and_Resonances/Advanced/Content/MagnetsSpinsResonances/principles_2.htm?TocPath=A short excursion through MR Physics\\$\\$\\$\\$\\$2](http://www.medical.siemens.com/siemens/en GLOBAL/gg_mr_FBAs/files/apps/MAGNETOM_world/MR_Manuals/MR_Basics/USA_English/Magnets_Spins_and_Resonances/Magnets_Spins_and_Resonances/Advanced/Content/MagnetsSpinsResonances/principles_2.htm?TocPath=A short excursion through MR Physics$$$$$2), acesso em: 15/05/2013.

MULLIN, J. W. *Crystallization and Precipitation*. In: executive editor: W. Gerhartz, editor: Barbara Elvers, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Editora: VCH, 5ª edição, vol. B2, capítulo 3, 1988.

NALCO. *Catálogo de tratamento de água de resfriamento*, São Paulo, disponível em: <http://www.nalco.com/documents/Brochures/B-34.pdf> acesso em: 26/04/2013.

NÉMETHY, G.; SCHERAGA, H. A. *Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. I. A model for the thermodynamic properties of liquid water*. J.Chem. Phys. vol. 36, p. 3382-3400, 1962.

OGINO, T.; SUZUKI, T.; SAWADA, K. *The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water*. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 51, p. 2757-2767, 1987.

OSUGA, T.; TATSUOKA, H. *Magnetic-field transfer of water molecules*. Journal of applied physics, 2009, 106p.

PANDOLFO, M. *Variable Resonance Descaling Descalcifier Device Connected to a Forced Sequential Rephasing Transformer*. United States Patent US 6506299B1, 14/01/2003.

PARSONS, S. A.; WANG, B. L.; JUDD, S. J.; STEPHENSON, T. *Magnetic treatment of calcium carbonate scale-effect of pH control*. WaterResearch, vol. 31 (2), p. 339–342, 1997.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. *Chemical Engineers Handbook*. 7th edition, McGraw-Hill, New York, 1999, p. 2-91.

POPLE, J. A. *Molecular association in liquids. II. A theory of the structure of water*. Proc. R. Soc. London, vol. 205, No. 108, p. 163-178, Feb. 7, 1951.

PLUMMER, L. N.; BUSENBERG E. *The solubilities of calcite, aragonite and vaterita in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O*. Geochemica et Cosmochimica Acta, Vol. 46, p. 1011-1040, 1982.

QUAN Z., CHEN Y., MA C. *Experimental Study of fouling on Heat Transfer Surface During Forced Convective Heat Transfer*, Chinese Journal of Chemical Engineering, p. 535 – 540, 2008.

ROBERT W. F.; ALAN T. M. *Introdução à Mecânica dos Fluidos*, 4ª edição, LTC, 1995, 279p.

RODGERS, C., T. Magnetic field effects in chemical systems, *Pure&Appl. Chem*, Vol. 81, No. 1, p. 19-43, 2009.

SAWADA, K. *The mechanisms of crystallization and transformation of calcium carbonates*. *Pure&Appl. Chem*, Vol. 69, No. 5, p. 921-928, 1997.

SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) disponível em: <http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=47> acesso em: 07/11/2012.

SILVA, J. A. *Análise do Dispositivo de Tratamento de Água por Pulso Elétrico: Relatório Técnico*. São Paulo, 2013.

SÖHNEL, O. Precipitation of calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth*, vol. 60, no. 2, pp. 239-250, 1982

SONICAL. *Catalogo Prodotti Sonical*. Italy, 2012 23p.

Tijing, L. D., Kim, H. Y., Lee, D. H., Kim, C. S., Cho, Y. I., *Mitigation of Calcium Carbonate fouling Using RF Electric Fields*. *Proceedings of International Conference on Heat Exchanger fouling and Cleaning*, Schladming, Austria, June, 2009.

TOLEDO, E. J. L., RAMALHO, T. C., MAGRIOTIS, Z. M., *Influence of magnetic field on physical-chemical properties of the liquid water: insights from experimental and theoretical models*. *J. Mol. Struct*, vol. 888, p. 409-425, 2008.

UNESCO (United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization), disponível em: <http://unesdoc.unesco.org/images/0021/002171/217175E.pdf>. Acesso em: 07/11/2012.

WANG, Y.; BABCHIN, A. J.; CHERNYI, L. T.; CHOW, R. S.; SAWATZKY, R. P. *Rapid Onset of Calcium Carbonate Crystallization Under the Influence of a Magnetic Field*, *Wat. Res.* [S.l.: s.n], Vol. 31, No. 2, p. 346-350, 1997.

WATKINSON, A. P. *Process Heat Transfer: Some Practical Problems*. *Can. J. Chem. Eng.*, vol 58, pp 553-559, 1980.

WHEINHOLD, F. *Classical and Geometrical Theory of Chemical and phase Thermodynamics*, Wiley Publication, [S.l.: s.n], 2009.

WIECHERS, H. N. S.; STURROCK P.; MARAIS G. R. *Calcium Carbonate Crystallization Kinetics*. *Water Research*. Pergamon Press, vol. 9, p. 835-845, 1975.

ZHOU, K.X.; LU, G. W.; ZHOU, Q. C.; SONG, J. H.; JIANG, S. T.; XIA, H. R. *Monte Carlo simulation of liquid water in a magnetic field*. *J. Appl. Phys*, vol. 88 (4): p. 1802-1805, 2000.